

7. Hume, W.F. Geology of Egypt. I-III. – Cairo, 1964.
8. Rushdi, S. The Geology of Egypt. – Balkema, Rotterdam, 1989.
9. Portland cement and slag Portland cement. Specifications. 10178-76 1987.
10. Cement- sulphates. Specifications. 22266-76 1987.

INVESTIGATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS INFLUENCE ON THE CATALYTIC DEWAXING PROCESS USING DEVELOPED MATHEMATICAL MODEL

G.Y. Silko, N.S. Belinskaya, S.V. Kiseleva

Scientific advisor professor E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

The problem of efficiency upgrading of the operating installation is defined by determination of technological conditions in many instances. Catalytic dewaxing process finds the increasing application in domestic enterprises. There are different technologies of this process implementation. For instance, technological scheme in independent mode operating, hydrofining process along with dewaxing in single-unit, series-connected reactors of dewaxing and hydrofining in the different sequences with using different catalyst combination mixtures and other [2].

Solving the problem of technological parameters optimization is possible by the development a computer modelling system of diesel fuel production which will be focused on physical and chemical mechanisms of the hydrodewaxing process reactions.

The mathematical model of diesel fuel hydrodewaxing process was developed during the research. For the estimation thermodynamic properties of hydrocarbons, participated in the chemical transformations, quantum-chemical methods, realized in program Gaussian, were used. The method of calculation is DFT – Density Functional Theory, theoretical approximation is model B3LYP, basis 3-21G. As a result of the thermodynamic analysis, hydrocarbons conversion scheme was developed. At the base of conversion scheme the kinetic model of the dewaxing process was made [1].

Using developed computer modelling system the technological parameters influence on the main reactions of hydrodewaxing process can be carried out.

Therefore the aim of present work is to evaluate of temperature and hydrogenous gas feed influences on the hydrodewaxing process reactions using developed computer modelling system.

Technological scheme of this process includes three series-connected reactors, the first and the second reactors are intended for hydrofining and the third reactor is intended for hydrodewaxing of diesel fuel. In the first and second reactor NiO – MoO₃ catalyst is used. In the third reactor – CoO-MoO₃ catalyst is used. Raw materials of dewaxing process is: visbreaking gasoline, middle distillates, atmospheric gas oil. Also hydrogenous gas feeds in the reactors. The result of receiving is diesel fractions, gasoline and petroleum gas production (Fig.1).

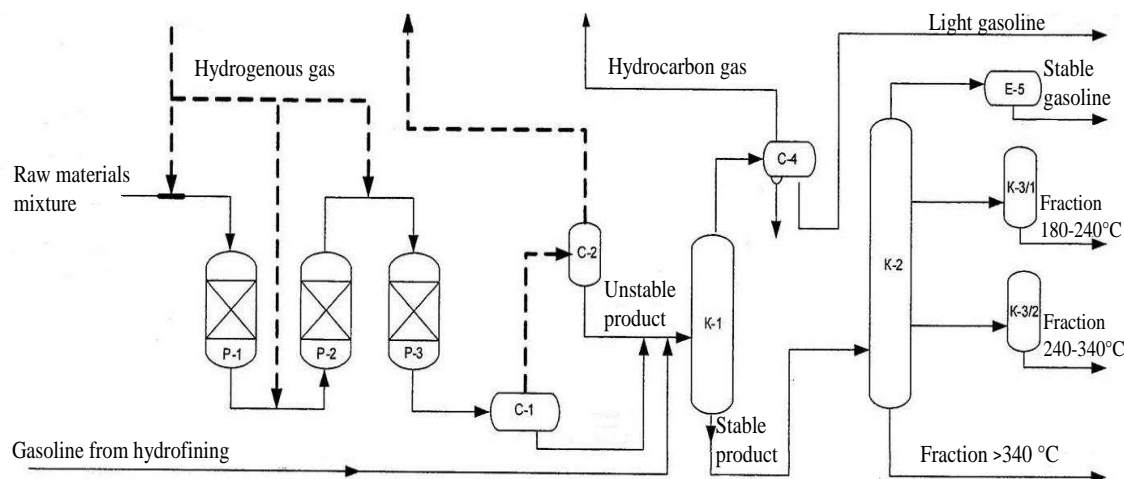


Fig. 1 Technological scheme of catalytic dewaxing process

The process of catalytic hydrodewaxing is based on the two main reactions: hydrocracking of high molecular weight linear paraffins C₁₀–C₂₇ and isomerization of normal paraffins in order to improve products low temperature properties. Also, hydrogenation of aromatic, polyaromatic, olefinic hydrocarbons and cyclization of i-paraffins occurs in the third reactor [3].

Hydrocracking of normal paraffins occurs with formation of decomposition products such as i-paraffins and n-paraffins lower molecular weight. And as higher molecular weight of the n-paraffins, then deeper are their conversion.

Isomerization of n-paraffins occurs with the formation of paraffins, naphthenes through an intermediate stage of dehydrogenation of n-paraffins with the formation of olefins in the reactor.

Hydrogenous gas has a decisive importance in the hydroisomerization process. With a deficit of hydrogenous gas not all of the formed olefins are hydrogenated with the formation of naphthenes and paraffins that lead to the formation of olefins, increasing of side reactions and lowering of isomers yield. The olefins content in the isomerization relatively to the hydrotreated feed increases by 40%. An excess amount of hydrogenous gas leads to the isomerization rate reduction due to suppression of the dehydrogenation reaction of n-paraffins at the stage of olefins formation.

Using the developed model the effect of hydrogen gas flow rate on the yield of high-paraffins and iso-paraffins in the product mixture was investigated.

Dependence of n-paraffin contents from the hydrogenous gas flow rate are presented on Figures 2, 3.

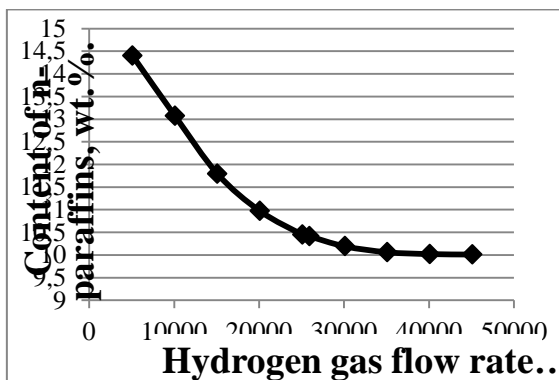


Fig. 2 Influence of hydrogen gas flow rate on the yield of high-paraffins $C_{10}-C_{27}$

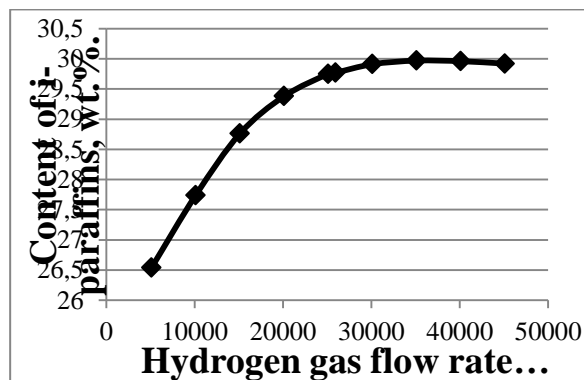


Fig. 3 Influence of hydrogen gas flow rate on the yield of i-paraffins

Increased hydrogen gas flow on 30 000 m³/h is leading to decrease of high n-paraffins content by 4.3% wt. It indicates an increase the conversion during the hydrocracking reaction, and content of i-paraffin is increasing by 3.5% wt. This is accomplished by increasing the contact time as a result, the isomerization reaction on bifunctional catalyst mechanism typically more complete. Also increase of the volume of circulating hydrogen allows to decrease coke formation on the catalyst. And so the processes of hydrofining and hydrodewaxing are carried out at excess of hydrogen quantity.

Estimation of the influence of the process temperature on the yield of high-paraffins and i-paraffins in the product mixture was made (Fig. 4, 5). Selection of optimal temperature depends on quality of raw materials, requirements to the quality of products, the type of catalyst, extent of its activity and lies in the range of 340 – 405 °C for hydrodewaxing.

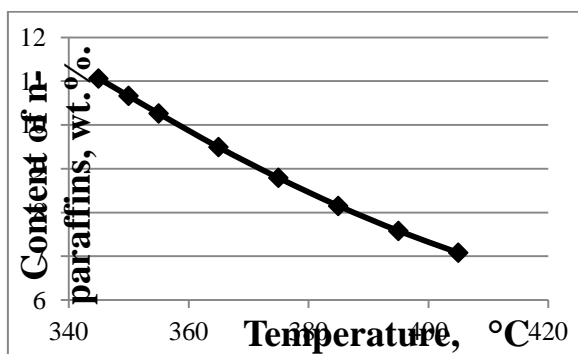


Fig. 4 Influence of temperature on the yield of high-paraffins $C_{10}-C_{27}$

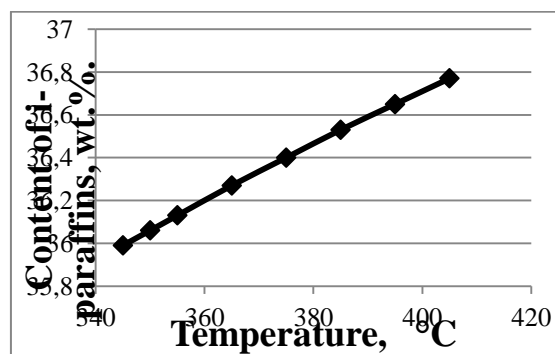


Fig. 5 Influence of temperature on the yield of i-paraffins

With increasing temperature at 30 °C content of n-paraffins $C_{10} - C_{27}$ is reducing by 2.8 % wt. and amount of iso-paraffins is increasing by 0.4 % wt. It connected with increase the specific reaction rate of hydrocracking and isomerization of n-paraffins. Content of n-paraffins $C_{10} - C_{27}$ in the product mixture decreases, which promotes improve the low-temperature properties of diesel fuels.

Temperature change of process does not significantly influence on the hydrogenation reaction of aromatic, polyaromatic, olefin and cyclization of iso-paraffins hydrocarbons to naphthenes relative to hydrocracking and isomerization reactions.

The mathematical model of hydrodewaxing process of diesel fuels can be used for prediction of product mixture composition and allows to recommend the optimal technological conditions with the object of resource efficiency increase. Thus, increased hydrogen gas flow and temperature of hydrodewaxing process has a positive effect to group composition of product mixture, content of n-paraffins decreases and content of i-paraffins rises. Therefore

reducing the pour point of diesel fuel in the process hydrodewaxing on Ni-containing catalyst occurs by conversion of n-paraffins in two ways: selective hydrocracking and isomerization.

References

1. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Silko G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. The development of formalized scheme for hydrocarbons transformation and kinetic model of diesel fuels of hydrodewaxing // *Izvestiya TPU*. – Tomsk, 2013, – Vol. 322. – № 3. – pp. 129-133.
2. Rakoczy, R. A. Consider catalytic dewaxing as a tool to improve diesel cold-flow properties // *Hydrocarbon processing*. [Electronic resource]. – URL: <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3224384/Consider-catalytic-dewaxing-as-a-tool-to-improve-diesel-cold-flow-properties.html>. (date of access 28.02.2014 г.)
3. Saliyov A.I. Catalytic hydrodewaxing of diesel fuel and petrol on ceolite catalyst: Dissertation on scientific degree competition candidate of technical sciences. – Ufa, 2002. – 124 p.

UMSETZUNG DER DESTILLIERTEN BENZINFRAKTIONEN IN HOCHOKTANBENZIN AUF DER BASIS DER ZEOLITHHALTIGEN KATALYSATOREN

A.I. Tatarkina

Wissenschaftliche Betreuer Professor W. Jerofejew, Dozentin T. Wolgina, Dozentin L.S. Ratner
Nationale polytechnische Forschungsuniversität, Tomsk, Russland

Benzin ist eine der wichtigsten Arten von Motorkraftstoffen der modernen Technik. Derzeit ist die Herstellung von Benzin eine der wichtigsten in der petrochemischen Industrie und ist in hohem Maße für Entwicklung dieser Branche bestimmend.

Die moderne Erdölaufbereitung und Petrolchemie sind ohne den Einsatz von Katalysatoren und Adsorbenten auf der Basis der Zeolithen kaum vorstellbar.

Die ständige Verschärfung der Umweltstandards für den Gehalt der aromatischen Kohlenwasserstoffen in bleifreien Benzintypen («Euro-3,4,5») lässt die Benzinhersteller unentwegt die Produktion vervollkommen. Die technologischen Prozesse, die die Motorbenzinkomponenten mit hoher Arenenkonzentration herstellen, werden durch die Technologien ersetzt, die oktanreiche Produkte nichtaromatischen Typs oder mit reduziertem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen herstellen lassen.

Die Entwicklung der Produktion von Benzin ist mit dem Wunsch verbunden, die grundlegende Nutzungseigenschaft von Treibstoff zu verbessern – Klopfestigkeit, die durch Oktanzahl bewertet wird. Ebenso in Zusammenhang mit der Verschärfung der ökologischen Anforderungen, die an Benzintypen derzeit gestellt werden, ist der Übergang zur Herstellung von Automobilbenzin aktuell, der den Standards «Euro 4, 5» entspricht.

2008 wurden durch die Verordnung der Regierung der Russischen Föderation Technische Regeln „Über die Anforderungen an Motor- und Flugzeugbenzin, an Diesel- und Schiffstreibstoff, an Düsenbrennstoff und Masutheizöl“ genehmigt. Diese Regeln bestätigten die Pflichtenanforderungen an die ökologische Sicherheit verschiedener Treibstofftypen.

Der industrielle Hauptprozess der Herstellung von oktanreichen Benzintypen aus destillierten Benzin ist der Reforming und seine Varianten. Der Prozess erfolgt bei 450-500 °C im wasserstoffhaltigen Gas. Die Katalysatoren des Reformings sind sehr empfindlich zu schwefel- und stickstoffhaltigen Rohstoffverbindungen, deshalb ist es notwendig eine Wasserstoffvorbehandlung von Rohstoffen durchzuführen. Die produzierten Benzinfraktionen enthalten 50-70 % von aromatischen Kohlenwasserstoffen und viel Benzol (7-15 %), was wesentlich zulässige Maximalwerte übertrifft.

Für die Realisierung der Herstellungsprozessen von oktanreichen Benzin mit einem niedrigen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist am besten der Prozess «Zeoforming» geeignet. Die vielversprechendsten für den Prozess der Herstellung des oktanreichen Treibstoffes für Verbrennungsmotoren aus den destillierten Benzinfraktionen des Gas-Kondensats ist die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren auf der Basis von kieselensäurehaltigen Zeolithen Typ ZSM, die dank ihrer einzigartigen mikroporösen Struktur und der siebmolekularen Eigenschaften die hohe Aktivität und Selektivität in den Reaktionen der Dehydrierung, Cracking, Isomerisierung, Oligomerisation und Dehydrozyklisierung verschiedener Kohlenwasserstoffen zeigen.

Zeolithe heißen kristallwasserhaltige Aluminiumsilikate, in deren Kristallen bei der Entwässerung ein regelmäßiges Kanal- und Hohlräumssystem mit dem Durchmesser von 0,3 - 1,0 nm befreit wird. Zurzeit sind die Pentassilzeolithe, Zeolithe des Typs ZSM mit extrem hohem Gehalt von Kieselsäure im Kristallgitter, von größtem Interesse, da sie die meist perspektivischen Katalysatoren im Prozess der Umwandlung der niederen Paraffine in Kohlenwasserstoffe mit größerer Molekülmasse sind.

Aus der ganzen Reihe von Zeolithen des Typs ZSM sind meist detailliert die Zeolithe ZSM der Marke 5 untersucht, die besondere katalytische Eigenschaften bewiesen haben.

Dank der Verwendung verschiedener zeolithhaltigen Katalysatoren gibt es keine Notwendigkeit, eine Wasserstoffvorbehandlung von Rohstoffen durchzuführen. Der Umwandlungsprozess des destillierten Benzins auf Zeolith-Katalysatoren unterscheidet sich vom klassischen Reforming dadurch, dass es oktanreiche Benzinmarken „Euro 4 und 5“ mit niedrigem Gehalt des Benzols (nicht mehr als 1-2 %), herstellen lässt. Die Gesamtzahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht mehr als 25-30 % und des Schwefels etwa 0,05-0,10 Mass %.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Umwandlungsprozesses der destillierten Benzinfraktionen des Gas-Kondensats im Vorkommen Myldginsk des Gebietes Tomsk in Hochoktan-Komponenten (HOK) der Kraftstoffe auf der Basis der zeolithhaltigen Katalysatoren.