Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Богданов Илья Александрович

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СЫРЬЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

1.4.12 Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, доцент
Короткова Елена Ивановна

Томск – 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 13
1.1 Дизельное топливо: состав, свойства, марки, компоненты входящие в состав топлива 13
1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива 18
1.3 Цеолитный катализ 20
1.4 Обзор способов и технологий получения низкозастывающих дизельных топлив 26
1.4.1 Использование депрессорных присадок и облегчение фракционного состава дизельного топлива 27
1.4.2 Каталитическая переработка с целью улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив 30
1.4.3 Способы получения Арктического дизельного топлива 33
1.5 Обзор автономных малотоннажных технологий получения топлив 35
1.6 Обзор технологий получения моторных топлив на цеолитах 37
1.7 Постановка задачи исследования 40
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 41
2.1 Объект исследования 41
2.2 Смеси прямогонных дизельных фракций с депрессорными присадками 41
2.2.1 Методика выделения узких дизельных фракций 42
2.2.2 Приготовление смесей прямогонных дизельных фракций с узкими фракциями и депрессорной присадкой 42
2.3 Методика переработки на цеолитном катализаторе 43
2.4 Методика экспериментального определения состава и свойств сырья и продуктов 46

2.4.1 Методика определения плотности и вязкости 46

2.4.2 Методика определения содержания серы 47

2.4.3 Методика определения фракционного состава и разделения на фракции 48

2.4.4 Методика определения группового углеводородного состава 49

2.4.5 Методика определения структурно-группового углеводородного состава 51

2.4.6 Методика определения индивидуального углеводородного состава фракций с температурами кипения до 200 °С 52

2.4.6.1 Методика определения содержания нормальных парафинов в узких дизельных фракциях 52

2.4.7 Методика определения молекулярной массы 53

2.4.8 Методики определения низкотемпературных свойств 53

2.4.9 Методика расчета цетанового индекса дизельных фракций 55

3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЯМОГОННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРОССОРНЫХ ПРИСАДОК 56

3.1 Результаты определения характеристик образцов прямогонных дизельных фракций 56

3.2 Результаты определения состава образцов прямогонных дизельных фракций 58

3.3 Результаты определения низкотемпературных свойств смесей образцов прямогонных дизельных фракций с депрессорными присадками 60

3.4 Анализ влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства прямогонных дизельных фракций 62

3.5 Анализ влияния состава прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок 64

4. ВЛИЯНИЕ УЗКИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК 68
4.1 Анализ состава и характеристик исходного образца прямогонной дизельной фракции 68
4.2 Результаты определения низкотемпературных свойств узких дизельных фракций 68
4.3 Результаты определения содержания нормальных парафинов в узких дизельных фракциях 69
4.4 Исследование влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства образца прямогонной дизельной фракции и узких дизельных фракций 70
4.5 Результаты определения низкотемпературных свойств смесей исходного образца прямогонной дизельной фракции с узкими дизельными фракциями и депрессорной присадкой 72
4.6 Исследование влияния добавления легкой дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки 73
4.7 Исследование влияния добавления средней дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки 74
4.8 Исследование влияния добавления тяжелой дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки 75
5 ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ПЕРЕРАБОТКОЙ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 78
5.1 Состав и свойства сырьевых прямогонных дизельных фракций 78
5.2 Переработка прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе в условиях варьирования состава сырья и технологических параметров 80
5.2.1 Переработка на цеолите в условиях варьирования состава сырья 80

5.2.2 Переработка на цеолите в условиях варьирования технологических параметров 86
5.2.2.1 Анализ влияния температуры процесса 88
5.2.2.2 Анализ влияния давления процесса 92
5.2.2.3 Анализ влияния объемной скорости подачи сырья 94
5.2.3 Формализованная схема превращений 97
5.3 Получение топливных компонентов из продуктов переработки прямогонной дизельной фракции на цеолите 98
5.3.1 Разделение продукта переработки на цеолите на топливные фракции ... 98
ВЫВОДЫ 103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 106

ВВЕДЕНИЕ

Спрос на дизельное топливо в Российской Федерации с каждым годом стабильно растёт, причем наибольший спрос приходится именно на зимнюю и арктическую марки топлива, что связано с климатическими особенностями нашей страны. В случае северных и Арктических территорий, в связи с их транспортной труднодоступностью принципиально важна возможность производства топлива по месту, на малотоннажных, автономных установках, т.к. доставка в отдаленные районы кратно увеличивает стоимость топлива. Использование прямогонных дизельных фракций, получаемых на многих месторождениях разделением добываемой нефти, без улучшения эксплуатационных характеристик не представляется возможным.

Анализ литературных источников с целью поиска решений, обозначенных препятствий для использования прямогонных дизельных фракций в качестве моторного или энергетического топлива показывает, что наибольшее распространение для улучшения низкотемпературных свойств нашли следующие методы: использование депрессорных присадок и вторичная переработка в процессе каталитической депарафинизации.

Использование депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств получило наибольшее распространение. Данный метод является наиболее экономически целесообразным. Основным недостатком данного метода является то, что состав дизельного топлива существенно влияет на эффективность действия депрессорных присадок и в некоторых случаях может сделать присадку абсолютно неэффективной.

Рассматривая каталитическую депарафинизацию, не смотря на высокую эффективность процесса, присутствует и ряд недостатков – в процессе используется дорогостоящий катализатор на основе благородных металлов, крайне чувствительный к каталитическим ядам, в связи с чем, сырье депарафинизации должно быть в обязательном порядке гидроочищенно. Таким образом, реализация процесса депарафинизации требует значительных

капитальных и операционных затрат. Строительство автономных, малотоннажных установок депарафинизации, что крайне важно для проектов в Арктике, невозможно.

В тоже время в области катализа все большую популярность приобретают цеолитные катализаторы, не содержащие благородные металлы, позволяющие эффективно перерабатывать различное сырье, характеризующиеся невысокой стоимостью и стойкостью к действию каталитических ядов, что позволяет проводить процессы без предварительной гидроочистки сырья и подачи водородсодержащего газа.

В связи со всем вышесказанным, перспективным является разработка и исследование процессов, позволяющих получать низкозастывающее топливо на малотоннажных, автономных установках из прямогонных фракций смешением с присадками или каталитической переработкой на цеолитах.

Целю диссертационной работы является выявление закономерностей влияния технологических параметров и состава сырья на состав и свойства продуктов в процессах получения низкозастывающих дизельных топлив.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Определить и проанализировать физико-химические свойства, эксплуатационные характеристики и состав прямогонных дизельных фракций, полученных из различных нефтей, добываемых на территории Российской Федерации.

2. Выявить закономерности влияния фракционного и группового состава прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок.

3. Выявить закономерности влияния состава прямогонных дизельных фракций и технологических параметров процесса переработки на цеолитном катализаторе на выход, состав и свойства продуктов. Разработать формализованную схему превращений веществ, входящих в состав прямогонных

дизельных фракций в условиях безводородной переработки на цеолитном катализаторе.

4. Установить оптимальные технологические параметры реализации процесса переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе.

5. Определить выход, состав и свойства топливных фракций, получаемых разделением продуктов переработки на цеолитном катализаторе. Выработать рекомендации по использованию полученных фракций для получения компонентов моторных топлив.

Объектом исследования в работе являются процессы получения низкозастывающих дизельных топлив из прямогонных дизельных фракций переработкой на цеолитных катализаторах и смешением с депрессорными присадками.

Предметом исследования являются состав и свойства прямогонных дизельных фракций и полученных продуктов переработки на цеолитном катализаторе; свойства смесей прямогонных дизельных фракций с депрессорными присадками; направления превращений веществ, входящих в состав прямогонных дизельных фракций при их переработке на цеолитном катализаторе.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности влияния состава прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок в отношении низкотемпературных свойств. Установлено, что влияние депрессорных присадок на температуру застывания повышается с увеличением содержания в составе дизельной фракции парафинов, снижением содержания ароматических углеводородов и повышением среднего числа ароматических колец в молекуле. Показано, что влияние депрессорных присадок на предельную температуру фильтруемости повышается со снижением содержания парафинов в составе дизельной фракции.

2. Показано, что эффект, оказываемый депрессорной присадкой, в значительной степени зависит от фракционного состава топлива. Установлено,

что добавление тяжелых дизельных фракций в небольших концентрациях повышает влияние депрессорной присадки на температуру застывания. Также, показано, что добавление легких дизельных фракций снижает влияние депрессорной присадки на предельную температуру фильтруемости.

3. Установлено, что превращения, протекающие на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, марки КН-30 при переработке прямогонных дизельных фракций различного состава, а именно реакции изомеризации, крекинга парафинов и нафтенов, с последующим перераспределением водорода в олефинах, а также реакции диенового синтеза позволяют получить низкозастывающее дизельное топливо (ПТФ -70 °С).

4. Установлено, что увеличение температуры процесса переработки прямогонных дизельных фракций на цеолите приводит к утяжелению фракционного состава продуктов, а также ухудшению низкотемпературных и физико-химических свойств получаемых продуктов. Увеличение давления процесса приводит к снижению выхода жидких продуктов и одновременному снижению начала кипения, а также увеличению конца кипения, улучшению физико-химических свойств получаемых продуктов. Установлено, что увеличение объемной скорости подачи сырья приводит к увеличению выхода жидких продуктов, облегчению фракционного состава, улучшению физико-химических свойств получаемых продуктов.

Практическая значимость работы

1. Установлено, что для выбора наиболее эффективной депрессорной присадки необходимо учитывать содержание различных групп углеводородов, а также узких фракций в составе дизельного топлива.

2. Установлено, что одновременное вовлечение легких фракций и депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств дизельных фракций имеет негативный эффект и является нецелесообразным. Вместе с тем показана возможность повышения эффективности действия депрессорных присадок в отношении температуры застывания дизельной фракции путем добавления к топливу небольших количеств тяжелых парафинов.

3. Показано, что переработка прямогонных дизельных фракций различного состава на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, марки КН-30 позволяет получать компоненты низкозастывающих дизельных топлив, по низкотемпературным свойствам соответствующих арктической марке дизельного топлива. Оптимальными технологическими параметрами реализации процесса являются температура 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 3 ч-1.

4. Показано, что полученные продукты переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе могут быть разделены на топливные фракции и использованы для получения компонентов бензинов, керосинов и дизельных топлив.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния группового углеводородного и фракционного составов прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок.

2. Закономерности влияния состава перерабатываемого сырья и технологических параметров процесса переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 на состав, свойства и выход получаемых продуктов. Формализованная схема превращений углеводородов, входящих в состав прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе.

3. Установленные оптимальные технологические параметры реализации процесса переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе типа ZSM-5. Рекомендации по получению компонентов различных моторных топлив из продуктов переработки дизельных фракций на цеолитном катализаторе.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена систематическим характером исследований, большим массивом полученных экспериментальных данных их согласованностью и

воспроизводимостью, применением комплекса аттестованных методов исследований, а также современного оборудования.

Апробация работы. Основные положения диссертационного исследования обсуждены на международных и всероссийских научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых научных журналах. Результаты работы представлены и обсуждены на научно-практических конференциях Всероссийского и Международного уровней: Школе молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», г. Томск, ТГУ,9-10 сентября 2021 г.; Школе молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», г. Красноярск, СФУ, 29 сентября-2 октября 2021 г.; Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р.З. Магарила, г. Тюмень, ТИУ, 25-27 ноября 2021 г.; IV Scientific-Technological Symposium, г. Новосибирск, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 26-30 апреля 2021 г.; XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, ТПУ, 16-19 мая 2022 г.

Личный вклад состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований, проведении лабораторных испытаний в том числе при смешении с депрессорными присадками и переработке прямогонных дизельных фракций в условиях варьирования углеводородного состава перерабатываемого сырья и технологических параметров, обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Богдановым И.А. или при его непосредственном участии.

Публикации

Основное содержание диссертации изложено в 50 печатных работах, в том числе 10 статьях в журналах, рекомендованных перечнем ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 8 статьях в зарубежных изданиях, индексируемых международными базами Scopus, Web of Science, в том числе в 4 статьях 1 и 2 квартилей. Кроме того, опубликованы материалы и тезисы 32 докладов на международных и российских конференциях.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ 20-38-90156 Аспиранты по теме «Исследование закономерностей влияния технологических параметров и состава сырья в процессах получения низкозастывающих дизельных топлив переработкой на цеолитах и смешением с депрессорными присадками», гранта РФФИ19-48-703025 по теме «Исследование взаимодействия функциональных групп низкотемпературных присадок и компонентов дизельной фракции для создания арктических дизельных топлив на базе углеводородного сырья Томской области», а также гранта РНФ 21-73-00095 по теме «Разработка методики малотоннажного производства бензинов и низкозастывающих дизельных топлив переработкой углеводородного сырья на цеолитном катализаторе».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков, 35 таблиц, библиография включает 152 наименования.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Дизельное топливо: состав, свойства, марки, компоненты входящие в состав топлива

Дизельное топливо (ДТ) – это нефтепродукт, используемый в дизельных двигателях внутреннего сгорания. Сырьем для получения дизельного топлива служат прямогонные дизельные фракции (ДФ), которые в свою очередь получают атмосферной перегонкой нефти, а также различные продукты каталитической переработки нефтяных фракций. Состоит дизельное топливо из углеводородов различных групп, при этом большая часть в составе дизельного топлива приходится на парафины нормального и изо-строения, нафтеновые и ароматические углеводороды. Также в состав дизельного топлива в значительно меньших количествах входят различные гетероатомные соединения серы, азота и кислорода.

Парафиновые углеводороды нормального строения характеризуются хорошей самовоспламеняемостью. Главным их недостатком являются плохие низкотемпературные свойства, что приводит к их кристаллизации при понижении температуры. В результате прокачиваемость топлива через трубопроводы и фильтры начинает ухудшатся и, в конечном счете, топливо застывает.

Парафиновые углеводороды изо-строения напротив характеризуются хорошими низкотемпературными свойствами, однако, плохой самовоспламеняемостью.

Ароматические углеводороды характеризуются низкой самовоспламеняемостью и хорошими низкотемпературными свойствами. Кроме того, они способствуют повышенному нагарообразованию в камере сгорания и увеличению эмиссии полициклических ароматических углеводородов. Поэтому ароматические углеводороды являются нежелательными компонентами дизельных топлив.

Нафтеновые углеводороды по самовоспламеняемости занимают промежуточное значение между парафинами нормального строения и

ароматическими углеводородами. В тоже время они отличаются хорошими термической и окислительной стабильностью, а также низкотемпературными свойствами.

К наиболее важным физико-химическим свойствам и эксплуатационным характеристикам дизельного топлива относятся: низкотемпературные свойства плотность, вязкость, фракционный состав, воспламеняемость и испаряемость.

Характеристикой воспламеняемости дизельного топлива, которая определяет период задержки горения рабочей смеси (промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала его горения) является цетановое число (ЦЧ). Чем выше ЦЧ, тем меньше задержка и тем более спокойно и плавно горит топливная смесь. Численно ЦЧ равно объёмной доле цетана ($C_{16}H_{34}$, гексадекана), ЦЧ которого принимается за 100, в смеси с α-метилнафталином (ЦЧ которого, в свою очередь, равно 0), когда эта смесь имеет тот же период задержки воспламенения, что и испытуемое топливо в тех же условиях.

Количество массы топлива в килограммах, которое помещается в одном кубическом метре, характеризует плотность. Плотность топлива величина не постоянная и зависит от его температуры.

Способность топлива оказывать сопротивление перемещению его частиц под действием внешних сил характеризуется вязкостью. Вязкость – один из основных показателей топлива, определяющий качество его распыления в камере сгорания.

Еще одной характеристикой особенно важной при хранении топлива является температура вспышки**.** Температура вспышки является наименьшей температурой, при которой пары летучего вещества над поверхностью способны вспыхивать в воздухе под воздействием источника зажигания.

Низкотемпературные свойства дизельного топлива включают в себя температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и температуру застывания.

Температурой помутнения (*Tп*) является максимальная температура, при которой в топливе появляется фазовая неоднородность, т.е. топливо начинает

мутнеть вследствие выделения микроскопических капелек воды, микрокристаллов льда или углеводородов.

Предельной температурой фильтруемости (*ПТФ*) называют температуру, при которой топливо после охлаждения в стандартных условиях перестает проходить через фильтр или продолжительность фильтрации 20 см^3 топлива превышает 60 секунд.

Температурой, при которой топливо в стандартных условиях теряет подвижность (в наклоненной под углом 45° пробирке уровень топлива остается неподвижным в течение 1 мин) является температура застывания (*Тз*).

Эксплуатационные характеристики, такие как, испаряемость, способность к смесеобразованию в двигателе, образование нагара и отложений при сгорании характеризует фракционный состав топлива. Сам фракционный состав характеризуется, либо температурой выкипания определенных объемов фракций, либо долей отгона фракции до заданной температуры.

В Российской Федерации дизельное топливо выпускается согласно различным стандартам в зависимости от того где будет использоваться топливо и будет ли поставляться на экспорт. Наиболее общими стандартами, регламентирующими выпуск дизельного топлива, являются: Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [1] и ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [2]. Согласно [2], дизельное топливо подразделяют на несколько марок, к которым относятся летнее (Л), межсезонное (Е), зимнее (З) и арктическое (А). За основу классификации в данном стандарте взяты разные температуры окружающего воздуха, при которых возможна эксплуатация топлива и соответственно разные требования, предъявляемые к ПТФ топлива.

Для марки Л рекомендуемая температура окружающего воздуха при эксплуатации составляет -5 °С и выше, для марки Е – -15 °С и выше; для марки З – -35 °С и выше; марку А рекомендуется применять при температуре -45 °С и выше.

Полные требования, предъявляемые к дизельным топливам согласно [1] и [2], приведены в Таблицах 1.1 и 1.2 соответственно.

Таблица 1.1 – Марки дизельного топлива и требования, предъявляемые к ним, согласно [2]

Наименование показателя	Значение для марки				Метод испытания
	Л	Е	З	А	
1. Цетановое число, не менее	45				ГОСТ 32508, ГОСТ 3122
2. Фракционный состав:					ГОСТ ISO 3405, ГОСТ 2177 (метод А)
50 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	280			255	
95 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	360				
3. Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	3,0-6,0		1,8-5,0	1,5-4,0	ГОСТ 33
4. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С не ниже:					ГОСТ ISO 2719, ГОСТ 6356
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62		40	35	
для дизелей общего назначения	40		30		
5. Массовая доля серы, мг/кг, не более	2000				ГОСТ 32139, ГОСТ 19121
	500				ГОСТ ISO 20846
6. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01				ГОСТ 17323
7. Массовая доля сероводорода	Отсутствие				ГОСТ 17323
8. Испытание на медной пластинке	Выдерживает. Класс 1				ГОСТ 6321, ГОСТ ISO 2160, ГОСТ 32329
9. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие				ГОСТ 6307
10. Кислотность, мг КОН на 100 см топлива, не более	5				ГОСТ 5985
11. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	6				ГОСТ 2070
12. Зольность, %, не более	0,01				ГОСТ 1461
13. Коксуемость, 10 %-ного остатка, не более	0,2				ГОСТ 32392, ГОСТ 19932
14. Общее загрязнение, мг/кг, не более	24				EN 12662:2008
15. Содержание воды, мг/кг, не белее	200				EN ISO 12937:2000
16. Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	863,4		843,4	833,5	ГОСТ Р 51069-97, ГОСТ Р ИСО 3675-2007, EN ISO 12185:1996, ASTM D 1298-12, ASTMD 4052-11
17. ПТФ, °С, не выше	-5	-15	-25	–	ГОСТ 22254, ГОСТ EN 116
	–	–	-35	-45	

Таблица 1.2 – Марки дизельного топлива и требования, предъявляемые к ним, согласно [1]

Характеристика	Нормы в отношении экологического класса			
	К2	К3	К4	К5
1. Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	350	50	10
2. Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:				
для летнего и межсезонного дизельного топлива	40		55	
для зимнего и арктического дизельного топлива	30			
3. Фракционный состав – 95 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	360			
4. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	–	11		8
5. ЦЧ для летнего дизельного топлива, не менее	45	51		
6. ЦЧ для зимнего и арктического дизельного топлива, не менее	не определяется	47		
7. Смазывающая способность, мкм, не более	не определяется	460		
8. ПТФ, °С, не выше:				
дизельного топлива летнего	не определяется			
дизельного топлива зимнего	-20			
дизельного топлива арктического	-38			
дизельного топлива межсезонного	-15			

Производство дизельного топлива в Российской Федерации имеет важный экономический аспект, поскольку данный нефтепродукт является самым массовым экспортируемым топливом. Согласно данным Министерства Энергетики Российской Федерации [3] объемы производства дизельного топлива ежегодно увеличиваются и составляют порядка 75-80 тыс. тонн в год (Рисунок 1.1).

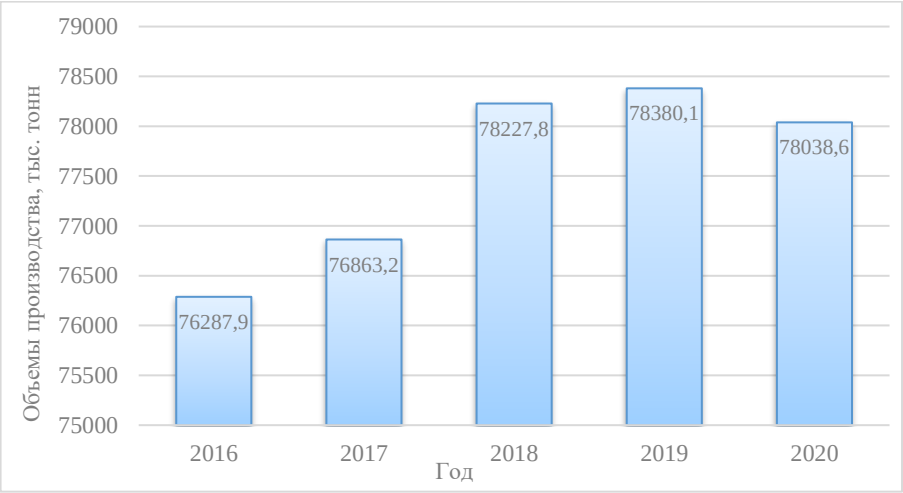

Рисунок 1.1 – Объемы производства дизельного топлива в Российской Федерации за период 2016-2020 гг., тыс. тонн

При этом доля производства дизельных топлив зимних и арктических марок в Российской Федерации составляет не более 17 % от общего объема производства дизельного топлива, потребность же в данных марках составляет не менее 30 % [4].

Значительная часть территорий Российской Федерации представляет собой отдаленные территории и находится в областях достаточно сурового климата, поэтому выпуск именно низкозастывающих марок дизельного топлива является важной задачей нефтяной промышленности. Стоит отметить важность производства низкозастывающего дизельного топлива не только для Российской Федерации, но и для всех стран с холодным климатом: США, Канады, стран Северной Европы, поскольку оно используется не только как топливо для автомобильного, железнодорожного и водного транспорта, но также в качестве топлива в электрогенераторах для выработки электрической энергии и в котлах отопительных систем. Это в том числе очень важно при решении стратегической задачи освоения арктических территорий и Северного морского пути [5-7].

1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива

Существуют различные способы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Все эти способы, так или иначе, можно отнести к одной из следующих групп:

1. Облегчение состава топлива физическими методами;
2. Использование депрессорных присадок;
3. Каталитические способы улучшения низкотемпературных свойств.

К первой группе в свою очередь можно отнести следующие способы облегчения состава топлива:

- снижение температуры конца кипения дизельной фракции (ведет к неполному использованию потенциала нефти по дизельной фракции);

• смешение дизельного топлива с керосиновой фракцией (приводит к снижению ЦЧ, вязкости, температуры вспышки и ухудшению смазывающей способности дизельного топлива);

• удаление н-парафиновых углеводородов методом экстрактивной кристаллизации (периодичный процесс, проблема утилизации низкокачественных парафинов получаемых в качестве побочных продуктов).

Наиболее быстрым способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является использование присадочных композиций, однако и у этого способа есть существенные недостатки. Так, не смотря на эффективность действия многих присадок в отношении температуры застывания и ПТФ, присадки практически не влияют на температуру помутнения топлива, и не решаю проблему его холодного хранения. Еще одной особенностью использования депрессорных присадок является то, что их эффективность существенно зависит от углеводородного состава топлива. Иными словами, присадка эффективная на одном топливе может вовсе не принести эффекта на другом. Для эффективного использования присадок необходим достаточно трудоемкий процесс лабораторного подбора марки присадки и ее концентрации под топливо определенного состава. В случае дизельных топлив состав не регламентирован и зависит от многих факторов, что делает невозможным подбор и создание универсальных присадочных композиций, а лабораторный подбор присадки и ее концентрации возможен, по сути, только под конкретную конечную партию топлива.

Еще одной группой способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив являются методы каталитической переработки, или так называемые процессы каталитической депарафинизации (каталитическая изомеризация и каталитическая гидродепарафинизация).

Сущность процесса каталитической изомеризации заключается в получении изомеров высших н-парафинов. Изомеризация н-парафинов способствует улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив. Для процесса характерны следующие типы реакций [8]: изомеризация парафинов и нафтенов;

трансалкилирование нафтенов; размыкание нафтеновых колец; насыщение бензольных колец и гидрокрекинг.

Процесс же каталитической гидродепарафинизации (селективный легкий гидрокрекинг) направлен на избирательное крекирование длинноцепочечных нормальных и слаборазветвленных парафинов, за счет реакций крекинга, протекающих на бифункциональных платиносодержащих катализаторах, в результате которых образуются более короткие парафины, в том числе изостроения, ароматические и нафтеновые углеводороды, а также небольшое количество углеводородных газов [9-11].

Процесс каталитической гидродепарафинизации обладает рядом достоинств, а также характеризуется достаточно высоким выходом целевого продукта, но использование в процессе дорогостоящих катализаторов, содержащих благородные металлы (палладий, платина), а также проведение процесса в среде водородсодержащего газа (ВСГ) значительно увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты на реализацию и делает данный процесс недоступным мелким производителям вне крупных НПЗ. В свою очередь именно малотоннажные НПЗ наиболее распространены в условиях отдаленных территорий и обеспечивают нефтепродуктами территории с суровыми климатическими условиями.

1.3 Цеолитный катализ

В настоящее время до 90 % продукции выпускаемой химической отраслью, так или иначе, получают с использованием катализаторов. Под катализом понимают многостадийный физико-химический процесс, в ходе которого происходит избирательное изменение механизма, а также скорости химических реакций, возможных термодинамически между катализатором и другими участниками реакций, при этом между ними образуются промежуточные химические соединения.

Особенностью катализа является то, что катализатор в результате промежуточных взаимодействий полностью сохраняет свой состав, а значит, не

расходуется в ходе реакций. Таким образом, катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие протекающих химических реакций.

В нефтеперерабатывающей отрасли наиболее распространён гетерогенный вид катализа, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

К гетерогенным катализаторам предъявляется ряд требований. Так катализаторы должны обладать: высокой каталитической активностью; стабильностью свойств на протяжении всего срока службы; оптимальной формой и размерами, обеспечивающими гидродинамические характеристики реактора; высокой механической прочностью; высокой селективностью в отношении целевых реакций. Кроме того, технология получения катализатора должна быть достаточно простой и экономически выгодной.

Всем этим требованиям в полной мере удовлетворяют цеолиты.

Цеолиты являются уникальным классом соединений, обладающих упорядоченной структурой, которая образует трехмерную систему однородных пор, имеющих молекулярные размеры. Благодаря особенностям строения и геометрии пор эти материалы могут избирательно адсорбировать молекулы с соответствующими размерами, а, следовательно, способны проявлять молекулярно-ситовые свойства [12].

Однако цеолиты до недавнего времени в большей мере применялись в качестве поглотителей (адсорбентов) или в катализе, но только в качестве носителей для нанесения активных веществ. Тенденции катализа же последних лет направлены в сторону использования цеолитов непосредственно в качестве активных компонентов катализаторов.

Цеолитный катализ (процессы, в которых в качестве катализатора используют цеолиты) относится к гетералитическому (кислотно-основному катализу). Такой вид катализа имеет место в реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, полимеризации алкилирования и деалкилирования [13].

Цеолиты в отличие от большинства гетерогенных катализаторов, где активные центры, как правило, расположены на внешних гранях, обладают

развитой пористой структурой, а их внутренняя поверхность определяется системой пор, которая регулярно повторяется в трехмерном пространстве.

В присутствии цеолитов протекают превращения таких классов углеводородов как олефины, алкилароматические соединения, парафины, нафтены, а также их смесей [14].

Для олефиновых углеводородов наиболее характерны следующие типы реакций [14]:

1. Перемещение двойной связи и конфигурационная изомеризация;
2. Скелетная изомеризация;
3. Конденсация с образованием смесей димеров и теломеров;
4. Перераспределение водорода с образованием парафинов и полиненасыщенных продуктов, в том числе ароматических углеводородов;
5. Перераспределение водорода с образованием ароматических углеводородов и водорода;
6. Крекинг с образованием смесей более низкомолекулярных соединений.

Для алкилароматических соединений характерны следующие типы превращений [14]:

1. Структурная изомеризация;
2. Переалкилирование;
3. Деалкилирование.

Для нафтеновых углеводородов характерны следующие типы превращений [14]:

1. Крекинг с образованием олефинов;
2. Деалкилирование (в случае наличия длинной боковой цепи);
3. Изомеризация (в случае наличия длинной боковой цепи).

Парафиновые углеводороды подвергаются в основном реакциям:

1. Скелетной изомеризации;
2. Крекинга.

Также возможны реакции взаимодействия между ароматическими соединениями и олефинами, которые приведут к алкилированию ароматического кольца, и реакции алкилирования олефинами некоторых парафинов.

Большинство этих реакций схожи, с происходящими в присутствии сильных кислот, гомогенными каталитическими реакциями. Как установлено, данные реакции проходят через стадию образования иона карбония. Поэтому реакции, протекающие на цеолитах, обладающих кислотными свойствами, также рассматривают через стадию образования иона карбония.

Наиболее важными типами реакций для улучшения низкотемпературных свойств дизельных фракций являются реакции крекинга, ароматизации и изомеризации.

Химические превращения, протекающие на цеолитных катализаторах, начинаются с первичных реакций крекинга и деалкилирования высокомолекулярных соединений с образованием низкомолекулярных. К таким реакциям относятся крекинг парафиновых углеводородов (а), олефиновых углеводородов (б), нафтенов (в), деалкилирование алкилароматических углеводородов (г). Данные реакции протекают на апротонных центрах алюмосиликатной матрицы цеолитного катализатора либо термически по радикально-цепному механизму [13].

$$\underset{\text{а}}{C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}} \qquad \underset{\text{б}}{C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p}}$$

$$\underset{\text{г}}{ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n} \rightarrow ArC_mH_{2m-1} + C_pH_{2p}}$$

$$\underset{\text{в}}{\text{ц-}C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p}}$$

$$*n = p + m$$

Рисунок 1.2 – Схемы первичных реакций, протекающих на цеолитных катализаторах

Далее на поверхности цеолита протекают вторичные бимолекулярные реакции с участием ионов карбения, которые образуется преимущественно за счет присоединения протона к олефину (стадия инициирования цепи).

$$RCH = CH_2 + HA \rightarrow R\overset{+}{C}HCH_3 + A^-$$

Последующие реакции развития цепи включают следующие стадии: распад С–С связи, Н-перенос (реакции переноса водорода), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию. Обрыв цепи превращений ионов карбения происходит либо отнятием электрона от центров Льюиса, либо возвратом протона к поверхности катализатора.

Именно в реакциях переноса водорода образуются ароматические углеводороды.

Реакции изомеризации протекают, как правило, быстрее чем реакции крекинга, поэтому они часто предшествуют β-распаду, что обуславливает получение изопарафинов при использовании цеолитных катализаторов.

Изомеризация ионов карбония происходит двумя разными путями либо гидридным сдвигом (передача протона), либо скелетной изомеризацией (сдвиг метильной группы) вдоль углеводородной цепи (Рисунок 1.3) [13].

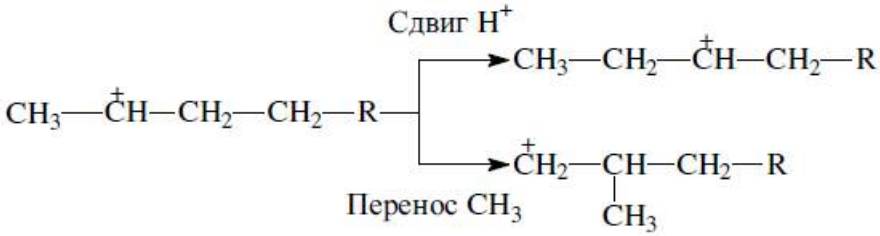

Рисунок 1.3 – Механизм изомеризации ионов карбония

Одним из наиболее подходящих для процессов, реализуемых в нефтеперерабатывающей отрасли, стал цеолит ZSM-5 (здесь (Z) – цеолит фирмы Сокони (S) Мобил (M) 5-й модификации) полученный в 1975 г. и принадлежащий к семейству цеолитов типа пентасил. Химическая формула: $Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192}\cdot 16H_2O$. Структурно цеолит ZSM-5 состоит из нескольких звеньев пентасила (Рисунок 1.3), соединённых между собой кислородными мостиками.

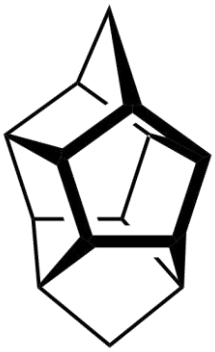

Рисунок 1.4 – Блок пентасил цеолита типа ZSM-5

Так в работе [15] авторами синтезированы цеолиты типа ZSM-5 с различным соотношением Si/Al методом микроволнового нагрева, полученные цеолиты использовались в качестве катализатора для процесса получения нефтяных газов в процессе крекинга реактивных топлив. Установлено, что данный метод синтеза цеолитов повышает выходы нефтяного газа и селективность по парафиновым продуктам за счет увеличения размеров кристаллов цеолита, а также более широкому распределению мезопор по размерам в кристалле цеолита при том же соотношении Si/Al.

Работа [16] посвящена использованию цеолита типа ZSM-5 для производства авиационного топлива. Синтезированные авторами мезопористые цеолиты более стабильны в реакциях и значительно увеличивают начальную активность по сравнению с обычным цеолитом ZSM-5. Более того, установлено, что каталитическая активность мезопористого цеолита ZSM-5 тесно связана с количеством и распределением кислотных центров. Кроме того, по сравнению с обычным катализатором ZSM-5 синтезированный катализатор показал превосходную стойкость к отложению кокса. Производство компонентов топлив не содержащих нормальных парафинов, ухудшающих низкотемпературные свойства с помощью синтеза Фишера-Тропша на цеолите типа ZSM-5 модифицированном кобальтом и марганцем реализовано авторами в работе [17]. Аналогичная работа проведена авторами работы [18], однако в данном случае использовалась не модификация марганцем, а наноразмерный цеолит типа ZSM-5 с нанесённым кобальтом. Процесс ароматизации метанола также может быть реализован на цеолитах типа ZSM-5 [19].

Использование такого рода цеолитов в том числе модифицированных позволяет также получать целый спектр продуктов из возобновляемого сырья, например, различных полупродуктов химии, компонентов топлив, и даже нанотрубоки [20].

В работе [21] рассмотрена возможность производства керосина в процессе гидроконверсии соевого масла на цеолите ZSM-5, также получение керосина возможно из подсолнечного масла и без использования водорода [22]. В работе [23] авторами предложен способ получения возобновляемых ароматических углеводородов для реактивного топлива из биомассы хвойных пород и пластиковых отходов с использованием цеолита ZSM-5, модифицированного с помощью лигнина. Кроме того, цеолиты типа ZSM-5 могут быть использованы для решения проблемы утилизации полиэтилена. Для этого авторы работы [24] предварительно растворяли полиэтилен в бензоле, а затем перерабатывали на цеолите. В результате процесса были получены алифатические углеводороды C_4-C_8, а также ароматические соединения C_7-C_{12}.

При этом существует ограниченное количество работ в которых данный тип катализатора использовался бы в немодифицированном состоянии с целью улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Однако существуют работы, в которых для достижения данной цели используются цеолиты типа ZSM-23 [25-27].

1.4 Обзор способов и технологий получения низкозастывающих дизельных топлив

В Российской Федерации дизельное топливо занимает особое место среди всех топливных нефтепродуктов. Это обусловлено различными факторами, в частности дизельное топливо является главным экспортным нефтепродуктом (более 70 % производимого в стране топлива уходит на экспорт [28]), кроме того, именно дизельное топливо в значительных объемах используется в сельском хозяйстве и оборонной отрасли. Однако в силу географического расположения страны и, как следствие, её климатических условий, в России наиболее актуален

вопрос получения именно низкозастывающих марок дизельного топлива. В тоже время, несмотря на потребность в низкозастывающем дизельном топливе более чем в 30 % от общего объема производства, выпускается такого топлива не более 17 % [29], арктического топлива же вовсе производится не более 3 % [30]. Можно смело сказать, что данная потребность будет только расти, в том числе в связи с программами активного освоения Арктических территорий и развитием северного морского пути [31-36].

1.4.1 Использование депрессорных присадок и облегчение фракционного состава дизельного топлива

Как было сказано ранее, существуют различные способы и технологии улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Наиболее простыми в реализации и наименее затратными являются использование депрессорных присадок (депрессоров) и облегчение фракционного состава дизельного топлива.

На данный момент существует огромное множество коммерческих депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива [37]. По химической природе депрессорные присадки можно разделить на следующие четыре типа: сополимеры этилена с полярными мономерами, продукты полиолефинового типа, полиметакрилатные присадки, химические соединения неполимерного типа [38].

Однако при использовании присадок существует ряд трудностей.

Главным ограничением применения депрессорных присадок является значительное влияние углеводородного состава дизельного топлива на эффективность их действия [39-41]. В большей степени на эффективность действия депрессоров влияет содержание и структура нормальных парафинов [42], а также содержание ароматических углеводородов [43]. Следствием влияния состава на эффективность действия депрессоров является необходимость подбора оптимальной концентрации присадки для конкретного топлива [44, 45]. Кроме того, на эффективность действия депрессора влияет температура ввода присадки в топливо [44, 46]. Однако существуют работы, авторы которых используют

возможность изменения углеводородного состава дизельного топлива для повышения эффективности действия депрессоров. Так в работе [47], вторами исследовано влияние добавления небольшого количества тяжелых н-парафинов в дизельное топливо на эффективность действия депрессорных присадок. Показано, что добавление н-парафинов к смесям дизельного топлива с депрессорными присадками в небольших концентрациях усиливает эффективность действия депрессоров в отношении ПТФ. Важно отметить, что полученный эффект наблюдается для дизельного топлива различного состава, различных депрессорных присадок, а также н-парафинов различного состава. В работе [48] авторами показана возможность расширения сырьевой базы производства дизельного топлива за счёт вовлечения тяжёлой дизельной фракции и использования депрессорной присадки, предложены рецептуры производства дизельного топлива с вовлечением до 5 % об. тяжёлой дизельной фракции для получения топлива марки Л; до 5 % об. и депрессорной присадки для получения топлива марки Е и до 3 % об. и депрессорной присадки для получения топлива марки З.

Значительное число, в том числе отечественных работ, посвящено непосредственно разработке депрессорных присадок для дизельного топлива. Так авторы работы [49], показали возможность использования низкомолекулярного полиэтилена (побочный продукт производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават») в качестве присадки для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива. Максимальный депрессорный эффект разработанной присадочной композиции (18 °С) наблюдается на пробе дизельного топлива, полученного из тяжелых нефтей республики Татарстан. В работе [46] авторами разработана депрессорная присадочная композиция, состоящая из винилацетата, метакрилата и α-олефинов фракции C_{20}-C_{25}. Полученная депрессорная присадка позволяет получить дизельное топливо марки З. Авторы работы [50] разработали эфирополиамидные депрессорные присадки, в качестве основы, для создания которых был использован продукт, являющийся производным многоатомной кислоты – пиромеллитовый диангидрид.

Существуют также работы, в которых в качестве как самостоятельных депрессорных присадок для дизельного топлива, так и в качестве добавок повышающих эффективность депрессоров используются так называемые биокомпоненты или биодобавки, под которыми, как правило, подразумевают эфиры жирных кислот. Так авторами работы [51], предлагается использование продуктов переэтерификации растительного сырья в качестве такой добавки. Зарубежные коллективы также активно занимаются синтезом новых высокоэффективных депрессорных присадок. Основными действующими компонентами в разработанных присадках являются полимеры, такие как бинарный чередующийся полимер на основе малеинового ангидрида и винилацетата [52], амидополиформальдегид [53], метакрилат-ко-малеиновый ангидрид [54], наногибридный поли-(тетрадецилметилакрилат)-графеноксид [55], полиметилакрилат, этиленовый поли-α-олефин [56], сополимеры винилацетата [57, 58], тетраполимер, состоящий из метакрилатов с малеиновым ангидридом и метакриловым морфолином и их аминосоединениями [59], тройной сополимер n-алкилакрилат-винилацетат-стирол [60], терполимер диалкилфумарат-стирол-винилацетат [61], сополимер диметилфумарат-винилацетат [62], димерные поверхностно-активные вещества [63]. Полимерные присадки улучшают прокачиваемость дизельного топлива за счет изменения кристаллической структуры кристаллов парафинов, которые имеют тенденцию затвердевать при низких температурах и закупоривать топливные фильтры. Благодаря содержанию полярной функциональной группы депрессоры обеспечивают более компактное, правильное и равномерное расположение кристаллов парафинов [64], что и обеспечивает жидкое состояние топлива. Однако, использование депрессорных присадок как правило не позволяет получать дизельное топливо арктических марок [65-68].

Существуют так же работы, посвященные использованию методов квантово-химических расчетов для прогнозирования действия депрессоров на дизельные топлива [69], в работе [70] такие расчеты реализованы в среде Gaussian, в работе [71] в среде AVOGADRO.

Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива за счет снижения конца кипения используемых фракций применяется на многих некрупных НПЗ [72-76], однако данный подход в случае производства дизельного топлива марки Л снижает потенциал выработки примерно на 10 %, а в случае производства марки З, потенциал выработки снижается уже на 20 % [77], что приводит к усилению дефицита низкозастывающих топлив [78]. Кроме того, в работе [79] показано, что в случае облегчения фракционного состава дизельного топлива с целью улучшения низкотемпературных свойств дополнительное улучшение низкотемпературных свойств с помощью депрессорных присадок будет неэффективным.

1.4.2 Каталитическая переработка с целью улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив

На крупных НПЗ низкозастывающее дизельное топливо получают с помощью каталитических и гидрогенизационных процессов, к которым относятся гидроочистка, гидрокрекинг и «мягкий» гидрокрекинг вакуумных дистиллятов, каталитическая депарафинизация, изодепарафинизация.

С помощью данных процессов требуемые низкотемпературные характеристики достигаются за счет снижения содержания высококипящих парафинов C_{18+} и оптимального соотношения с парафинами C_{10}-C_{15}, а также углеводородами изостроения и моноциклическими ароматическими углеводородами, которые выступают в качестве растворителей для легкозастывающих нормальных парафинов [80].

В России все большее применение для получения низкозастывающих компонентов дизельных топлив находит процесс гидрокрекинга, в том числе так называемого «мягкого» гидрокрекинга, поскольку он не только позволяет получать низкозастывающие компоненты дизельных топлив, но и увеличивает глубину переработки нефти. Основная роль в процессе гидрокрекинга принадлежит реакциям расщепления и изомеризации парафинов нормального строения [81], в результате чего температура застывания перерабатываемой

углеводородной смеси снижается на 40-50 °С [44]. На данный момент в России запущены и функционируют 9 установок гидрокрекинга мощностью от 500 тыс. тонн/год на ООО «Куйбышевский НПЗ» до 3600 тыс. тонн. год на ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» [82].

«Мягкий» или легкий гидрокрекинг, в отличие от традиционного, реализуется по двухстадийной схеме в трех реакторах, включающей стадию гидроочистки и непосредственно гидрокрекинг. Осуществляется процесс при температуре 360-425 °С, давлении 5,5 МПа и объемной скорости сырья 0,55-0,68 $ч^{-1}$. Для реализации процесса используются два вида катализаторов – катализатор гидроочистки (ГП-534) и цеолитсодержащий катализатор гидрокрекинга (ГКО-1) [83].

Для процессов каталитической депарафинизации и изодепарафинизации целевыми химическими реакциями является лёгкий селективный гидрокрекинг и гидроизомеризация тяжелых парафинов нормального строения. В данных процессах используются катализаторы, представляющие многокомпонентную систему, обеспечивающую кислотную и гидрирующую функции на базе цеолитов или алюмосиликатов, которые выступают в качестве носителя, кислотного компонента, а также обеспечивают механическую прочность и формируют пористую структуру [84]. Кислотный компонент в каталитической системе отвечает за расщепляющую и изомеризующую функции катализатора. Гидрирующую функцию катализаторов обеспечивают нанесённые металлы или их сочетания в сульфидной, оксидной или восстановленной форме, при этом нанесенные металлы также оказывают влияние на изомеризующую и крекирующую функции катализатора [85]. В случае изодепарафинизации катализаторы модифицируются металлами платиновой группы. Так же для повышения эффективности в состав катализаторов депарафинизации дополнительно вводят промоторы – соединения цинка, галия, лантана и железа [86-89]. Важной характеристикой процесса депарафинизации также является кратность циркуляции ВСГ [90], поскольку данный параметр оказывает влияние на активность катализатора.

Несмотря на то, что на данный момент более перспективным считается именно процесс изодепарафинизации, поскольку в отличие от депарафинизации данный процесс обладает большим выходом целевого продукта и в результате переработки не происходит значительного снижения ЦЧ продукта, в России все еще остается востребованным процесс каталитической депарафинизации. Главным сдерживающим фактором внедрения процесса изодепарафинизации на НПЗ является дорогостоящий катализатор на основе платины [91, 92].

На данный момент установки каталитической депарафинизации и изодепарафинизации в России функционируют на шести заводах следующих компаний [93, 94]:

1. На установке ГДС-850 процесс реализован на ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка».
2. На ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» процесс каталитической депарафинизации реализован последовательно на установках Л-24-9х РТ и Л-24-6.
3. На специализированной установке ЛКС 35-64 процесс реализован на заводе стабилизации конденсата ОАО «Сургутнефтегаз».
4. В компании ООО «КИНЕФ» работает установка Л-24-10/2000.
5. В нефтяной компании «Роснефть» каталитическая депарафинизация реализована на Ачинском (установка ЛК-6у) и Комсомольском НПЗ.

Наибольшую часть дизельного топлива марки З производит государственная компания «Роснефть» (17276,3 тыс. тонн в год или 28,3 % от всего объема производства дизельного топлива марки З), а дизельного топлива марки А частная компания ОАО «Лукойл» – 889,4 тыс. тонн в год или 51,8 % от всего объема, производимого дизельного топлива марки А [45].

Стоит отметить, что объемы производства низкозастывающих топлив будут только увеличивается поскольку, в стадии строительства на российских НПЗ находятся более 5 установок гидрокрекинга, кроме того, существуют работы посвященные реконструкции уже существующих установок гидроочистки для получения низкозастывающих марок дизельного топлива [95].

Кроме классических, используемых на НПЗ технологий депарафинизации, существуют и проекты на стадии исследований и разработок. Так в работе [96], представлена технология депарафинизации дизельных топлив в электрическом поле на примере дизельного топлива марки Л, производимого на Антипинском НПЗ (Тюменская область). Авторам по представленной технология удалось понизить температуру помутнения дизельного топлива с -5 до -15 °С. Похожая технология представлена в работе [97], однако авторы утверждают, что в сравнении с аналогами данная технология позволяет получить дизельные топлива, которые можно эксплуатировать при температурах до -60 °С.

1.4.3 Способы получения Арктического дизельного топлива

Рассмотренные выше различные способы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив в случае производства именно арктических марок (А) дизельного топлива, как правило, не применяются поодиночке, поскольку не один из них не позволяет достичь требуемых низкотемпературных характеристик, в том числе из прямогонных дизельных фракций. Так, например, значительное каталитическое улучшение низкотемпературных свойств снижает ЦЧ, а использование только присадок, не смотря на получение топлив, не застывающих даже при очень низких температурах, не решает проблему их расслаивания при холодном хранении. Кроме того, использование присадок, как правило, позволяет получить только следующую по низкотемпературным свойствам марку топлива (например, З из Е или Е из Л). Подтверждение этому представлено в работе [98].

Однако комбинация этих способов довольно успешно позволяет выпускать дизельное топливо марки А. Так в работе [99], авторами получена первая промышленная партия арктического дизельного топлива (3000 тонн), не застывающая при температуре -65°С. Для достижения таких низкотемпературных характеристик авторами была реализована и оптимизировано цепочка переработки на установках первичной перегонки нефти, гидроочистки, изодепарафинизации, а для достижения требуемых свойств по ПТФ в полученное топливо дополнительно введен керосин гидрокрекинга. Авторами работы [100]

предложен способ получения арктического дизельного топлива марки ДТ-А-К5 [101] смешением гидроочищеного дизельного топлива марок З и Л, гидроизомеризованного топлива, а также добавлением депресорно-диспергирующей присадки в количестве 600 мг/кг. По предложенной рецептуре удалось получить топливо с ПТФ -52 °С.

В работе [102] получение дизельного топлива марки А реализовано на базе трехкомпонентной смеси (гидроочищенное дизельное топливо марок З и Л, а также фракция для производства реактивного топлива) с добавлением депрессорной присадки.

Стоит отметить, что существуют работы по одностадийному получению арктических дизельных топлив, но все они находятся на стадии исследований.

В работе [103] авторами исследована возможность производства дизельного топлива марки А одностадийно в процессе каталитической гидроизомеризации на зарубежном и синтезированном отечественном катализаторе. Установлено, что на синтезированном катализаторе получение арктических дизельных топлив невозможно (ПТФ полученных продуктов не ниже -33 °С). При этом возможно получение дизельного топлива марки А на зарубежном катализаторе (условия процесса: температура 340 °С; давление 3,4 МПа; объемная скорость 3 $ч^{-1}$; объемное соотношение водород/сырье 1000/1). ПТФ полученного топлива составляет -49 °С, однако выход целевого продукта в таком случае значительно снижается и составляет 55,91 % мас.

Результаты пилотных испытаний по производству арктического дизельного топлива из попутного нефтяного газа представлены в работе [66]. Испытания проводились на отечественном кобальтосодержащем катализаторе, позволяющем реализовать технологию в однореакторном исполнении. При таком исполнении синтез углеводородов из оксида углерода и водорода и их дальнейшая гидроизомеризация и гидрокрекинг проходят последовательно, в одном реакторе. Полученные продукты отличаются высоким содержанием изопарафинов, что и обеспечивает требуемые низкотемпературные свойства.

В отличие от работы [104], в работе [105] авторы предлагают технологию переработки углеводородов, полученных синтезом Фишера-Тропша, совместно с прямогонной дизельной фракцией по двухстадийной схеме. Первой стадией осуществляется гидрооблагораживание на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, а затем второй стадией осуществляется гидроизодепарафинизация. В результате реализации процесса авторами получено дизельное топливо с ПТФ -45 °С, и керосин с температурой кристаллизации -63 °С.

Таким образом, можно заключить, что существующие способы производства низкозастывающих дизельных топлив не являются универсальными, в случае же арктических топлив, получить заданные низкотемпературные характеристики возможно только использованием нескольких способов улучшения.

1.5 Обзор автономных малотоннажных технологий получения топлив

Для реализации крупных проектов и создания инфраструктуры в условиях отдаленных территорий, в том числе Арктических территорий, первостепенной задачей является обеспечение рабочей и автотранспортной техники качественными моторными топливами и энергией.

Наиболее остро стоит вопрос обеспечения таких территорий низкозастывающим дизельным топливом, поскольку именно на нем работает крупная рабочая техника, электрогенераторы, а в некоторых случаях и котельные, обеспечивающие здания теплом.

Доставка низкозастывающего топлива с крупных НПЗ значительно увеличивает его стоимость, ввиду логистических издержек, кроме того возможны ситуации в которых доставить топливо в тот или иной пункт не представляется возможным, в силу отсутствия инфраструктуры. Так, например, ко многим месторождениям доставку топлива и расходных материалов производят только в холодное время года по так называемым «зимникам». Следствием этого является стоимость производства энергии на дизельных электростанциях, которая достигает более 150 рублей за 1 кВт·ч [106].

Однако существуют альтернативные способы получения энергии по месту. Так работа [107] посвящена использованию для получения энергии вместо дизельного топлива сжиженного природного газа (СПГ). Авторы отмечают, что несомненным плюсом использование СПГ является его доступность в арктической зоне, поскольку именно там реализуются наиболее крупные проекты по производству СПГ [108, 109]. Кроме того, существуют наработки по созданию малотоннажных технологий производства СПГ [110-112].

В арктических условиях также актуальным является вопрос замены традиционных источников получения энергии нетрадиционными, такими как солнечная и ветровая энергия. Авторами работы [113] проведена оценка экономической эффективности использования солнечной энергии для энергоснабжения в арктической зоне одного из регионов Российской Федерации. Установлено, что наиболее предпочтительным является использование солнечной энергии для производства электричества, по сравнению с выработкой тепловой энергии.

При этом срок окупаемости фотоэлектрической станции составляет более 10 лет, а системы солнечного теплоснабжения более 50 лет, кроме того результаты исследования свидетельствуют о практически нулевой выработке энергии в зимний период, это ставит вопрос о необходимости накопления и хранения энергии, что в условиях низких температур также является сложной задачей [114].

Еще одним источником альтернативной энергии, который возможно применять в арктических условиях является ветер. Авторами работы [115] проанализированы метеоданные о скорости и направлении ветра за период с 2000 г. по 2017 г. на территории Соловецкого архипелага, на основании которых проведено моделирование работы парка ветроэнергетических установок и вычислена их средняя производительность. Установлено, что в зимний период производительность установок выше, чем в летний период, что особенно важно в арктических условиях. Стоит отметить, что большинство работ на тему использования ветровой и солнечной энергии имеют экономический уклон, либо

посвящены моделированию. Работ, посвященных успешному внедрению таких установок на практике в периодических изданиях, нет.

Наиболее безболезненным и реальным видится внедрение сначала технологий, совмещающих в себе использование традиционных и нетрадиционных источников энергии. Примером таких технологий могут служить гибридные комплексы в виде ветродизельных электростанций, представленные в работах [116, 117]. Такие системы могут быть оснащены интеллектуальной автоматической системой управления, что позволит максимизировать производство энергии из возобновляемого источника и минимизировать расход топлива.

На основании рассмотренных работ можно заключить, что актуальным является создание технологии производства низкозастывающего дизельного топлива на малотоннажных, автономных установках без использования дорогостоящих катализаторов на базе благородных металлов и водорода, которая позволит обеспечить топливом отдаленные территории с суровым климатом. Поскольку альтернативного источника энергии ни по стоимости, ни по стабильности выработки, для рабочей техники, автомобилей и электрогенераторов на сегодняшний день не существует.

1.6 Обзор технологий получения моторных топлив на цеолитах

Как было сказано ранее, цеолиты являются катализаторами, обеспечивающими наиболее активное протекание реакций крекинга и изомеризации, что делает их использование наиболее перспективным в процессах, используемых для улучшения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик моторных топлив.

Именно поэтому в последние годы в переработке углеводородного сырья все большее распространение получают цеолитные катализаторы, в том числе модифицированные различными соединениями, но не содержащие благородных металлов [118]. Цеолитсодержащие катализаторы используются в процессах изомеризации легких углеводородных фракций с целью получения

высокооктановых компонентов бензина [119-121], в процессах каталитического крекинга [122-123], в процессах ароматизации легких алканов [124], в процессах получения компонентов бензина из стабильных газовых конденсатов [125]. Имеются также исследования по производству биотоплива из растительных масел на цеолитных катализаторах [126,127], а также утилизации побочных продуктов их производства [128].

Анализ, проведенный авторами работы [129], показал, что первоочередной задачей на сегодняшний день является разработка и внедрение отечественной технологии синтеза цеолитных катализаторов для обеспечения ими уже действующих производств. В тоже время авторы отмечают актуальность создания новых катализаторов и технологий на базе цеолитных катализаторов для процессов прямой конверсии углеводородного сырья в ценные продукты.

Авторами работы [130], реализована переработка прямогонной бензиновой фракции, полученной из газового конденсата в высокооктановый компонент моторного бензина. Процесс реализован в интервале температур 350-430 °С. При данных температурах процесса авторами были получены продукты с октановым числом по исследовательскому методу 89-91 пункт, что объясняется увеличением доли ароматических углеводородов в составе полученного продукта. При этом выход целевого продукта на катализаторе до и после регенерации составил порядка 60-70 %.

Крекинг парафинистого мазута на цеолитных катализаторах реализован авторами работы [131]. Авторы утверждают, что использование цеолитов в качестве катализаторов позволяет избежать стадии предварительного облагораживания сырья, что позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели процесса.

Работа [132], посвященная актуальной проблеме переработки фракции 62-100 °С, которая не вовлекается в традиционные процессы риформинга, поскольку её содержание увеличивает выход бензола, содержание которого в товарных бензинах строго регламентировано. Авторами реализована переработка гексан-гептановой смеси на немодифицированных цеолитах типа ZSM-5 в

безводородной среде. Установлено, что наиболее активно на таких катализаторах протекают реакции крекинга, ароматизации и изомеризации. В тоже время авторами отмечается невысокий выход продуктов (порядка 30 % мас.), что связано с высокими (450-500 °С) температурами реализации процесса.

Большое количество работ посвящено исследованию модификации цеолитных катализаторов с целью улучшения их различных свойств. Так, например, в работе [133], реализована переработка широкой нефтяной фракции (н.к.-360 °С) с целью получения компонентов высокооктанового бензина и низкозастывающего дизельного топлива на ниобийцинкалюмосиликатном катализаторе на базе цеолита типа ZSM-5. В результате переработки авторам удалось получить компонент бензина с октановым числом до 96 пунктов и компонент низкозастывающего дизельного топлива с температурой застывания -61 °С.

Производство ароматических углеводородов на модифицированном цинком цеолите ZSM-5, а также низших олефинов на модифицированном марганцем, индием и фосфором цеолите ZSM-5 из пропан-бутановой фракции исследовано в работе [134]. Установлено, что использование цинка позволяет повысить селективность и активность катализатора в отношении ароматических углеводородов, которые можно использовать в качестве высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Модифицированные платиной цеолитные катализаторы, представляющие собой, по сути, платину, нанесенную на цеолит, используются в процессах изомеризации бензиновых фракций. На таких катализаторах реализуется так называемая среднетемпературная изомеризации (температура процесса 250-270 °С). Важно отметить, что данный тип катализаторов, как и все катализаторы на базе цеолитов обладают повышенной устойчивостью к каталитическим ядам и легко регенерируются [135].

Таким образом, можно заключить, что для разработки технологии получения низкозастывающих компонентов моторных топлив переработкой прямогонных дизельных фракций наиболее перспективным видится использование

немодифицированных цеолитных катализаторов, поскольку они обладают стойкостью к каталитическим ядам, которые содержатся в прямогонном нефтяном сырье, легко регенерируются и в тоже время обеспечивают протекание целевых реакций, необходимых для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Стоит отметить, что наиболее рационально при этом использовать именно доступные отечественные цеолитные катализаторы, чтобы сохранить экономические показатели процесса на высоком уровне.

1.7 Постановка задачи исследования

Одной из важнейших задач дальнейшего развития Российской Федерации является освоение отдаленных территорий с суровым климатом, в том числе арктических. В решении этой задачи важнейшая роль отводится обеспечению данных территорий доступными источниками энергии и топлива.

Проведенный обзор литературы по рассматриваемой тематике показал, что альтернативы использованию дизельного топлива в качестве топлива для работы крупной рабочей техники попросту нет, в случае же производства электрической и тепловой энергии, наиболее реальным видится вариант использования генераторных установок совмещенного типа (ветер-дизель) но и их использование, на данный момент, находится только на стадии разработки. Доставка низкозастывающего топлива в отдаленные районы с крупных НПЗ нерентабельна, а стоимость энергии, полученной из такого топлива, превышает средние по стране значения в 30 раз.

Таким образом, актуальным является разработка и исследование процессов, позволяющих получать низкозастывающее дизельное топливо на малотоннажных, автономных установках из прямогонных дизельных фракций смешением с присадками, а в случае их неэффективности каталитической переработкой.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объектом исследования в работе являются процессы получения низкозастывающих дизельных топлив переработкой на цеолитных катализаторах и смешением с депрессорными присадками.

2.2 Смеси прямогонных дизельных фракций с депрессорными присадками

Для исследования влияния группового углеводородного и фракционного составов на эффективность действия депрессорных присадок были использованы образцы прямогонных ДФ, полученные с различных месторождений Западной Сибири, а также депрессорные присадки. Образцам ДФ были присвоены численные шифры от 1 до 10, а присадкам – буквенные шифры А, В и С (Таблица 2.1). Присадки использовались в концентрациях, рекомендованных производителем. Отобранные присадки выпускаются отечественными производителями и достаточно широко распространены на рынке автомобильной нефтехимии, тип активного компонента – сополимеры винилацетата.

Таблица 2.1 – Характеристики депрессорных присадок

Кодировка присадки	**Название присадки**	**Состав**	**Используемая концентрация присадки, на 100 мл ДФ, мл**
А	Carlube	Углеводородные растворители, моющие средства, добавки	0,6
В	Sapfire	Нефтяной дистиллят 30 % и более, пакет присадок фирмы «BASF» менее 5 %	0,5
С	Astrohim	Уайт-спирит, пакет депрессорно-диспергирующих присадок 5-15 %, смазывающие компоненты менее 5 %	1,0

2.2.1 Методика выделения узких дизельных фракций

Узкие дизельные фракции были выделены из образца ДФ №7. Отобранным фракциям в соответствии с их пределами выкипания были присвоены шифры:

- фракция с пределами выкипания 180- 240 °С – легкая дизельная фракция (ЛДФ);
- фракция с пределами выкипания 240-300 °С – средняя дизельная фракция (СДФ);
- фракция с пределами выкипания 300-360 °С – тяжелая дизельная фракция (ТДФ).

2.2.2 Приготовление смесей прямогонных дизельных фракций с узкими фракциями и депрессорной присадкой

С использованием образца прямогонной ДФ №10, депрессорной присадки А и выделенных узких дизельных фракций были приготовлены следующие смеси:

- смесь прямогонного ДФ №10 и депрессорной присадки А (ДФ+Ad);
- смеси узких дизельных фракций и депрессорной присадки (ЛДФ+Ad, СДФ+Ad, ТДФ+Ad);
- смеси прямогонной ДФ №10 и легкой дизельной фракции в различных концентрациях: с добавлением депрессорной присадки (ДФ10+1 % ЛДФ+Ad, ДФ10+3 % ЛДФ+Ad, ДФ10+5 % ЛДФ+Ad, ДФ10+10 % ЛДФ+Ad) и без добавления депрессорной присадки (ДФ10+1 % ЛДФ, ДФ10+3 % ЛДФ, ДФ10+5 % ЛДФ, ДФ10+10 % ЛДФ);
- смеси прямогонного ДФ №10 и средней дизельной фракции в различных концентрациях: с добавлением депрессорной присадки (ДФ10+1 % СДФ+Ad, ДФ10+3 % СДФ+Ad, ДФ10+5 % СДФ+Ad, ДФ10+10 % СДФ+Ad) и без добавления депрессорной присадки (ДФ10+1 % СДФ, ДФ10+3 % СДФ, ДФ10+5 % СДФ, ДФ10+10 % СДФ);
- смеси прямогонного ДФ №10 и тяжелой дизельной фракции в различных концентрациях: с добавлением депрессорной присадки (ДФ10+1 % ТДФ+Ad, ДФ10+3 % ТДФ+Ad, ДФ10+5 % ТДФ+Ad,

ДФ10+10 % ТДФ+Ad) и без добавления депрессорной присадки (ДФ10+1 % ТДФ, ДФ10+3 % ТДФ, ДФ10+5 % ТДФ, ДФ10+10 % ТДФ).

В Таблице 2.2 представлены используемые содержания ДФ №10 и узких дизельных фракций (УДФ) в полученных смесях.

Таблица 2.2 – Рецептуры приготовления смесей

Смесь	Содержание ДФ, мл	Содержание УДФ, мл
ДФ10+1 % УДФ	49,5	0,5
ДФ10 +3 % УДФ	48,5	1,5
ДФ10+5 % УДФ	47,5	2,5
ДФ10+10 % УДФ	45,0	5,0

Депрессорная присадка использовалась в концентрации, рекомендованной производителем.

2.3 Методика переработки на цеолитном катализаторе

В качестве сырья для реализации процесса переработки прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе были использованы пять прямогонных ДФ различного состава, полученные путем атмосферной перегонки нефти на различных месторождениях Западной Сибири. Используемым в работе ДФ были присвоены численные шифры от 11 до 15 соответственно.

В качестве катализатора для реализации процесса получения компонентов моторных топлив в работе использовался цеолитный катализатор марки КН-30, производства ПАО «Новосибирский завод химических концентратов» выпущенный по ТУ 2177-011-07622236-2008 [136]. Катализатор КН-30 создан на основе экологически чистой высококремнеземистой цеолитной системы, не содержит тяжелых металлов, не обладает взрывоопасными и пирофорными свойствами. Основные характеристики катализатора приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики используемого цеолитного катализатора

Структурный тип	ZSM-5
Массовая доля цеолита не менее, %	80
Диаметр гранул, мм	3,0-4,3
Удельная поверхность, $м^2$	300
Срок пробега до регенерации, ч	150-300
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,60-0,86
Массовая доля в порошке цеолита, %:	
SiO_2	90,0-97,6
Al_2O_3	1,4-2,7
Na_2O	не более 0,1
Fe_2O_3	0,35-1,25

Полученным продуктам в зависимости от сырья и технологических параметров, при которых они были получены, также были присвоены двузначные числовые шифры, в которых первая цифра от 1 до 5 соответствует номеру сырьевой ДФ, а вторая цифра – технологическим параметрам, при которых был получен продукт. Кодировка технологических параметров представлена в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Численные шифры технологических параметров реализации процесса переработки прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе типа ZSM-5

Шифр	Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$
1	350	0,35	3
2	425		
3	375		
4		0,70	
5		0,35	4

Процесс переработки прямогонных ДФ был реализован на лабораторной каталитической установке проточного типа. Технологическая схема установки представлена на Рисунке 2.1.

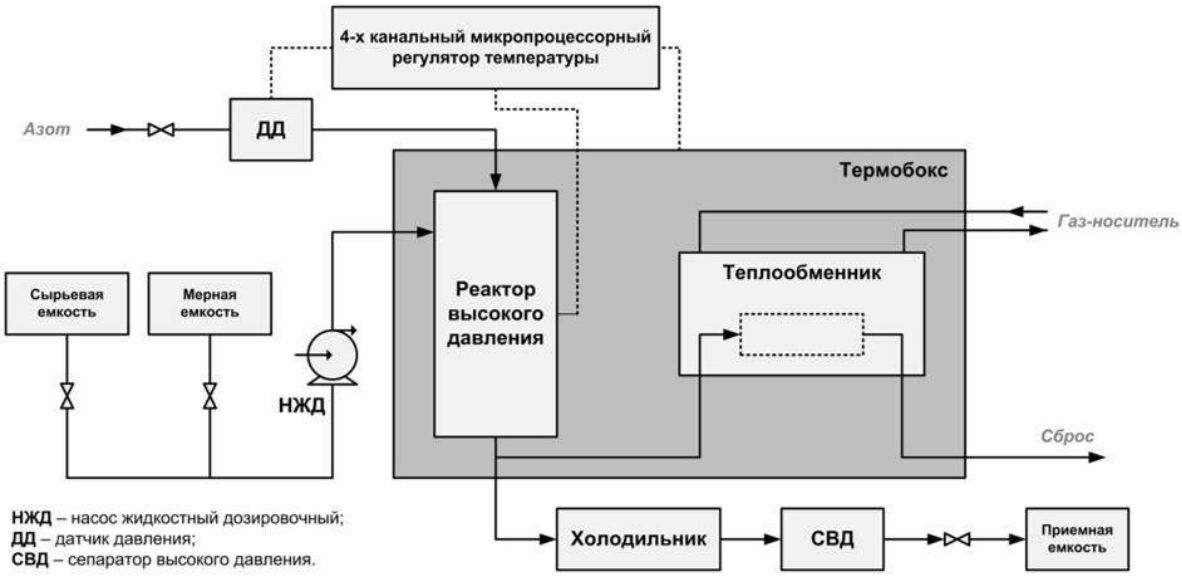

Рисунок 2.1 – Технологическая схема лабораторной каталитической установки

В ходе процесса прямогонная ДФ подается жидкостным дозировочным насосом в реактор высокого давления. Реактор находится в термобоксе, в котором соблюдается заданный температурный режим, контроль за которым ведется по средствам датчика давления и 4-х канального микропроцессорного регулятора температуры. В реакторе при определенных технологических параметрах (рассматривались температура, давление и объемный расход сырья) протекает процесс переработки ДФ на цеолитном катализаторе типа ZSM-5. Схема реактора представлена на Рисунке 2.2.

Полученный продукт переработки поступает в холодильник, а после холодильника направляется в сепаратор высокого давления, в котором протекает процесс стабилизации (выделение газовых, легких углеводородов из продукта). Стабилизированный жидкий продукт собирается в емкости-приемнике.

Перед началом проведения процесса переработки следовал этап подготовки катализатора. Исходный катализатор перед проведением процесса был механически измельчен до необходимых размеров и отсортирован (в работе использовался катализатор с размером частиц 0,5-1 мм), после чего навеска катализатора объемом 10 см^3 загружалась в реактор, где прокаливалась 8 часов при температуре 500 °С в атмосфере азота для удаления влаги, а также следовых остатков органических веществ.

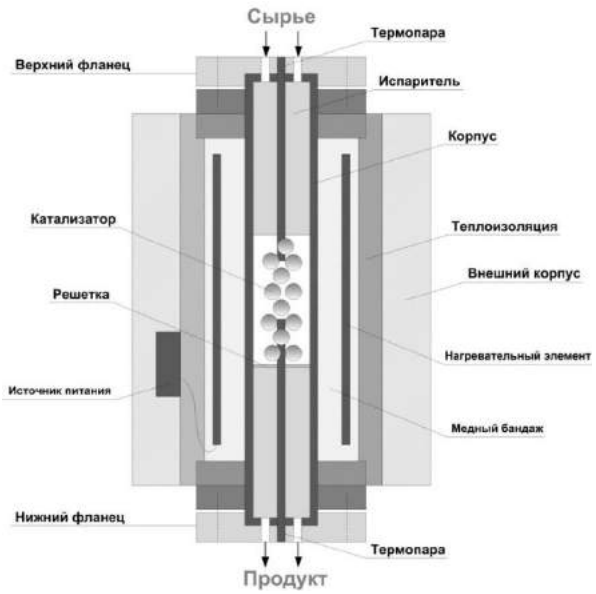

Рисунок 2.2 – Блок-схема реактора

Для определения основных направлений химических превращений веществ, процесс переработки был реализован с использованием в качестве сырья ДФ различного состава (5 различных фракций), при стандартных условиях процесса: температуре 375 °С, давлении 0,35 МПа, и объемной скорости подачи сырья 3 $ч^{-1}$.

Также для исследования влияния технологических параметров реализации процесса на состав и характеристики продукта переработки ДФ на цеолитном катализаторе был произведен ряд испытаний в условиях варьирования технологических параметров процесса (Таблица 2.4). Переработка осуществлялась без подачи ВСГ.

2.4 Методика экспериментального определения состава и свойств сырья и продуктов

2.4.1 Методика определения плотности и вязкости

Плотность и вязкость образцов, в работе определялись с помощью вискозиметра Штабингера фирмы Anton Paar, модель SVM3000 в соответствии со стандартами [137, 138]. Результатами измерений на приборе являются значения кинематической и динамической вязкостей, а также плотности исследуемого образца при заданной температуре.

Основными элементами прибора являются два коаксиальных цилиндра и U-образная осциллирующая трубка (Рисунок 2.3). В основе метода измерения вязкости с помощью вискозиметра Штабингера лежит зависимость скорости вращения внутреннего цилиндра под действием напряжения сдвига испытуемого образца и индукционного тормоза с использованием корректирующих данных. Плотность определяют по резонансной частоте колебаний U-образной трубки с использованием корректирующих данных. Кинематическую вязкость рассчитывают делением значения динамической вязкости на значение плотности.

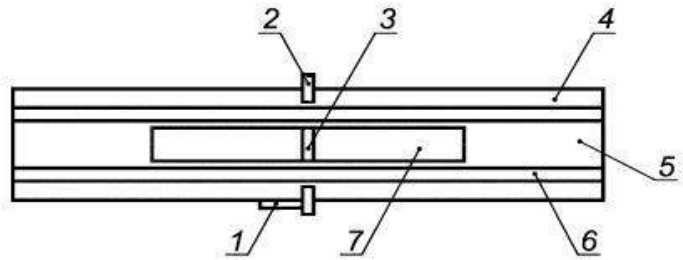

Рисунок 2.3 – Вискозиметрическая ячейка

1 – датчик на основе эффекта Холла; 2 – кольцо из мягкого железа;
3 – магнит; 4 – медный корпус; 5 – образец; 6 – трубка; 7 – ротор

2.4.2 Методика определения содержания серы

Содержание серы в исследуемых образцах определялось согласно [139] с использованием прибора-анализатора марки «СПЕКТРОСКАН S».

Методика испытаний включает последовательное измерение содержания серы в контрольном образце и холостой пробе для калибровки прибора. После чего проводится измерение в исследуемом образце. Испытательная кювета, наполненная исследуемым образцом, помещается в аппарат, где попадает в пучок лучей, испускаемых рентгеновской трубкой. В зависимости от величины энергии возбуждения получают сигнал счетчика импульсов, который сравнивается с сигналами контрольного образца и холостой пробы. Результирующее значение общего содержания серы в образце аппарат выводит в % мас. и в мг/кг.

Рисунок 2.4 – Аппарат-анализатор содержания серы «СПЕКТРОСКАН S»

2.4.3 Методика определения фракционного состава и разделения на фракции

Определение фракционного состава исследуемых образцов в работе проводилось согласно стандарту [140].

Сущность метода определения фракционного состава заключается в перегонке 100 мл образца на установке, представленной на Рисунке 2.5, и регистрации показаний термометра в момент начала кипения и каждые 10 мл перегнанного образца, а также фиксации температуры конца кипения.

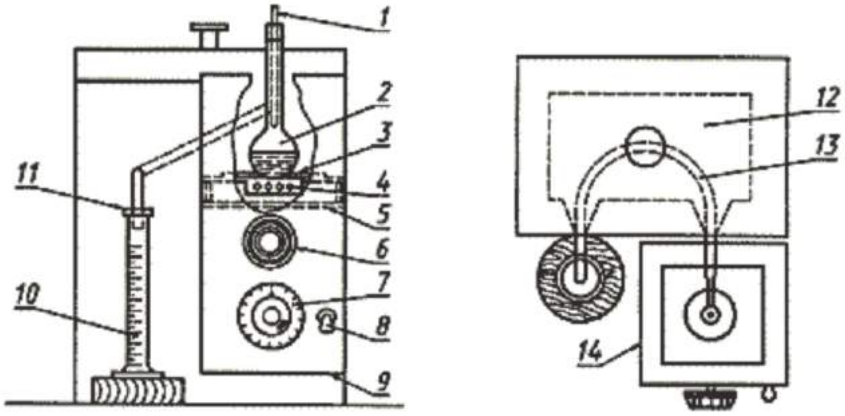

Рисунок 2.5 – Аппарат для определения фракционного состава

1 – термометр; 2 – колба Энглера; 3 – асбестовая прокладка; 4 – нагревательный элемент; 5 – подставка; 6 – ручка для регулирования положения колбы; 7 – диск для регулирования нагрева; 8 – выключатель; 9 – открытое дно кожуха; 10 – цилиндр; 11 – фильтровальная бумага; 12 – охлаждающая баня; 13 – трубка холодильника; 14 – кожух

Для определения фракционного состава испытуемый образец объемом 100 мл помешают в колбу Энглера, сверху в горлышко колбы устанавливают термометр таким образом, чтобы ртутный конец термометра находился на уровне

носика для отвода паров. Колбу устанавливают в аппарат и начинают постепенно нагревать. При появлении первой капли конденсата регистрируют температуру начала кипения образца (н.к.). Далее регистрируют температуры кипения каждых последующих 10 мл конденсирующегося образца. В зависимости от вида моторного топлива современными стандартами предъявляются строгие требования к температурам выкипания 10 % об. (ФС 10), 50 % об. (ФС 50), 90 % об. (ФС 90), 95 % об. (ФС 95) топлива.

Аналогичная методика в работе использовалась для выделения узких топливных фракций, в частности для определения группового состава (разделение образцов на фракции с интервалами кипения 50 °С) исходных ДФ и продуктов, полученных их переработкой. Разделяемый образец помещали в колбу Энглера и нагревали до заданной температуры, отбирая конденсат с необходимыми интервалами температур кипения.

2.4.4 Методика определения группового углеводородного состава

Групповой углеводородный состав образцов в работе определялся согласно методике, представленной в [141]. Данная методика основывается на методе анилиновых точек. Основные этапы определения группового состава представлены на Рисунке 2.6. Методика основана на определении температурной депрессии анилиновой точки до и после деароматизации исходной исследуемой фракции. Причем для исходной исследуемой фракции определяется максимальная анилиновая точка, а для деароматизированной фракции – анилиновая точка методом равных объемов. Максимальной (критической) анилиновой точкой считается температура, при которой углеводородная фракция и анилин смешиваются в любых соотношениях. Максимальную анилиновую точку определяют путем добавления 0,2 мл анилина к исходной фракции и, регистрируя температуры, при которых фракция и образец перестают взаимно смешиваться (то есть в экспериментальной пробирке образуется муть), при их нагревании в глицериновой бане. Регистрируют показания до тех пор, пока последняя

замеренная температура не окажется ниже предыдущей. Максимальную температуру принимают за максимальную анилиновую точку.

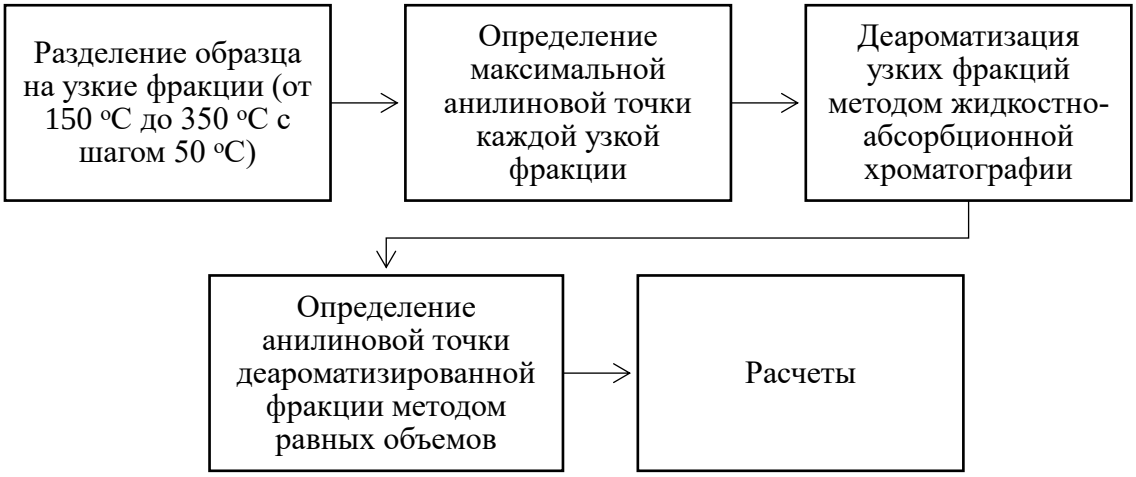

Рисунок 2.6 – Этапы определения группового состава

Деароматизацию фракций проводят методом жидкостно-абсорбционной хроматографии, принцип которого базируется на различиях между абсорбционной способностью различных классов углеводородов.

Для проведения деароматизации в хроматографическую колонку плотно насыпают 15 г предварительно прокаленного в течение 6 ч при 220 °С силикагеля. Затем в колонку наливают 15 мл исследуемой фракции. После того, как образец полностью впитался, в колонку наливают 15 мл этилового спирта. Когда образец достигает конца колонки, его отбирают по каплям в пробирки объемом 0,3 мл и проверяют показатель преломления на рефрактометре до того момента, пока значение показателя преломления не изменится более, чем на 0,0005. Измерения показателя преломления проводят, согласно требованиям [142]. Отобранный до изменения показателя преломления эллюат собирают в отдельной пробирке и принимают за деароматизированную фракцию. На этом деароматизацию считают оконченной.

На последнем этапе определяют анилиновую точку деароматизированной фракции методом равных объемов: в пробирку добавляют деароматизированную фракцию и анилин в объемном соотношении 1:1. Температуру появления мути регистрируют и принимают за анилиновую точку деароматизированной фракции.

В результате обработки экспериментальных данных получают массовые содержания (в %) основных групп углеводородов, таких как парафины (включают парафины нормального и изо-строения), нафтены (в данном методе определения включают олефины) и ароматические углеводороды в составе исследуемого образца.

2.4.5 Методика определения структурно-группового углеводородного состава

Структурно-групповой состав исследуемых в работе образцов определялся согласно методике, представленной в [143]. Метод является расчетным и заключается в экспериментальном определении физико-химических параметров и их дальнейшем пересчете в результирующие значения массового содержания углерода в различных типах структур ($C_{ар}$ – доля углерода в ароматических кольцах; $C_{н}$ – доля углерода в нафтеновых структурах; $C_{ал}$ – доля углерода в алкильных заместителях; $C_{кол}$ – доля углерода в кольчатых структурах), а также содержания ароматических ($K_{ар}$) и нафтеновых ($K_{н}$) колец и их суммы ($K_{о}$) в средней молекуле. Показатели, необходимые для расчета [143]:

1. Показатель преломления (n) – определяется с точностью до ± 0,0001 при температуре 20 °С согласно методике, представленной в [142];
2. Плотность (d) – определяется с точностью ± 0,0002 г/см^3 для жидких фракций при температуре 20 °С согласно методике, представленной в разделе 2.4.1.
3. молекулярная масса (М) – определяется согласно методике, представленной в разделе 2.4.7 с погрешностью ± 3 %.
4. содержание серы (% мас.) – определяется согласно методике, представленной в разделе 2.4.2.

2.4.6 Методика определения индивидуального углеводородного состава фракций с температурами кипения до 200 °С

Индивидуальный углеводородный состав фракций с температурами кипения до 200 °С в работе определялся методом газовой хроматографии на газовом хроматографе марки «Хроматэк-Кристалл 5000» (с кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0,22 мм, стационарная фаза – SE-54, газ-носитель – гелий) в соответствии с требованиями [144].

Лабораторный аналитический хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000» (Рисунок 3.7) предназначен для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с температурой кипения до 200 °С при аналитическом контроле производственных процессов, а также при выполнении разнообразных исследовательских работ в химической, нефтехимической, фармацевтической промышленностях, при контроле окружающей среды.

Рисунок 2.7 – Лабораторный аналитический хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000»

2.4.6.1 Методика определения содержания нормальных парафинов в узких дизельных фракциях

Содержание н-парафинов в узких ДФ определялось методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «Хроматэк-Кристалл 2000» с кварцевой капиллярной колонкой 30 м × 0,25 мм, стационарная фаза – SE-54, газ-носитель – гелий).

2.4.7 Методика определения молекулярной массы

Молекулярная масса исследуемых образцов в работе определялась методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1 (Рисунок 2.8) согласно методике, представленной в [145]. Принцип действия установки основан на измерении депрессии температуры – разницы температур кристаллизации чистого растворителя и раствора испытуемого вещества, которая используется для расчета молекулярной массы.

Рисунок 2.8 – Установка для определения молекулярной массы КРИОН-1

2.4.8 Методики определения низкотемпературных свойств

Температура помутнения образцов в работе определялась согласно методике, представленной в [146].

Сущность метода заключается в постепенном охлаждении образца, помещенного в пробирку с двойными стенками (Рисунок 2.9), термометром и мешалкой, и наблюдением за изменением его внешнего вида в сравнении с эталонным образцом. За температуру помутнения принимают ту температуру, при которой перестает наблюдаться шарик термометра в исследуемом образце.

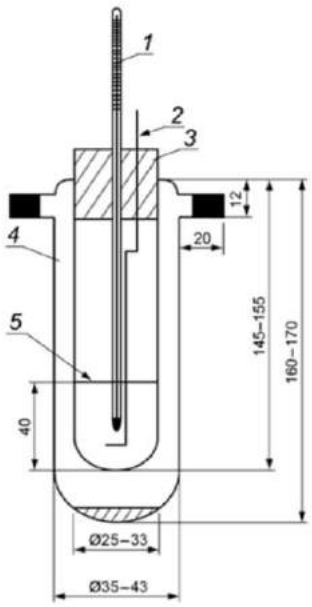

Рисунок 2.9 – Пробирка с двойными стенками и мешалкой

1 – пробирка наружная; 2 – пробирка внутренняя; 3 – пробка; 4 – термометр; 5 – мешалка

После определения температуру помутнения образец продолжают охлаждать для определения температуры застывания – самой низкой температуры, при которой образец обладает подвижностью (течет как жидкость). Температура застывания в работе определяли согласно стандарту [147].

Когда продукт в пробирке примет температуру, намеченную для определения застывания, пробирку наклоняют под углом 45° и, не вынимая из охлаждающей смеси, держат в таком положении в течение 1 мин. После этого наблюдают, не сместился ли мениск испытуемого продукта: если мениск сместился, то топливо не считается застывшим, если не сместился, то данную температуру принимают равной температуре застывания.

Определение ПТФ в работе проводили в соответствии со стандартом [148].

Метод определения заключается в постепенном охлаждении испытуемого образца с интервалами в 1 °С и прохождении его через проволочную фильтрационную сетку (стандартный фильтр) при контролируемом вакууме.

Рисунок 2.10 – Установка для определения ПТФ

Определение ведут до температуры, при которой наблюдается прекращение или замедление протекания жидкости через фильтр в такой степени, что время наполнения пипетки превышает 60 с, или образец не стекает полностью обратно в исходную емкость. Установка для определения ПТФ представлена на Рисунке 2.10.

2.4.9 Методика расчета цетанового индекса дизельных фракций

Согласно [149] ЦЧ может быть рассчитано как цетановый индекс. Цетановый индекс (ЦИ) – это приближенное значение ЦЧ дистиллятного дизельного топлива без повышающих ЦЧ присадок, вычисленное на основании плотности топлива и его фракционного состава.

В данной работе ЦИ был рассчитан согласно методу, из [150].

Данный метод для расчёта использует значение плотности ДФ при 15 °С и температуру выкипания 50 % об. дизельного топлива.

Уравнение для расчета цетанового индекса имеет вид:

$$ЦИ = 454,74 - 1641,416 \cdot \rho_4^{15} + 774,74 \cdot (\rho_4^{15})^2 - 0,554 \cdot t + 97,803 \cdot (\lg t)^2 \qquad (3.1)$$

где ρ_4^{15} – плотность при 15 ºС, определенная по методике [89], г/см^3; t – температура выкипания 50 % об.

3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЯМОГОННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРОССОРНЫХ ПРИСАДОК

3.1 Результаты определения характеристик образцов прямогонных дизельных фракций

Результаты определения характеристик, исследуемых образцов прямогонных ДФ приведены в Таблицах 3.1-3.3.

Таблица 3.1 – Результаты определения фракционного состава образцов ДФ

Образец ДФ	Температура, °С				
	Начало кипения	Объем, % об.			
		10	50	90	95
1	160	189	248	338	342
2	149	190	262	332	343
3	138	161	247	330	–
4	142	164	265	333	–
5	145	159	251	312	320
6	122	166	270	362	–
7	161	248	321	357	359
8	145	159	264	346	358
9	74	152	258	326	–
10	134	183	263	242	348

Из представленных результатов видно, что исследуемые образцы ДФ существенно отличаются по своим характеристикам.

Из результатов определения фракционного состава можно сделать вывод, что по температуре выкипания 50 % об. образец ДФ № 7 не удовлетворяет требованиям [2] (не выше 280 °С), образцы ДФ № 1, 3 и 5 соответствуют марке А (арктическое) ДТ (не выше 255 °С), а образцы ДФ № 2, 4, 6, 8 и 9 – Л, Е и З ДТ. По температуре выкипания 95 % об. образец ДФ № 6 не удовлетворяет требованиям [2] (не выше 360 °С).

По плотности образец ДФ № 7 не соответствует требованиям [2] (не более 863,4 кг/м^3), образцы № 2, 4 и 6 соответствуют марке З (зимнее) ДФ (не более 843,4 кг/м^3), а образцы ДФ № 1, 3, 5, 8 и 9 – марке А ДФ (не более 833,5 кг/м^3).

Таблица 3.2 – Результаты определения плотности и вязкости образцов ДФ

Образец ДФ	**Вязкость кинематическая при 20 °С, мм²/с**	**Вязкость динамическая при 20 °С, мПа·с**	**Плотность при 15 °С, кг/м³**
1	3,815	3,159	831,5
2	4,227	3,525	837,5
3	3,360	2,792	831,1
4	4,746	3,997	842,3
5	6,652	3,652	832,5
6	4,354	3,656	843,1
7	11,460	9,953	871,9
8	3,014	2,477	825,3
9	3,654	3,027	831,8
10	4,148	3,455	836,5

По кинематической вязкости образцы ДФ № 5 и 7 не соответствуют требованиям [2] (3,0-6,0 мм²/с), образцы ДФ № 1, 3, 8 и 9 соответствуют марке А ДФ (1,5-4,0 мм²/с), а образцы ДФ № 2, 4 и 6 – марке З ДФ (1,8-5,0 мм²/с).

Таблица 3.3 – Результаты определения низкотемпературных свойств, содержания серы и расчета ЦИ образцов ДФ

Образец ДФ	**$T_п$, °С**	**ПТФ, °С**	**$T_з$, °С**	**Содержание серы, мг/кг**	**ЦИ, пункты**
1	-15	-21	-35	2420	48,6
2	-12	-22	-32	711	49,0
3	-12	-24	-45	1700	52,0
4	+5	1	-5	2420	46,4
5	-13	-17	-29	1710	53,7
6	0	-2	-19	2740	47,1
7	+3	+3	-17	4480	47,9
8	-1	-7	-15	2020	52,6
9	-1	-5	-15	3022	48,7
10	-4	-5	-16	3911	49,2

Тп – температура помутнения; ПТФ – предельная температура фильтруемости; Тз – температура застывания; ЦИ – цетановый индекс.

Так, можно видеть, что по содержанию серы все образцы ДФ, кроме образцов № 2, 3 и 5, не удовлетворяют требованиям [2] (не более 2000 мг/кг). Для использования образцов ДФ № 1, 4, 6-9, в качестве товарного топлива требуется их предварительное обессеривание.

По значениям ЦИ все образцы ДФ соответствуют требованиям [2] (не менее 45 пунктов).

Результаты определения низкотемпературных свойств образцов прямогонных ДФ показали, что образцы ДФ № 4, 6 и 7 не удовлетворяют требованиям [2] даже для марки Л (летнее) ДТ (ПТФ не выше -5 °С), образцы ДФ № 8 и 9 относятся к марке Л ДТ, а образцы ДФ № 1, 2, 3 и 5 относятся к марке Е (межсезонное) ДТ (ПТФ не выше -15 °С). Применение исследуемых образцов прямогонных ДФ в зимних или арктических условиях возможно только в случае использования депрессорных присадок либо каталитической переработки.

Таким образом, можно сделать вывод, что в соответствии с требованиями [2] образцы ДФ № 2 и 3 могут использоваться в качестве товарного ДТ марки Е. Для того чтобы использовать остальные образцы (ДФ № 1, 4-9) в качестве товарного ДТ, необходимо доведение их характеристик до требуемых стандартами значений.

3.2 Результаты определения состава образцов прямогонных дизельных фракций

Результаты определения группового и структурно-группового состава исследуемых образцов прямогонных ДФ приведены в Таблицах 3.4-3.6.

Таблица 3.4 – Результаты определения группового состава образцов ДФ

Образец ДФ	**Содержание углеводородов, % мас.**		
	Ароматические	**Нафтеновые**	**Парафиновые**
1	25,8	27,2	47,0
2	25,2	28,2	46,6
3	23,8	29,0	47,2
4	24,1	28,4	47,6
5	22,8	32,6	44,6
6	21,5	31,0	47,5
7	34,5	10,9	54,6
8	26,1	23,5	50,4
9	25,3	20,3	54,3
10	25,6	24,0	50,5

Образцы ДФ имеют различный групповой состав (Таблица 3.4). Так в исследуемых образцах ДФ преобладающей группой углеводородов являются парафиновые углеводороды, нафтеновые углеводороды занимают промежуточную позицию, наименьшую долю в составе образцов занимают ароматические углеводороды.

Если сравнить групповой состав образцов ДФ видно, что у образца ДФ №7 содержание парафиновых и ароматических углеводородов выше – 54,6 % мас. и 34,5 % мас. соответственно, а содержание нафтеновых ниже – 10,88 % мас., чем у остальных образцов ДФ. А у образца ДФ № 5 наоборот содержание парафиновых углеводородов ниже – 44,6 % мас., а содержание нафтеновых выше – 32,6 % мас. по сравнению с остальными образцами ДФ. Образец № 6 характеризуется наименьшим содержанием ароматических углеводородов – 21,5 % мас.

Из результатов, представленных в Таблице 3.5 видно, что наибольшая доля атомов углерода в образцах ДФ находится в парафиновых цепях, а наименьшая в ароматических кольцах.

Таблица 3.5 – Результаты n – d – M анализа образцов ДФ

Образец ДФ	**Распределение углерода, % мас.**			
	$C_{ар}$	$C_{н}$	$C_{к}$	$C_{п}$
1	8,1	25,9	33,9	66,1
2	13,2	41,2	54,5	45,5
3	14,4	35,3	49,6	50,4
4	14,6	33,3	47,9	52,1
5	16,0	32,6	48,7	51,3
6	15,4	32,0	47,4	52,6
7	17,0	22,5	39,5	60,5
8	15,9	27,9	43,8	56,2
9	15,5	26,0	41,4	58,6
10	13,7	13,7	13,7	13,7

При сравнении распределения углерода в образцах ДФ видно, что у образца ДФ № 1 количество углерода в парафиновых цепях выше – 60,076 % мас., а в нафтеновых структурах и ароматических кольцах ниже – 25,860 % мас. и 8,063 % мас. соответственно, чем в остальных образцах ДФ. У образца ДФ № 2 наоборот доля углерода в парафиновых цепях ниже – 45,529 % мас., а содержание

в нафтеновых структурах выше – 41,242 % мас. по сравнению с остальными образцами ДФ. Образец ДФ № 7 характеризуется наибольшей долей углерода в ароматических кольцах – 17,003 % мас., среди всех образцов ДФ.

Таблица 3.6 – Содержание колец в «средней молекуле» образцов ДФ

Образец ДФ	**Среднее число колец в молекуле**		
	$K_{ар}$	$K_н$	$K_о$
1	0,225	0,736	0,961
2	0,285	0,931	1,216
3	0,330	0,839	1,169
4	0,324	0,771	1,095
5	0,378	0,798	1,176
6	0,355	0,764	1,119
7	0,641	0,879	1,520
8	0,436	0,781	1,217
9	0,421	0,713	1,134
10	0,348	0,348	0,348

Как можно видеть из результатов, представленных в Таблице 3.6 в исследуемых образцах ДФ среднее число нафтеновых колец больше, чем среднее число ароматических колец.

Если сравнить среднее число колец в образцах ДФ можно видеть, что образец ДФ № 2 лидирует по среднему числу нафтеновых колец в молекуле – 0,931, а образец ДФ № 7 по среднему числу ароматических колец в молекуле – 0,641. Образец ДФ № 9 характеризуется наименьшим средним числом нафтеновых колец – 0,713, образец ДФ №1 – наименьшим средним числом ароматических колец – 0,225 среди всех образцов ДФ.

3.3 Результаты определения низкотемпературных свойств смесей образцов прямогонных дизельных фракций с депрессорными присадками

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей образцов прямогонных ДФ с депрессорными присадками приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты определения низкотемпературных свойств смесей образцов ДФ с депрессорными присадками

Смесь		$T_п$, °C	ПТФ, °C	$T_з$, °C
Образец ДФ	**Присадка**			
1	*A*	-15	-21	-41
	B	-15	-27	-37
	C	-15	-30	-45
2	*A*	-12	-29	-39
	B	-12	-24	-47
	C	-12	-28	-44
3	*A*	-12	-28	-49
	B	-12	-28	-47
	C	-13	-24	-52
4	*A*	-1	-4	-38
	B	1	0	-12
	C	0	-3	-37
5	*A*	-13	-25	-50
	B	-14	-20	-40
	C	-13	-30	-52
6	*A*	0	-3	-38
	B	0	-2	-28
	C	0	-3	-39
7	*A*	3	3	-47
	B	2	2	-42
	C	2	2	-45
8	*A*	-6	-7	-45
	B	-4	-12	-27
	C	-8	-7	-43
9	*A*	-5	-7	-47
	B	-3	-4	-43
	C	-1	-10	-30

Таким образом, из результатов, представленных в Таблице 3.7 можно видеть, что:

– для образца ДФ № 1 добавление присадки *A* позволяет получать топливо, соответствующее требованиям [2] для марки Е ДТ; добавление присадок *B* и *C* – соответствующее марке З ДТ;

– для образцов ДФ № 2 и 5 добавление присадки *B* позволяет получать топливо, соответствующее требованиям [2] для марки Е ДТ; добавление присадок *A* и *C* – соответствующие марке З ДТ;

– для образца ДФ № 3 добавление присадки *C* позволяет получать топливо, соответствующее требованиям [2] для марки Е ДТ; добавление присадок *A* и *B* – соответствующее марке З ДТ;

– для образцов ДФ № 4, 6 и 7 добавление присадок *A, B* и *C* не позволяет получать топливо, соответствующие требованиям [2];

– для образца прямогонной ДФ № 8 добавление присадок *A, B* и *C* позволяет получать топливо, соответствующее требованиям [2] для марки Л ДТ;

– для образца прямогонной ДФ № 9 добавление присадок *A* и *C* позволяет получать топливо, соответствующее марке Л ДТ; добавление присадки *B* не позволяет получать топливо, соответствующее требованиям [2].

3.4 Анализ влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства прямогонных дизельных фракций

Изменения низкотемпературных свойств образцов прямогонных ДФ при добавлении депрессорных присадок представлены в Таблице 3.8.

Из экспериментальных данных видно, что общий характер поведения ДФ в присутствии присадок схожий – наблюдается улучшение низкотемпературных свойств. Как можно видеть из данных, представленных в Таблице 3.8, депрессорные присадки практически не оказали влияния на $T_п$ образцов ДФ, наиболее значительное влияние присадки оказали на $T_з$ образцов ДФ.

Сравнительный анализ показывает, что наиболее эффективной в отношении $T_п$ образцов прямогонного ДФ являются присадки *A* и *C* (среднее снижение $T_п$ на 2°С), в отношении ПТФ – присадка *C* (среднее снижение ПТФ на 4 °С), в отношении $T_з$ – присадка *A* (среднее снижение $T_з$ на 20 °С).

Неодинаковое влияние депрессорных присадок на низкотемпературные свойства ДФ объясняется влиянием состава ДФ на эффективность действия депрессорных присадок.

Таблица 3.8 – Изменения низкотемпературных свойств образцов прямогонного ДФ при добавлении депрессорных присадок

Образец ДФ	**Δ $T_п$, °C**	**Δ ПТФ, °C**	**Δ $T_з$, °C**
Присадка *A*			
1	0	0	6
2	0	7	7
3	0	4	4
4	6	5	33
5	0	8	21
6	0	1	19
7	0	0	30
8	5	0	30
9	4	2	32
Среднее	***2***	***3***	***20***
Присадка *B*			
1	0	6	2
2	0	2	15
3	0	4	2
4	4	1	7
5	1	3	11
6	0	0	9
7	1	1	25
8	3	5	12
9	2	1	28
Среднее	***1***	***2***	***12***
Присадка *C*			
1	0	9	10
2	0	6	12
3	1	0	7
4	5	4	32
5	0	13	23
6	0	1	20
7	1	1	28
8	7	0	28
9	0	5	15
Среднее	***2***	***4***	***19***

3.5 Анализ влияния состава прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок

Сводные данные необходимые для анализа влияния состава (фракционного, группового, структурно-группового, углеводородного) образцов прямогонных ДФ на эффективность действия депрессорных присадок представлены в Таблице 3.9.

В результате экспериментальных исследований установлено, что эффективность действия одних и тех же присадок при добавлении к ДФ различного состава существенно различается, что очевидно связано с влиянием состава топлива.

Из результатов, представленных в Таблице 3.9 можно видеть, что с увеличением содержания в ДФ парафинов влияние депрессорных присадок на $T_з$ повышается, а на ПТФ снижается. Если выстроить исследуемые образцы ДФ в порядке увеличения содержания парафинов, то получится следующий ряд:

№ 5, № 2, № 1, № 3, № 6, № 4, № 8, № 9, № 7

Эффект отчётливо наблюдается на образцах ДФ № 5 и 7: образец ДФ № 7 характеризуется наиболее высоким содержанием парафинов (54,6 % мас.) и наиболее высоким средним эффектом действия депрессорных присадок на $T_з$ (28 °С); в то время как образец ДФ № 5 характеризуется наиболее низким содержанием парафинов (44,6 % мас.) и наиболее высоким средним эффектом действия депрессорных присадок на ПТФ (8 °С). Также сильное влияние присадок на $T_з$ образцов ДФ № 9 и 8 (средний эффект 25 °С и 23 °С соответственно), характеризующихся сравнительно высоким содержанием парафинов (54,3 % мас. и 50,4 % мас. соответственно), а также сильное влияние присадок на ПТФ образцов ДФ № 2 и 1 (средний эффект 5 °С для обоих образцов ДФ), характеризующихся сравнительно низким содержанием парафинов (46,6 % мас. и 47,0 % мас. соответственно).

Полученный эффект находит объяснение в механизме действия депрессорных присадок – адсорбции на поверхности зарождающихся кристаллов и препятствии их росту. Т.е. депрессорные присадки могут начать действовать только при появлении первых кристаллов – в случае топлива с высоким

содержанием парафинов, кристаллы появляются уже при незначительном снижении температуры и запускают действие присадки, что позволяет ДФ даже при весьма низких температурах не терять текучесть (высокая эффективность в отношении $T_з$). Однако, в случае высокого содержания в топливе парафинов, число зарождающихся кристаллов велико и приводит к забиванию стандартного фильтрующего элемента (малая эффективность в отношении ПТФ).

Выявленный эффект имеет важное практическое следствие – возможность повышения эффективности действия депрессорных присадок в отношении $T_з$ ДТ путем добавления к топливу парафинов.

Анализируя данные, представленные в Таблице 3.9, следует также отметить негативный эффект высокого содержания легких фракций в составе образцов на эффективность действия депрессорных присадок в отношении ПТФ. Данный эффект наглядно прослеживается для образцов ДФ № 6 и 3, характеризующихся низкими температурами начала кипения (122 °С и 138 °С соответственно). Так сравнивая образец ДФ №6 с образцом ДФ № 4 (характеризуются практически одинаковым содержанием парафинов), можно видеть, что для более тяжелого образца ДФ № 4 (начало кипения – 142 °С) средняя эффективность действия присадок в отношении ПТФ на 2 °С выше чем для образца ДФ № 6.

Данный эффект объясняется тем, что наличие легких фракций в составе ДФ приводит к снижению общего содержания более тяжелых углеводородов, которые при понижении температуры кристаллизуются в первую очередь и запускают действие присадки. Дальнейшее снижение температуры приводит к одновременному образованию значительного числа кристаллов и забиванию стандартного фильтрующего элемента (малая эффективность в отношении ПТФ).

Выявленный эффект также имеет важное практическое следствие – одновременное вовлечение легких фракций и депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств имеет негативный эффект и является нецелесообразным.

Анализ эффективности действия депрессорных присадок в отношении $T_з$ образов ДФ № 1, 2 и 4, позволил выявить следующий эффект: влияние

депрессорных присадок на $T_з$ повышается со снижением содержания в составе ДФ ароматических углеводородов и повышением среднего числа ароматических колец в молекуле.

Так в ряду образцов ДФ №4, №2, №1 (характеризуются близкими содержаниями парафинов), увеличивается содержание ароматических углеводородов (24,05 % мас., 25,15 % мас., 25,79 % мас. соответственно), уменьшается среднее число ароматических колец в молекуле (0,324; 0,285 и 0,225 соответственно) и снижается средний эффект действия депрессорных присадок на $T_з$ (24 °С, 11 °С и 6 °С соответственно).

Данный эффект объясняется тем, что молекулы ароматических углеводородов являются полярными и перетягивают на себя депрессорные присадки, препятствуя тем самым взаимодействию присадок с зарождающимися кристаллами (снижение эффективности действия присадок), при этом полициклические ароматические углеводороды являются менее полярными и оказывают менее негативный эффект.

Выводы по главе 3. В главе 3 представлены основные физико-химические и эксплуатационные характеристики исследуемых образцов прямогонных дизельных фракций, а также их смесей с депрессорными присадками. Выявлены закономерности влияния состава образцов прямогонных ДФ на эффективность действия депрессорных присадок. Установлено, что эффективность действия присадок в отношении температуры застывания повышается с увеличением содержания в составе ДФ парафинов, снижением содержания ароматических углеводородов и повышением среднего числа ароматических колец в молекуле. Эффективность действия депрессорных присадок в отношении ПТФ повышается со снижением содержания в составе дизельного топлива парафинов и повышением температуры начала кипения дизельного топлива. Показано, что на эффективность действия низкотемпературной присадки наиболее негативное влияние оказывает содержание в составе дизельного топлива наиболее полярных ароматических углеводородов.

Таблица 3.9 – Влияние состава образцов прямогонных ДФ на эффективность действия депрессорных присадок

Характеристика	**Образец ДФ**								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
$\Delta T_{п}$ ср., °С	0	0	0	5	0	0	1	5	2
Δ ПТФ ср., °С	5	5	3	3	8	1	1	2	2
$\Delta T_{з}$ ср., °С	6	11	4	24	18	16	28	23	25
Температура начала кипения, °С	160	149	138	142	145	122	161	145	74
Температура отгона 10 % об., °С	189	190	161	164	159	166	248	159	152
Температура отгона 50 % об., °С	248	262	247	265	251	270	321	264	258
Температура отгона 90 % об., °С	338	332	330	333	312	362	357	346	326
Плотность при 15 °С, кг/м^3	831,5	837,5	831,1	842,3	832,5	843,1	871,9	825,3	831,8
Содержание парафинов, % мас.	47,00	46,63	47,16	47,57	44,61	47,50	54,58	50,36	54,33
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	25,79	25,15	23,82	24,05	22,82	21,50	34,54	26,13	25,34
$K_{ар}$	0,225	0,285	0,330	0,324	0,378	0,355	0,641	0,436	0,421

4. ВЛИЯНИЕ УЗКИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

4.1 Анализ состава и характеристик исходного образца прямогонной дизельной фракции

Результаты определения состава и характеристик образца ДФ №10, согласно обозначенным методикам, представлены в Таблицах 3.1-3.6.

Как можно видеть из полученных данных, согласно требованиям [2] по плотности (не более 843,4 кг/м^3) и кинематической вязкости (1,8-5,0 мм^2/с) образец ДФ №10 соответствует маркам Л, Е и З. По содержанию серы образец не соответствует требованиям [2] (не более 2000 мг/кг). Для использования исследуемого образца в качестве товарного топлива требуется его предварительное обессеривание.

По ЦИ образец ДФ №10 соответствует требованиям [2] для всех марок топлива (не менее 45 пунктов).

По фракционному составу образец согласно требованиям [2] не соответствует только требованиям, предъявляемым к марке А ДТ (50 % об. перегоняется при температуре не выше 255 °С).

Согласно требованиям [2] по ПТФ образец ДФ №10 соответствует только марке Л ДТ (не выше -5 °С). Таким образом, использование исследуемого образца в зимнее время или в арктических условиях возможно только в случае применения депрессорных присадок или каталитической переработки.

4.2 Результаты определения низкотемпературных свойств узких дизельных фракций

Для выделения узких дизельных фракций в работе был использован образец ДФ №7. Результаты определения низкотемпературных свойств узких ДФ представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Низкотемпературные свойства узких ДФ

Образец	***$T_п$*, °C**	**ПТФ, °C**	***$T_з$*, °C**
ЛДФ	-24	-21	-41
СДФ	-6	-7	-13
ТДФ	+6	+6	+1

Как можно видеть из данных, представленных в Таблице 4.1, наилучшими низкотемпературными характеристиками обладает ЛДФ, а наихудшими ТДФ. Стоит отметить, что $T_п$ и ПТФ легкой и средней узких ДФ являются отрицательными, в то время как у образца прямогонного ДТ, используемого для выделения узких ДФ, данные характеристики являются положительными. Данные результаты объясняются составом фракций – ЛДФ и СДФ практически не содержат в своем составе тяжелых н-парафинов, присутствие которых значительно ухудшает низкотемпературные свойства топлива.

4.3 Результаты определения содержания нормальных парафинов в узких дизельных фракциях

Результаты определения содержания н-парафинов в узких ДФ представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Содержание н-парафинов в узких ДФ

Образец	**Содержание, % мас.**					
	C_{10}-C_{15}	**C_{16}-C_{20}**	**C_{21}-C_{25}**	**C_{26}-C_{30}**	**C_{31}+**	**Общее**
ЛДФ	2,724	2,360	0,484	0,017	0,000	5,586
СДФ	2,376	2,896	0,910	0,022	0,005	6,208
ТДФ	1,753	3,565	2,002	0,096	0,028	7,445

Как можно видеть из данных, представленных в Таблице 4.2, больше всего н-парафинов содержится в ТДФ, содержание н-парафинов в СДФ на 16,6 % меньше чем в ТДФ, а содержание н-парафинов в ЛДФ на 25,0 % меньше чем в ТДФ. Говоря о структуре н-парафинов, можно видеть, что содержание легких н-парафинов (с числом атомов углерода C_{10}-C_{15}) максимально в ЛДФ. Преобладающей группой н-парафинов в СДФ и ТДФ являются н-парафины С16-С20, при этом содержание н-парафинов C_{21}-C_{25} в ТДФ более чем в 2 раза больше, чем в СДФ и в 4 раза больше чем в ЛДФ.

4.4 Исследование влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства образца прямогонной дизельной фракции и узких дизельных фракций

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей образца ДФ №10 и узких ДФ с депрессорной присадкой представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Низкотемпературные свойства смесей образца ДФ №10 и узких ДФ с депрессорной присадкой

Смесь	**$T_п$, °C**	**ПТФ, °C**	**$T_з$, °C**
ДФ №10+Ad	-6	-25	-36
ЛДФ+Ad	-26	-47	-60
СДФ+Ad	-14	-10	-41
ТДФ+Ad	+6	+6	-38

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что добавление присадки к исходному образцу ДФ №10 практически не изменяет его $T_п$ (снижение на 2 °C), однако оказывает значительное влияние на ПТФ и $T_з$ – каждая из характеристик снизилась на 20 °C. Образец ДФ №10 при добавлении депрессорной присадки по ПТФ соответствует требованиям [2] для марки З топлива (не выше -25 °C).

Добавление депрессорной присадки к узким ДФ положительно сказывается на их низкотемпературных свойствах. Изменение низкотемпературных свойств узких ДФ при добавлении к ним депрессорной присадки представлено на Рисунке 4.1.

Из результатов, представленных на Рисунке 4.1, следует, что присадка по-разному действует на фракции с различными пределами выкипания.

Добавление присадки наиболее эффективно в отношении $T_з$ ТДФ. Выявленный эффект находит объяснение в механизме действия депрессорных присадок. Содержание н-парафинов в ТДФ больше, чем в средней и легкой фракциях, поэтому кристаллообразование происходит быстрей, что влечет за собой более быстрое начало действия присадки и в итоге больший эффект.

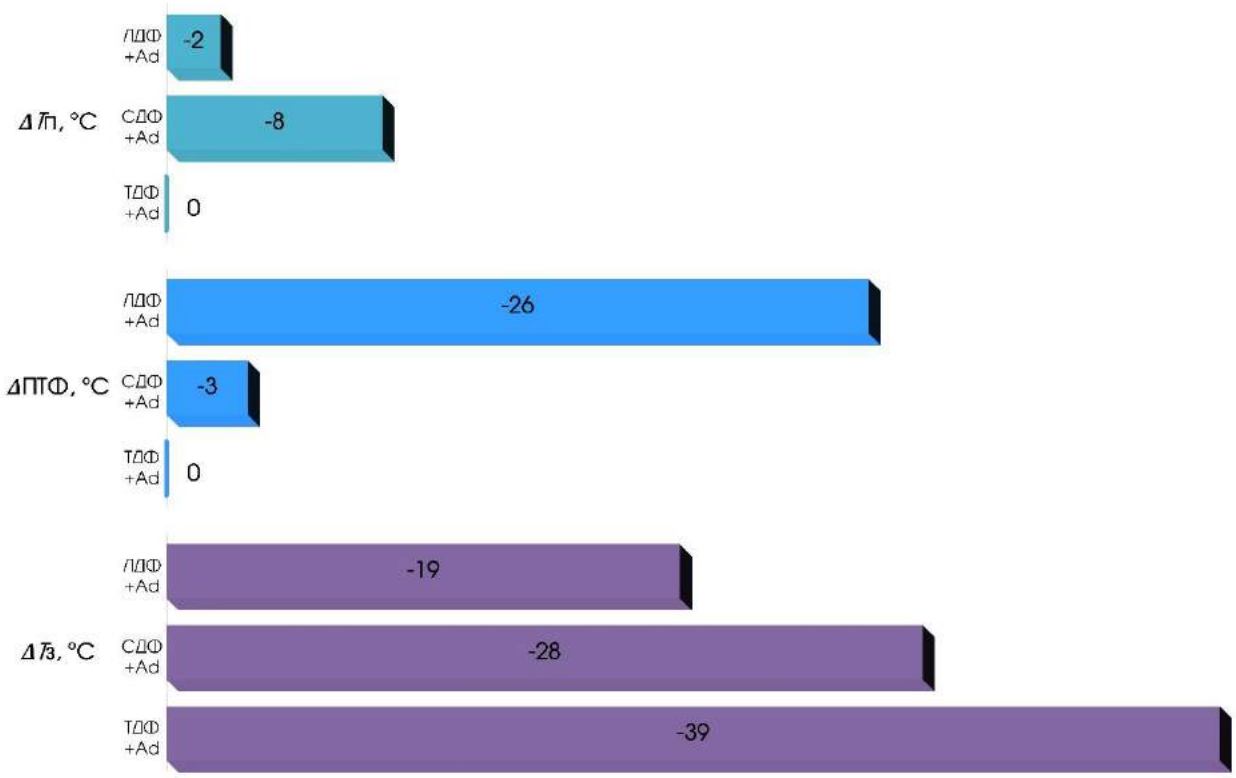

Рисунок 4.1 – Изменение низкотемпературных свойств узких ДФ при добавлении депрессорной присадки

Относительно ПТФ добавление присадки наиболее эффективно для ЛДФ, однако эффективность действия в отношении $T_з$ является самой низкой. Данный эффект связан с размерами кристаллов. Кристаллы н-парафинов, образующиеся в легкой фракции, имеют меньший размер, чем кристаллы, содержащиеся в средней и тяжелой фракциях, что позволяет им значительно проще проходить через стандартный фильтрующий элемент. Присадка же дополнительно не позволяет мелким кристаллам объединяться в более крупные структуры.

Результаты исследования показали, что $T_п$ СДФ является более восприимчивой к добавлению депрессорной присадки, чем $T_п$ ЛДФ и ТДФ. Данный эффект предположительно связан с наиболее высоким содержанием в СДФ моноциклических ароматических углеводородов, являющихся растворителем для н-парафинов. Присутствие в смеси депрессорной присадки, дополнительно, препятствует укрупнению мелких кристаллов, что проявляется в снижении $T_п$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для более эффективного действия депрессорной присадки необходимо учитывать

содержание различных узких фракций в топливе, так как в зависимости от их содержания, будет изменяться эффективность действия присадки.

4.5 Результаты определения низкотемпературных свойств смесей исходного образца прямогонной дизельной фракции с узкими дизельными фракциями и депрессорной присадкой

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей исходного образца прямогонной ДФ №10 с узкими ДФ и депрессорной присадкой представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Низкотемпературные свойства смесей исходного образца прямогонной ДФ с узкими ДФ с депрессорной присадкой

Смесь	$T_п$, °C	ПТФ, °C	$T_з$, °C
ДФ №10+Ad	-6	-25	-36
ДФ №10+1 % ЛДФ+Ad	-6	-20	-37
ДФ №10+3 % ЛДФ+Ad	-5	-15	-36
ДФ №10+5 % ЛДФ+Ad	-6	-20	-35
ДФ №10+10 % ЛДФ+Ad	-6	-19	-36
ДФ №10+1 % СДФ+Ad	-6	-17	-34
ДФ №10+3 % СДФ+Ad	-6	-19	-35
ДФ №10+5 % СДФ+Ad	-7	-21	-36
ДФ №10+10 % СДФ+Ad	-7	-20	-35
ДФ №10+1 % ТДФ+Ad	-5	-19	-34
ДФ №10+3 % ТДФ+Ad	-6	-19	-35
ДФ №10+5 % ТДФ+Ad	-6	-17	-42
ДФ №10+10 % ТДФ+Ad	-6	-17	-36

Исходя из данных, представленных в Таблице 4.5, все смеси с ЛДФ, СДФ и ТДФ по ПТФ соответствуют требованиям [2] для марки Е ДТ (не выше -15 °C).

Среди смесей с ЛДФ наилучшими низкотемпературными характеристиками обладает смесь ДФ №10+1 % ЛДФ+Ad; для СДФ – смесь ДФ №10+5 % СДФ+Ad; для ТДФ – наилучшим значением ПТФ обладают смеси с содержанием 1 и 3 % об. ТДФ, по значению $T_з$ наилучшей является смесь ДФ №10+5 % ТДФ+Ad.

4.6 Исследование влияния добавления легкой дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки

Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ№10 с депрессорной присадкой при добавлении ЛДФ представлено на Рисунке 4.2.

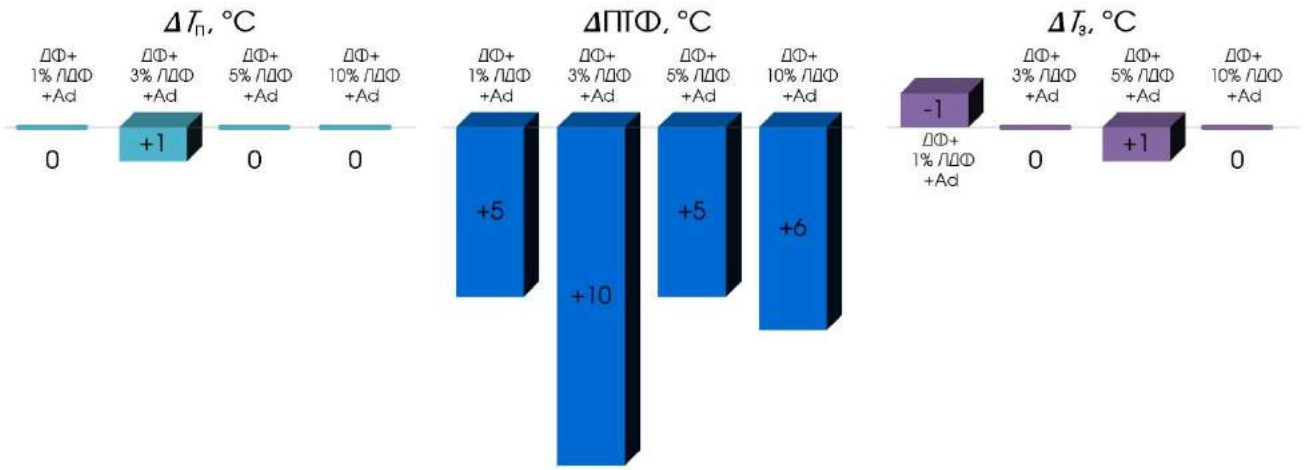

Рисунок 4.2 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении ЛДФ

Из результатов, представленных на Рисунке 4.2, следует, что добавление ЛДФ к смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ. Наибольший отрицательный эффект наблюдается для смеси с добавлением 3 % об. ЛДФ. Ослабление негативного эффекта на ПТФ при добавлении более высоких концентраций ЛДФ (5, 10 % об.) связано с общим улучшением низкотемпературных свойств смеси за счет добавления легкой ДФ, характеризующейся хорошими низкотемпературными свойствами, компенсирующими негативное влияние на эффективность действия присадки. При этом можно видеть, что добавление ЛДФ практически не оказывает влияния на $T_п$ и $T_з$ для всех смесей (изменение температур ±1 °C находится в пределах погрешности экспериментальных методов определения данных свойств).

Полученные результаты согласуются с представлениями о механизме действия депрессорных присадок. Добавление ДФ 180-240 °C уменьшает содержание в смеси наиболее тяжелых (высококипящих, легкозастывающих) углеводородов, которые быстро кристаллизуются, а так как депрессорные присадки могут начать действовать только при образовании первых кристаллов н-

парафинов, то присутствие присадки в данном случае не приносит результата. ПТФ с добавлением ЛДФ ухудшается, поскольку присадка не успевает вступить во взаимодействие со всеми образовавшимися мелкими кристаллами н-парафинов, но их количества достаточно для того, чтобы забить стандартный фильтрующий элемент.

Таким образом, можно сделать вывод, что одновременное добавление ЛДФ и депрессорной присадки для улучшения низкотемпературных свойств ДФ является нецелесообразным. Добавление легкой фракции не только не повышает эффективность действия депрессорной присадки, но и имеет отрицательный эффект в отношении ПТФ по сравнению со смесью только с присадкой без добавления ЛДФ.

4.7 Исследование влияния добавления средней дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки

Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении СДФ представлено на Рисунке 4.3.

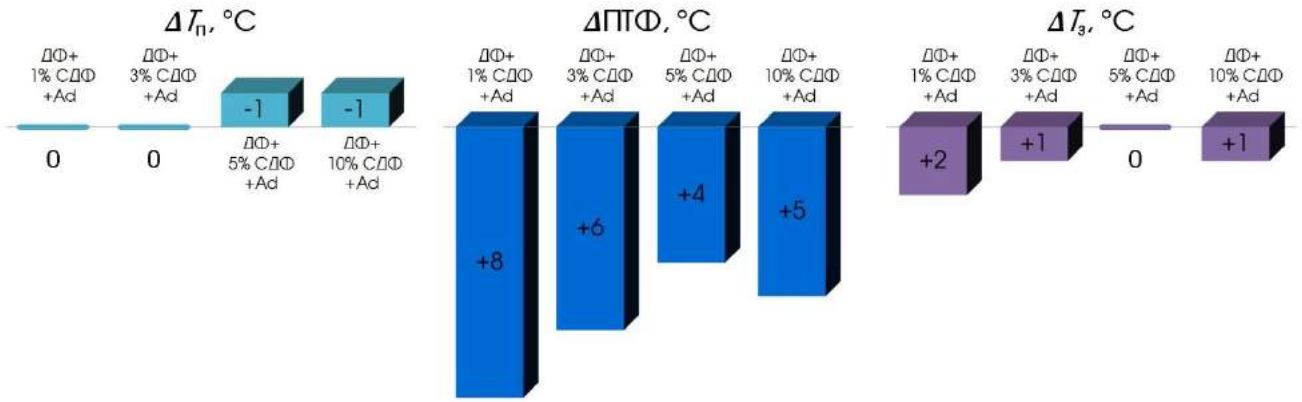

Рисунок 4.3 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении СДФ

Из результатов, представленных на Рисунке 4.3, следует, что добавление СДФ к смеси ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ, при этом при увеличении содержания СДФ в смеси негативный эффект в отношении ПТФ снижается. Также можно видеть, что добавление СДФ не оказывает влияния на $T_п$ и $T_з$ для всех смесей (изменение температур ±2 °C

находится в пределах погрешности экспериментальных методов определения данных свойств).

Полученные результаты также находят объяснение в механизме действия депрессорных присадок. Средняя ДФ содержит в своем составе, как легкие углеводороды, так и относительно тяжелые. Добавление ДФ 240-300 °С уменьшает содержание в смеси наиболее тяжелых углеводородов, запускающих действие депрессорной присадки, эффективность действия присадки снижается. Вместе с тем добавление СДФ увеличивает содержание в смеси относительно тяжелых углеводородов (привносимых СДФ), которые формируют первые центры кристаллизации, позволяя депрессорной присадке начать действовать, негативный эффект в отношении ПТФ снижается.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что одновременное добавление СДФ и депрессорной присадки для улучшения низкотемпературных свойств ДФ является нецелесообразным. Снижения отрицательного эффекта на ПТФ можно добиться добавлением значительного количества СДФ.

4.8 Исследование влияния добавления тяжелой дизельной фракции на эффективность действия депрессорной присадки

Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении ТДФ представлено на Рисунке 4.4.

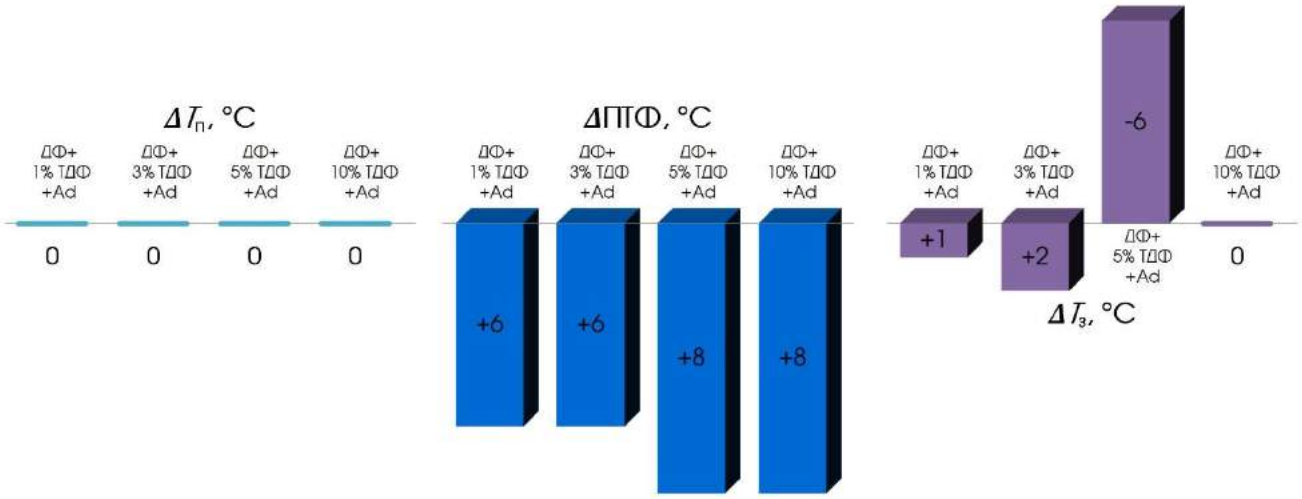

Рисунок 4.4 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца прямогонного ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении ТДФ

Из результатов, представленных на Рисунке 4.4, следует, что добавление ТДФ к смеси ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ, при этом при увеличении содержания ТДФ в смеси негативный эффект в отношении ПТФ повышается. Также можно видеть, что добавление ТДФ не оказывает влияния на $T_п$ для всех смесей. При этом добавление небольшого количества ТДФ оказывает незначительное отрицательное влияние на $T_з$ смеси (1-2 °С), в то время как добавление 5 % об. ТДФ позволяет понизить $T_з$ смеси на 6 °С, а добавление 10 % об. ТДФ не изменяет $T_з$ смеси.

Полученные результаты также согласуются с механизмом действия депрессорных присадок. Присадка начинает действовать при образовании первых кристаллов парафинов. При этом добавление ДФ 300-360 °С увеличивает содержание наиболее тяжелых углеводородов, которые быстро кристаллизуются и запускают действие присадки. Отрицательное влияние на ПТФ при этом связанно с размерами кристаллов тяжелых углеводородов, поскольку, несмотря на то, что присадка останавливает рост кристаллов, исходные кристаллы достаточно велики и в любом случае забивают стандартный фильтрующий элемент. При этом присадка все же мешает кристаллам соединиться в полноценную твердую структуру, что подтверждают результаты, полученные для $T_з$.

Таким образом, можно сделать вывод, что одновременное добавление депрессорной присадки и небольших количеств ТДФ для улучшения низкотемпературных свойств ДФ является целесообразным. Стоит отметить, что полученные результаты имеют важное практическое значение, поскольку вовлечение тяжелых ДФ в производство товарных топлив, позволяет значительно увеличить сырьевой пул предприятий.

Выводы по главе 4. В главе 4 представлены основные физико-химические и эксплуатационные характеристики выделенных узких дизельных фракций, а также их смесей с прямогонной дизельной фракцией и депрессорной присадкой**.** Выявлены закономерности влияния содержания узких ДФ (легкой 180-240 °С, средней 240-300 °С, тяжелой 300-360 °С) в составе прямогонных ДФ на эффективность действия низкотемпературных присадок. Показано, что

содержание узких ДФ практически не оказывает влияния на эффективность действия присадок в отношении температуры помутнения топлива. Добавление узких ДФ оказывает отрицательный эффект на действие низкотемпературных присадок в отношении ПТФ, при этом с увеличением содержания легкой и средней ДФ отрицательный эффект снижается, а при увеличении содержания тяжелой ДФ – увеличивается. Наибольшее ухудшение ПТФ (повышение на 10 °С) наблюдается при добавлении 3 % об. легкой ДФ. Установлено, что содержание легких и средних ДФ практически не влияет на эффективность действия присадок в отношении температуры застывания (наблюдается изменение в пределах погрешности метода измерения), при этом добавление 5 % об. тяжелой ДФ позволяет значительно снизить температуру застывания топлива (на 6 °С). Таким образом, показано, что для улучшения температуры застывания дизельного топлива одновременно с депрессорной присадкой целесообразно вовлекать небольшие количества тяжелой ДФ; одновременное вовлечение с депрессорной присадкой средней и легкой ДФ является нецелесообразным, а вовлечение легкой ДФ приводит к существенному ухудшению ПТФ ДФ.

5 ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ПЕРЕРАБОТКОЙ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

5.1 Состав и свойства сырьевых прямогонных дизельных фракций

В Таблицах 5.1-5.4 представлены физико-химические свойства, эксплуатационные характеристики и состав прямогонных ДФ, используемых в качестве сырья для переработки на цеолитном катализаторе, определенные согласно ранее описанным методикам, представленным в разделе 2.

Таблица 5.1 – Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики сырьевых прямогонных ДФ

Характеристика	ДФ №11	ДФ №12	ДФ №13	ДФ №14	ДФ №15
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,8331	0,8365	0,8220	0,8426	0,8373
Вязкость динамическая при 20 °С, мПа·с	3,3251	3,4553	2,5774	5,9931	3,3033
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм^2/с	3,9953	4,148	3,1492	7,1415	3,9629
Содержание серы, мг/кг	2052	3911	2865	4611	5781
$T_п$, °С	-4	-4	0	8	-4
ПТФ, °С	-3	-5	0	-1	-5
$T_з$, °С	-31	-16	-17	-36	-14
ЦИ, пункты	50,7	50,9	50,7	60,6	50,1
Молекулярная масса, г/моль	196,25	198,02	195,60	242,16	191,73

Из результатов, представленных в Таблицах 5.1 и 5.2, следует, что согласно требованиям [2] по плотности ДФ №11 и №13 соответствуют марке А, ДФ №12, 14, 15 соответствуют марке З. По значениям вязкости ДФ №12 соответствует марке Е, ДФ №14 не удовлетворяет требованиям, предъявляемым ни к одной марке дизельного топлива, все остальные ДФ соответствуют марке А. По значению ЦИ все ДФ соответствуют требованиям [1]. По содержанию серы ни одна из ДФ не соответствует требованиям стандартов [1, 2], что характерно для прямогонных фракций.

Таблица 5.2 – Фракционный состав сырьевых прямогонных ДФ

Фракционный состав, °С	ДФ №11	ДФ №12	ДФ №13	ДФ №14	ДФ №15
н.к.	74	134	149	50	145
10	124	183	170	122	190
20	159	205	182	195	208
30	199	226	196	280	227
40	232	245	217	322	244
50	256	263	242	346	261
60	281	281	264	352	278
70	314	299	293	360	295
80	321	315	322	360	309
90	339	342	348	360	329
95	345	352	355	360	335

По низкотемпературным свойствам ДФ №12 и №15 соответствуют требованиям, предъявляемым к марке Л. ДФ №11, 13, 14 не соответствуют требованиям ни для одной марки ДТ.

По фракционному составу ДФ №13 соответствует марке А, ДФ №14 не соответствует ни одной марке ДТ, остальные ДФ – соответствуют марке З.

Таблица 5.3 – Групповой состав сырьевых прямогонных ДФ

Содержание, % мас.	ДФ №11	ДФ №12	ДФ №13	ДФ №14	ДФ №15
Парафины	50,1	50,5	60,3	64,0	49,6
Нафтены	27,3	24,0	17,5	8,5	23,7
Ароматические	22,6	25,5	22,2	27,5	26,6

Согласно результатам определения группового углеводородного состава, представленным в Таблице 5.3, характерным для всех ДФ является высокое содержание парафиновых углеводородов. При этом наибольшее содержание парафиновых и ароматических углеводородов, среди исследуемых ДФ, наблюдается в составе ДФ №14, для данного образца также наблюдается наименьшее содержание нафтеновых углеводородов, что согласуется с результатами определения фракционного состава (содержание керосиновой фракции с высоким содержанием нафтенов минимально). Наименьшим содержанием ароматических углеводородов характеризуется ДФ №13, а наибольшим содержанием нафтеновых – ДФ №11.

Таблица 5.4 – Структурно-групповой состав сырьевых прямогонных ДФ

Характеристика		ДФ №1	ДФ №2	ДФ №3	ДФ №4	ДФ №5
$C_{ар}$	% мас.	15,365	13,695	13,997	15,831	16,875
$C_{н}$		30,261	27,148	30,282	24,794	27,511
$C_{кол}$		45,626	40,843	44,279	40,625	44,386
$C_{ал}$		54,374	59,157	55,721	59,375	55,614
$K_{ар}$	–	0,410	0,348	0,810	1,152	0,453
$K_{н}$		0,834	0,689	0,372	0,579	0,728
$K_{о}$		1,243	1,037	1,182	1,731	1,181

Из результатов определения структурно-группового состава, представленных в Таблице 5.4, следует, что наибольшее содержание углерода в ароматических кольцах характерно для ДФ №15, в нафтеновых кольцах – для ДФ №13, в алкильных заместителях – для ДФ №14. Кроме того, наибольшим средним числом колец в молекуле характеризуется ДФ №14, а наименьшим – ДФ №12.

5.2 Переработка прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе в условиях варьирования состава сырья и технологических параметров

5.2.1 Переработка на цеолите в условиях варьирования состава сырья

Переработку на цеолите осуществили по методике, представленной в разделе 2.3. Для исследования влияния состава сырья переработку пяти различных образцов проводили при одинаковых (стандартных) технологических параметрах (шифр №3, Таблица 2.2). В Таблицах 5.5-5.8 представлены свойства и составы продуктов, полученные согласно методикам, представленным в разделе 2.4.

Согласно результатам, представленным в Таблице 5.5, в ходе переработки на цеолите плотность продуктов №11.3, 12.3, 13.3, 15.3 незначительно снизилась (снижение составило от 0,0015 до 0,0046 г/см^3), плотность продукта №14.3 незначительно увеличилась (на 0,0036 г/см^3). По плотности продукты №11.3, №13.3, №15.3 соответствуют требованиям, предъявляемым к марке А; продукт №12.3 – марке З; продукт №14.3 – марке Е.

Таблица 5.5 – Свойства продуктов переработки на цеолите, полученных при стандартных технологических параметрах в условиях варьирования состава сырья

Характеристика	Продукт 11.3	Продукт 12.3	Продукт 13.3	Продукт 14.3	Продукт 15.3
	375 °С, 0,35 МПа, 3 $ч^{-1}$				
Плотность при 15 °С, г/$см^3$	0,8311	0,8350	0,8182	0,8462	0,8327
Вязкость динамическая при 20 °С, мПа·с	1,6663	1,8025	1,2978	3,1354	1,5904
Вязкость кинематическая при 20 °С, $мм^2$/с	2,0135	2,1671	1,5948	3,7212	1,9186
Содержание серы, мг/кг	2019	3741	2229	4322	5240
$T_п$, °С	при -70 °С не мутнеет				
ПТФ, °С	-69	-51	-70	-49	-71
$T_з$, °С	при -70 °С не застывает				
ЦИ, пункты	51,8	49,7	52,1	59,3	50,3
Молекулярная масса, г/моль	168,53	150,47	139,31	194,29	187,45
Выход жидких продуктов, % об.	88,7	96,9	98,5	98,2	97,8

ПТФ и кинематическая вязкость всех полученных продуктов значительно снизились. Снижение для ПТФ составило от 46 до 65 °С, снижение кинематической вязкости составило от 1,5544 до 3,4203 $мм^2$/с. Из результатов, представленных в Таблице 5.5, следует, что все продукты, полученные при наборе технологических параметров процесса №3 (стандартные условия) из различных сырьевых ДФ соответствуют требованиям по ПТФ, ЦИ и кинематической вязкости, предъявляемым к ДТ марки А [2].

Снижение плотности, вязкости и ПТФ говорит о протекании реакций крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, что подтверждают данные определения группового углеводородного состава, приведенные в Таблице 5.7.

Содержание серы в продуктах переработки на цеолите не соответствует требованиям [1], что ожидаемо, поскольку в качестве сырья использовались прямогонные ДФ, не подвергнутые процессу гидроочистки. Однако в результате

переработки, для всех образцов наблюдается снижение содержания серы в продуктах относительно сырьевых ДФ (максимальное снижение составляет 636 мг/кг для продукта №13.3), что говорит об активном протекании реакций гидрогенолиза в ходе переработки на цеолитном катализаторе.

Молекулярная масса всех полученных продуктов значительно снизилась относительно исходного сырья (среднее снижение составило 36,74 г/моль), что говорит о протекании реакций крекинга. Полученные значения молекулярных масс продуктов также косвенно свидетельствуют о невысоком содержании в них полициклоароматических соединений (ПЦА) (молекулярная масса пентацена (простейшего представителя ПЦА) составляет 278,36 г/моль), которое строго регламентируется [1].

Таблица 5.6 – Фракционный состав продуктов переработки на цеолите, полученных при стандартных технологических параметрах в условиях варьирования состава сырья

Фракционный состав, °С	Продукт 11.3	Продукт 12.3	Продукт 13.3	Продукт 14.3	Продукт 15.3
	375 °С, 0,35 МПа, 3 $ч^{-1}$				
н.к.	33	39	45	30	38
10	90	123	140	80	101
20	130	162	161	130	156
30	172	191	182	190	192
40	225	230	210	312	226
50	259	256	242	345	255
60	292	281	264	346	271
70	331	302	300	353	302
80	341	341	328	358	324
90	369	356	364	360	340
95	371	358	365	360	354

Из результатов определения фракционного состава полученных продуктов следует, что в результате переработки наблюдается снижение температуры начала кипения: максимальное снижение относительно сырья наблюдается у продукта №15.3 и составляет 107 °С, минимальное – у образца №14.3 (20 °С). Температура выкипания 50 % об. продукта относительно сырья изменяется незначительно: максимальное снижение составляет 7 °С (продукт №12.3), увеличение – 3 °С

(продукт №11.3). Температура выкипания 95 % об. для большинства продуктов увеличивается: максимальное увеличение составляет 26 °С (продукт №11.3). Описанные результаты также свидетельствуют о протекании реакций крекинга, отличительной чертой которых является одновременное получение наиболее легких и тяжелых углеводородов.

Продукты №11.3 и №13.3 не соответствуют требованиям по фракционному составу, предъявляемым к ДТ стандартом [1], в тоже время продукты №12.3, 14.3 и 15.3 соответствуют требованиям для всех марок ДТ.

Таблица 5.7 – Материальный баланс процесса получения низкозастывающих компонентов моторных топлив переработкой прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе

Поступило, % об.	ДФ №11	ДФ №12	ДФ №13	ДФ №14	ДФ №15
	100	100	100	100	100
Содержание, % об.	Продукт 11.3	Продукт 12.3	Продукт 13.3	Продукт 14.3	Продукт 15.3
Газы C_1-C_4	11,3	3,1	1,5	1,8	2,2
Жидкий продукт	88,7	96,9	98,5	98,2	97,8
Фракция н.к.-180 °С	25,5	25,5	28,3	27,8	26,8
Фракция 180-220 °С	9,2	11,7	16,6	4,1	12,4
Фракция 220-360 °С	41,1	55,6	42,6	56,5	58,6
Фракция >360 °С	13,0	4,1	10,9	9,8	0,0
Сумма газовых и жидких продуктов	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*

Таким образом, можно заключить, что в ходе переработки на цеолите ДФ различного состава, с различными исходными низкотемпературными свойствами, несмотря на различия в численных значениях ПТФ, получаются продукты, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ марки А. В то же время, не все образцы соответствуют требованиям, предъявляемым к другим физико-химических свойствам и эксплуатационным характеристикам, в таком случае полученные продукты могут рассматриваться не в качестве готовых

товарных топлив, а в качестве базовых компонентов смешения ДТ, обеспечивающих требуемые низкотемпературные свойства.

Таблица 5.8 – Групповой состав продуктов переработки на цеолите, полученных при стандартных технологических параметрах в условиях варьирования состава сырья

Содержание, % мас.	Продукт 11.3	Продукт 12.3	Продукт 13.3	Продукт 14.3	Продукт 15.3
	375 °С, 0,35 МПа, 3 $ч^{-1}$				
Парафины	36,8	40,6	32,0	34,7	35,6
Δ относительно сырья	↓13,3	↓9,9	↓28,3	↓29,3	↓14,0
Нафтены	25,6	23,3	29,2	21,6	15,8
Δ относительно сырья	↓1,7	↓0,7	↑11,7	↑13,1	↓8,0
Ароматические	37,6	36,2	38,8	43,7	48,6
Δ относительно сырья	↑15,0	↑10,6	↑16,7	↑16,2	↑22,0

Согласно результатам определения группового углеводородного состава (Таблица 5.8), для всех полученных продуктов, характерным является снижение содержания парафиновых углеводородов (в среднем на 19,0 % мас.) и рост содержания ароматических углеводородов (в среднем на 16,1 % мас.). Содержание нафтеновых углеводородов изменяется незначительно: для продуктов №11.3, 12.3, 15.3 наблюдается снижение содержания нафтенов, для продуктов № 13.3, 14.3 наблюдается рост содержания нафтенов.

Таблица 5.9 – Структурно-групповой состав продуктов переработки на цеолите, полученных при стандартных технологических параметрах в условиях варьирования состава сырья

Характеристика		Продукт 11.3	Продукт 12.3	Продукт 13.3	Продукт 14.3	Продукт 15.3
		375 °С, 0,35 МПа, 3 $ч^{-1}$				
$C_{ар}$	% мас.	18,944	23,084	21,248	19,695	25,051
$C_{н}$		35,189	29,043	28,527	28,193	27,084
$C_{кол}$		54,133	52,127	49,775	47,889	52,135
$C_{ал}$		45,867	47,873	50,225	52,111	47,865
$K_{ар}$	–	0,540	0,633	0,567	0,707	0,638
$K_{н}$		1,295	0,805	0,947	1,385	0,866
$K_{о}$		1,835	1,438	1,514	2,092	1,504

В результате переработки на цеолитном катализаторе содержание углерода в алкильных заместителях для всех продуктов относительно сырья снизилось, среднее снижение составило 8,060 % мас. Содержание углерода в ароматических кольцах для всех продуктов относительно сырья напротив повысилось, в среднем 6,425 % мас. Содержание углерода в нафтеновых кольцах для продуктов №11.3, 12.3, 14.3 повысилось, а для продуктов №13.3, 15.3 снизилось. Так же для всех продуктов наблюдается рост числа нафтеновых колец и общего числа колец в средней молекуле.

Анализируя, влияние состава прямогонных ДФ на выход, состав и свойства получаемых продуктов, следует отметить, что с ростом содержания ароматических соединений в сырье наблюдается рост содержания ароматических соединений в получаемых продуктов; с ростом содержания нафтенов в сырье наблюдается снижение содержания нафтенов в получаемых продуктов.

Полученные результаты свидетельствуют о протекании в процессе переработки на цеолите следующих типов химических реакций:

1. Крекинга парафинов, нафтенов, а также ароматических соединений по алкильным заместителям. В пользу протекания этих реакций говорит значительное снижение содержания парафиновых углеводородов в составе всех продуктов, а также снижение содержания нафтеновых углеводородов в составе продуктов №11.3, 12.3, 15.3, сырье для которых обладает наибольшим исходным содержанием нафтенов. Наибольший прирост содержания ароматических соединений наблюдается для образцов №14.3 и 15.3, сырьё для которых характеризуется наибольшим содержанием ароматических соединений, что говорит о том, что ароматические соединения в продуктах представлены как деалкилированными ароматическими углеводородами, оставшимися из сырья, так и ароматическими углеводородами, образовавшимися в ходе переработки на цеолите (в результате протекания реакций перераспределения водорода в олефинах, с образованием непредельных углеводородов, в т.ч. ароматических, а также парафинов).

2. Диенового синтеза, в результате которых происходит образование нафтенов и ароматических углеводородов. В пользу протекания этого типа реакций говорит, как существенный прирост содержания ароматических соединений во всех продуктах, так и прирост содержания нафтеновых углеводородов в продуктах №13.3 и 14.3, полученных из сырья с наименьшим содержанием нафтенов.

3. Перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и парафинов. В пользу протекания этих реакций также говорит, как существенный прирост содержания ароматических соединений во всех продуктах, так и наличие парафинов в продуктах переработки на цеолите, которые, не смотря на снижение содержания, все же остаются в составе.

5.2.2 Переработка на цеолите в условиях варьирования технологических параметров

При выборе оптимальных технологических параметров любого химико-технологического процесса следует учитывать влияние каждого из параметров на общую эффективность процесса, характеристики и выход, получаемых продуктов. Основными регулируемыми технологическими параметрами химико-технологических процессов, как правило, являются температура, давление и объемная скорость подачи сырья.

Переработку на цеолите осуществили по методике, представленной разделе 2.3. Варьирование технологических параметров осуществлялось согласно Таблице 2.4. Определение состава и свойств продуктов переработки на цеолите, осуществлялось по методикам, представленным в разделе 3.3.

В Таблицах 5.10-5.13 представлены результаты определения состава и свойств продуктов переработки на цеолите исходной ДФ №15, полученных в условиях варьирования технологических параметров. Для переработки в условиях варьирования технологических параметров была выбрана исходная ДФ №15, т.к. при переработке данной ДФ получается продукт в наибольшей степени соответствующий требованиям, предъявляемым к ДТ марки А.

Таблица 5.10 – Свойства продуктов переработки на цеолите ДФ №15, полученных в условиях варьирования технологических параметров

Характеристика	Продукт 15.1	Продукт 15.2	Продукт 15.3	Продукт 15.4	Продукт 15.5
	350 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	425 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,70 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 4 $ч^{-1}$
Плотность при 15 °С, г/$см^3$	0,8213	0,8398	0,8327	0,8265	0,8273
Вязкость динамическая при 20 °С, мПа·с	1,6827	1,6000	1,5904	1,4085	1,6244
Вязкость кинематическая при 20 °С, $мм^2$/с	2,0581	1,9140	1,9186	1,7124	1,9733
Содержание серы, мг/кг	4691	2864	5240	3669	5074
$T_п$, °С	при -70 °С не мутнеет				
ПТФ, °С	-70	-56	-71	-70	-70
$T_з$, °С	при -70 °С не застывает				
ЦИ, пункты	53,4	47,8	50,3	52,2	51,2
Молекулярная масса, г/моль	161,02	164,22	187,45	161,22	159,00
Выход жидких продуктов, % об.	99,0	89,4	97,8	94,7	98,5

Таблица 5.11 – Фракционный состав продуктов переработки на цеолите ДФ №15, полученных в условиях варьирования технологических параметров

Фракционный состав, °С	Продукт 15.1	Продукт 15.2	Продукт 15.3	Продукт 15.4	Продукт 15.5
	350 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	425 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,70 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 4 $ч^{-1}$
н.к.	29	41	38	33	28
10	88	120	101	97	92
20	145	154	156	153	155
30	186	191	192	188	183
40	216	227	226	222	223
50	251	255	255	254	251
60	266	280	271	280	275
70	300	304	302	309	300
80	320	335	324	341	330
90	333	355	340	355	340
95	340	360	354	360	348

Таблица 5.12 – Групповой состав продуктов переработки на цеолите ДФ №15, полученных в условиях варьирования технологических параметров

Содержание, % мас.	Продукт 15.1	Продукт 15.2	Продукт 15.3	Продукт 15.4	Продукт 15.5
	350 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	425 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,70 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 4 $ч^{-1}$
Парафины	41,4	31,3	35,6	30,1	30,6
Нафтены	16,0	18,3	15,8	18,7	20,9
Ароматические	42,7	50,4	48,6	51,2	48,5

Таблица 5.13 – Структурно-групповой состав продуктов переработки на цеолите ДФ №15, полученных в условиях варьирования технологических параметров

Характеристика		Продукт 15.1	Продукт 15.2	Продукт 15.3	Продукт 15.4	Продукт 15.5
		350 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	425 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,70 МПа 3 $ч^{-1}$	375 °С 0,35 МПа 4 $ч^{-1}$
$C_{ар}$	% мас.	23,071	25,666	25,050	24,617	24,331
$C_{н}$		28,591	26,508	27,084	28,616	30,973
$C_{кол}$		51,662	52,174	52,135	53,233	55,304
$C_{ал}$		48,338	47,826	47,865	46,767	44,696
$K_{ар}$	–	0,596	0,638	0,655	0,627	0,587
$K_{н}$		0,915	0,866	0,861	0,918	0,925
$K_{о}$		1,511	1,504	1,515	1,545	1,512

5.2.2.1 Анализ влияния температуры процесса

Из данных, представленных в Таблице 5.10, можно видеть, что при температурах процесса переработки на цеолите 350 °С и 375 °С, происходит снижение плотности продуктов по сравнению с сырьевой ДФ, а при температуре 425 °С, наоборот, незначительное повышение плотности. При этом с ростом температуры процесса переработки на цеолите плотность продуктов увеличивается (при увеличении температуры с 350 °С до 425 °С на 0,0185 г/см^3).

Для всех продуктов по сравнению с сырьевой ДФ наблюдается снижение кинематической вязкости, причем уменьшение вязкости тем больше, чем выше температура процесса (при увеличении температуры с 350 °С до 425 °С кинематическая вязкость продуктов снижается на 0,1441 мм^2/с).

Также для всех продуктов наблюдается снижение содержания серы по сравнению с сырьевой ДФ. Наибольшее снижение содержания серы по сравнению с ДФ наблюдается для продукта №15.2 (температура процесса 425 °С), наименьшее снижение – для продукта №15.3 (температура процесса 375 °С).

Для продукта №15.2 наблюдается значительное снижение ЦИ по сравнению с сырьевой ДФ. У продуктов №15.1 и №15.3 значение ЦИ, наоборот, увеличивается по сравнению с сырьевой ДФ. Можно видеть, что с ростом температуры переработки на цеолите ЦИ продуктов снижается (при увеличении температуры с 350 °С до 425 °С на 5,6 пунктов).

Снижение ПТФ по сравнению с сырьевой ДФ для продуктов №15.1 и №15.3 значительно и сопоставимо между собой. Снижение ПТФ по сравнению с сырьевой ДФ для продукта №15.2, значительно меньше, чем для других продуктов, т.е. с увеличением температуры переработки на цеолите наблюдается повышение ПТФ продуктов (при увеличении температуры с 350 °С до 425 °С на 14 °С).

Молекулярная масса продуктов в целом с ростом температуры снижается, однако имеет экстремум при температуре процесса 375 °С. Данный эффект объясняется тем, что температуры 350 °С недостаточно для эффективного протекания реакций крекинга и получения олефинов из которых в последующих реакциях образуются более тяжелые соединения, а при температуре 425 °С, напротив, уже полученные из олефинов соединения повторно начинают крекировать.

Из результатов определения фракционного состава, представленных в Таблице 5.10, следует, что с ростом температуры процесса, полученные продукты утяжеляются, что является характерным для протекания реакций крекинга и говорит об усилении роли данных реакций с ростом температуры процесса.

Также можно видеть, что с увеличением температуры процесса наблюдается снижение выхода жидких продуктов переработки на цеолите (при увеличении температуры с 350 °С до 425 °С на 9,6 % об.). Снижение выхода жидких

продуктов с увеличением температуры процесса связано с усилением роли реакций крекинга с образованием газообразных продуктов.

Из данных, представленных в Таблице 5.11, можно видеть, что по сравнению с сырьевой ДФ №15, для всех продуктов переработки на цеолите наблюдается снижение содержания парафиновых и повышение содержания ароматических углеводородов, причем при температуре процесса 425 °С в наибольшей степени, а при температуре 350 °С – в наименьшей. При увеличении температуры с 350 °С до 425 °С содержание парафиновых углеводородов в продуктах снижается на 9,8 % мас., а ароматических повышается на 7,7 % мас. Содержание нафтеновых углеводородов по сравнению с сырьевой ДФ снижается для всех продуктов, в наибольшей степени для продукта №15.2.

Из данных, представленных в Таблице 5.12, можно сделать вывод, что в результате процесса переработки на цеолите в получаемых продуктах увеличивается доля углерода в ароматических кольцах, причем эта доля растет с увеличением температуры процесса. Доля углерода в нафтеновых структурах увеличивается при температуре процесса 350 °С, при более высоких температурах доля углерода в нафтеновых структурах уменьшается по сравнению с сырьевой ДФ, причем при температуре 425 °С в наибольшей степени. Таким образом, углерод, содержащийся в алкильных цепях, перераспределился в кольчатые структуры. В результате проведения переработки на цеолите в составе продуктов увеличивается среднее число колец в молекулах, причем среднее число ароматических колец увеличивается с ростом температуры, а среднее число нафтеновых – с уменьшением.

Значительное снижение ПТФ продуктов по сравнению с сырьевой ДФ связано с уменьшением содержания в их составе парафиновых углеводородов и ростом содержания низкозастывающих ароматических углеводородов. Однако, не смотря на максимальное содержание ароматических углеводородов и минимальное парафиновых, продукт, полученный при температуре 425 °С, характеризуется наихудшими низкотемпературными свойствами. Это связано с утяжелением состава продукта (образованием наиболее тяжелых ароматических

углеводородов) с ростом температуры процесса. По той же причине продукт №52 характеризуется наибольшей плотностью. Значительное снижение ЦИ продукта, полученного при температуре 425 °С, обусловлено наибольшим содержанием в его составе ароматических углеводородов, характеризующимися плохой воспламеняемостью, а также наименьшим содержанием парафиновых углеводородов, имеющих высокие ЦИ.

Анализируя влияние температуры на состав продуктов переработки прямогонной ДФ №15 на цеолитном катализаторе, можно видеть, что с ростом температуры процесса увеличивается содержание ароматических углеводородов. Это связано с интенсификацией реакций крекинга, в результате которых образуются олефиновые углеводороды, которые в дальнейшем участвуют в реакциях перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов. Стоит отметить, что наиболее активно в реакциях перераспределения водорода ароматические углеводороды образуются из наиболее короткоцепочечных олефинов, что и объясняет рост содержания ароматических углеводородов с ростом температуры процесса, поскольку с ростом температуры реакции крекинга идут более полно и интенсивно.

Исходя из результатов определения структурно-группового состава, в продукте №15.1 содержание углерода в нафтеновых структурах наибольшее в сравнении с его содержанием в продуктах, полученных при более высоких температурах. Полученные результаты объясняются тем, что реакциям диенового синтеза с получением нафтеновых углеводородов благоприятствуют более низкие температуры, поскольку в данных реакциях наиболее активно участвуют более длинноцепочечные олефины и диолефины, при более высоких температурах реакции перераспределения водорода с получением ароматических соединений начинают преобладать над реакциями диенового синтеза, в результате чего содержание нафтенов снижается.

Оптимальной температурой реализации переработки прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе из рассмотренных является температура 375 °С, так продукт, полученный при данной температуре, по всем анализируемым

характеристикам соответствует требованиям для арктической марки ДТ [1, 2] и обладает наилучшими низкотемпературными свойствами. Стоит отметить, что наибольший выход продукта наблюдается при температуре процесса переработки на цеолите 350 °С, однако продукт, полученный при данной температуре, характеризуется неоптимальным фракционным составом (слишком низкое начало кипения и температура выкипания 10 % об. фракции), а также характеризуется наибольшей кинематической вязкостью.

5.2.2.2 Анализ влияния давления процесса

Из данных, представленных в Таблице 5.10, видно, что при повышении давления процесса переработки на цеолите до 0,70 МПа значение плотности продукта по сравнению с сырьевой ДФ уменьшается сильнее, чем при давлении 0,35 МПа. Аналогичная тенденция наблюдается для кинематической вязкости и содержания серы, причем содержание серы при увеличении давления уменьшается значительно. При увеличении давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа плотность продуктов снижается на 0,0062 г/см^3, кинематическая вязкость – на 0,2062 мм^2/с, содержание серы – на 1571 мг/кг. При увеличении давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа значение ЦИ увеличивается на 1,9 пункта.

Снижение ПТФ продуктов, полученных при обоих давлениях процесса, по сравнению с сырьевой ДФ значительно и сопоставимо между.

Согласно требованиям [1, 2], при условии проведения гидроочистки, оба полученных продукта удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ марки А.

При увеличении давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа молекулярная масса продуктов снижается на 26,23 г/моль. Согласно данным Таблицы 5.10, повышение давления приводит к облегчению начала кипения и утяжелению конца кипения получаемых продуктов. Также можно видеть, что с увеличением давления процесса наблюдается снижение выхода жидких продуктов (при увеличении давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа на 3,1 % об.). Что связано с облегчением начала кипения получаемых продуктов и их потерей в результате испарения.

Из данных, представленных в Таблице 5.12, видно, что содержание парафинов для обоих продуктов после переработки на цеолите снизилось, а также увеличилось содержание ароматических углеводородов. Содержание нафтенов для обоих продуктов снизилось по сравнению с сырьевой ДФ. Увеличение давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа приводит к снижению содержания парафинов на 5,5 % мас.; увеличению содержания нафтенов на 2,9 % мас., ароматических соединений – на 2,6 % мас.

Из данных, представленных в Таблице 5.13, видно, что с повышением давления процесса снижается доля углерода в ароматических кольцах и увеличивается в нафтеновых структурах. Также с повышением давления в составе полученных продуктов увеличилось число циклических углеводородов, причем для «средней молекулы» продукта №15.3 в большей степени увеличилось число ароматических колец, а для «средней молекулы» продукта №15.4 – число нафтеновых колец.

При повышении давления, температура, необходимая для протекания реакций крекинга, снижается. При этом разрыв цепи молекулы парафина смещается от центра молекулы к крайним атомам. Таким образом, образуются две молекулы: длинноцепочечный олефин и парафиновый углеводород с более короткой длиной цепи. Из длинноцепочечного олефинового углеводорода наиболее вероятен синтез нафтеновых углеводородов по реакции Дильса-Альдера, а из коротких парафинов – повторный крекинг и протекание реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и водорода. Так как количество образующегося в процессе водорода с повышением давления увеличивается, то, соответственно, интенсивнее протекают процессы гидрогенолиза, что обуславливает значительное снижение содержание серы в продукте №15.4 по сравнению с продуктом №15.3.

Исходя из изменений в групповом составе полученных продуктов, можно отметить, что с увеличением давления плотность и вязкость снижаются более значительно. Это связано с образованием ароматических углеводородов вместо парафиновых, которые в значительной степени оказывают влияние на повышение

значений данных характеристик. Также с увеличением давления увеличивается значение ЦИ, что связано со значительным снижением плотности продукта №15.4.

Таким образом, оптимальным давлением реализации переработки на цеолитном катализаторе прямогонных ДТ, из рассмотренных, является давление 0,35 МПа, так как продукт, полученный при данном давлении, соответствует требованиям, предъявляемым для ДТ марки А [1, 2], выход продукта при данном давлении также выше. Кроме того, продукт, полученный при повышенном давлении, обладает менее предпочтительным фракционным составом (меньшее начало кипения и больший конец кипения).

Однако стоит отметить, что продукт, полученный при давлении процесса 0,70 МПа, характеризуется наиболее низким содержанием серы среди всех полученных продуктов, что возможно эффективно использовать, в случае если дальнейшая гидроочистка топлива не планируется.

5.2.2.3 Анализ влияния объемной скорости подачи сырья

Из данных, представленных в Таблице 5.10, видно, что при увеличении объемной скорости подачи сырья плотность полученного продукта №15.5 по сравнению с сырьевой ДФ снижается более значительно, чем плотность продукта №15.3. По сравнению с сырьевой ДФ кинематическая вязкость снижается в наибольшей степени у продукта №15.3, а содержание серы – у продукта №15.5. Проведение переработки при объемной скорости подачи сырья 3 $ч^{-1}$ приводит к снижению ЦИ, а при 4 $ч^{-1}$, наоборот, к незначительному увеличению ЦИ.

Увеличении объемной скорости подачи сырья с 3 $ч^{-1}$ до 4 $ч^{-1}$ приводит к снижению плотности продуктов на 0,0054 г/$см^3$, содержание серы – на 166 мг/кг; а также к увеличению ЦИ продуктов на 0,9 пунктов, кинематической вязкости – на 0,0547 $мм^2$/с.

Снижение ПТФ продуктов, полученных при обеих объемных скоростях подачи сырья, по сравнению с сырьевой ДФ значительно и сопоставимо между собой.

Таким образом, оба полученных продукта, при условии проведения гидроочистки, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ марки А [1].

Молекулярная масса продукта с ростом объемной скорости подачи сырья значительно снижается (снижение составляет 28,45 г/моль).

Фракционный состав продукта, полученного при повышенной объемной скорости подачи сырья, является более легким по сравнению с фракционным составом продукта, полученного при стандартных условиях.

Также можно видеть, что с увеличением объемной скорости подачи сырья наблюдается увеличение выхода жидких продуктов (при увеличении объемной скорости подачи сырья с 3 $ч^{-1}$ до 4 $ч^{-1}$ на 0,7 % об.). Это связано с тем, что с ростом объемной скорости подачи сырья время нахождения сырья в зоне реакции снижается, реакции крекинга с образованием газовых продуктов не успевают пройти полностью и, как следствие, выход жидких продуктов растет.

Из данных, представленных в Таблице 5.12, видно, что по сравнению с сырьевой ДФ, содержание парафиновых углеводородов в составе продуктов снижается, причем для продукта №15.5 в большей степени. Содержание ароматических углеводородов увеличивается для обоих продуктов. Снижение содержания нафтеновых углеводородов наблюдается у обоих продуктов, но изменение более значительно для продукта №15.3. Увеличение объемной скорости подачи сырья с 3 $ч^{-1}$ до 4 $ч^{-1}$ приводит к снижению содержания парафинов и ароматических соединений на 5,0 % мас. и 0,1 % мас. соответственно, а также увеличению содержания нафтенов на 5,1 % мас.

Из данных, представленных в Таблице 5.13, видно, что в результате переработки на цеолите доля углерода в алкильных заместителях уменьшается, а доля углерода в кольчатых структурах, наоборот, возрастает, причем для продукта №15.5 в большей степени. У продукта №15.3 в результате переработки на цеолите доля углерода в нафтеновых структурах незначительно уменьшилась, а у продукта №15.5, наоборот, увеличилась. С ростом объемной скорости подачи сырья доля углерода в ароматических структурах снижается, а доля в нафтеновых структурах напротив растёт. Общее число колец, а также число ароматических

колец в «средней молекуле» с ростом объемной скорости подачи сырья снижается, а число нафтеновых колец растёт.

Объемная скорость подачи сырья в реактор – характеристика, обуславливающая полноту протекания реакций, так как именно она определяет время контакта сырья с катализатором. При увеличении расхода сырья (объемной скорости подачи сырья), снижается время пребывания сырья в зоне реакции, в результате чего реакции крекинга протекают менее полно, в следствии чего образуются длинноцепочечные олефины, из которых вероятнее образуются нафтеновые углеводороды, и их содержание в продуктах увеличивается. В то время как, содержание ароматических углеводородов, наоборот, снижается с увеличением объемной скорости подачи сырья, так как олефинов с короткой длиной цепи для интенсивного синтеза ароматических углеводородов недостаточно. Так, содержание нафтенов в продукте №15.5, полученном при увеличенной скорости подачи сырья (при постоянных давлении и температуре), снижается, но менее активно, по сравнению со всеми остальными полученными продуктами процесса.

Таким образом, оптимальной объемной скоростью подачи сырья для процесса переработки ДФ на цеолитном катализаторе, из рассмотренных, является скорость 3 $ч^{-1}$, так как при данной скорости подачи сырья получается продукт, соответствующий ДТ марки А [1, 2], характеризующийся лучшим значением кинематической вязкости и более оптимальным фракционным составом по сравнению с продуктом, полученным при объемной скорости подачи сырья 4 $ч^{-1}$.

5.2.3 Формализованная схема превращений

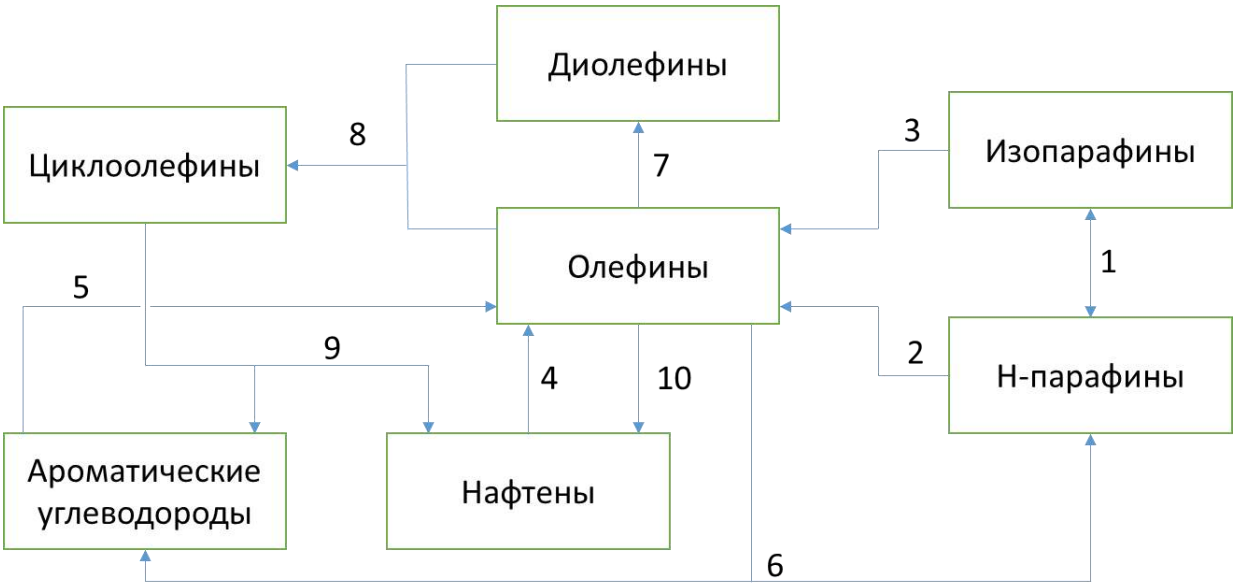

Рисунок 5.1 – Групповая формализованная схема химических превращений углеводородов, входящих в состав ДФ на цеолитном катализаторе

На основании полученных результатов и теоретических представлений [13, 14] была разработана групповая формализованная схема химических превращений углеводородов, входящих в состав ДФ на цеолитном катализаторе, представленная на Рисунке 5.1.

Групповая формализованная схема химических превращений углеводородов, входящих в состав ДФ включает в себя следующие реакции: изомеризации *(1)*, крекинга н-парафинов с получением олефинов и более короткоцепочечных н-парафинов *(2)*, крекинга изопарафинов с получением олефинов и более короткоцепочечных парафинов *(3)*, крекинга нафтенов *(4)* с образованием олефинов и нафтенов без боковых цепей, крекинга ароматических соединений с образованием олефинов и менее разветвленных ароматических соединений *(5)*. Полученные олефины затем вступают в реакции перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов и н-парафинов *(6)*, а также диолефинов *(7)*. Диолефины с олефинами вступают в реакции диенового синтеза *(8)* и образуют циклоолефины. Перераспределение водорода в циклоолефинах *(9)* приводит к образованию ароматических углеводородов и нафтенов. Кроме этого,

образованию нафтенов способствуют реакции алкилирования олефинов *(10)* с образованием нафтенов с боковыми метильными и этильными группами.

5.3 Получение топливных компонентов из продуктов переработки прямогонной дизельной фракции на цеолите

5.3.1 Разделение продукта переработки на цеолите на топливные фракции

Исходя из результатов определения состава и свойств, продукт полученный переработкой ДФ №15 при оптимальном наборе технологических параметров (№3: температура – 375 °С, давление – 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья – 3 $ч^{-1}$) характеризуется широким фракционным составом и может быть использован для получения разделением различных топливных фракций в зависимости от потребностей заказчика.

Для более детального анализа из продукта №15.3, согласно методике, представленной в разделе 2.4.3, были выделены следующие топливные фракции:

- бензиновая фракция (пределы выкипания н.к.-150 °С);
- керосиновая фракция (пределы выкипания 150-240 °С);
- утяжеленная ДФ (пределы выкипания 240-к.к. °С);
- стандартная ДФ (пределы выкипания 150-к.к. °С).

Характеристики выделенных топливных фракций, определенные с помощью методик, описанных в разделе 2.4, представлены в Таблицах 5.13-5.15.

Согласно результатам, представленным в Таблице 5.14, выделенная стандартная ДФ, не удовлетворяет требованиям [2] по плотности и ЦИ ни для одной марки ДТ, однако удовлетворяет требованиям по вязкости и ПТФ для ДТ марки З, что делает её перспективным базовым компонентом для получения ДТ как марки З, так и марки А.

Таблица 5.14 – Характеристики выделенных ДФ

Характеристика	Стандартная ДФ	Утяжеленная ДФ
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,8690	0,8890
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм^2/с	4,2900	10,3300
Содержание серы, мг/кг	6594	9267
ПТФ, °С	-46	-19
ЦИ, пункты	44,0	41,7

Выделенная утяжеленная ДФ не удовлетворяет требованиям [2] по плотности, вязкости и ЦИ ни для одной марки ДТ, а по показателю ПТФ соответствует требованиям, предъявляемым к ДТ марки Е. Данный образец возможно рассматривать только как компонент для получения ДТ марок Е и Л.

Из результатов, представленных в Таблице 5.15, следует, что выделенная бензиновая фракция по своим характеристикам является перспективным базовым компонентом для производства высокооктановых автомобильных бензинов. Полученная фракция обладает высоким октановым числом, соответствующим требованиям [151], высоким содержанием парафиновых углеводородов изостроения и при этом низким содержанием ароматических углеводородов и бензола (содержание ароматических, олефиновых углеводородов и бензола, соответствуют экологическим требованиям [151, 1]).

Таблица 5.15 – Характеристики выделенной бензиновой фракции

Характеристика	Значение
Октановое число исследовательский метод, пункты	89,27
Октановое число моторный метод, пункты	84,91
Давление насыщенных паров, кПа	130,39
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,7153
Содержание углеводородов, % об.	
Н-парафины	25,337
Изопарафины	29,664
Нафтены	9,394
Олефины	20,542
Ароматические углеводороды	15,062
Бензол	0,580

Выделенная керосиновая фракция так же является перспективным базовым компонентом для производства товарных авиационных топлив. Согласно данным, представленным в Таблице 5.16, полученная керосиновая фракция соответствует требованиям [152] по температуре начала перегонки, температуре начала кристаллизации, кинематической вязкости; не соответствует требованиям [152] по плотности и массовой доле ароматических углеводородов. Нивелировать имеющиеся несоответствия по ряду параметров возможно в процессе компаундирования товарного керосина.

Таблица 5.16 – Характеристики выделенной керосиновой фракции

Характеристика	Значение
Температура начала перегонки, °С	150
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм^2/с	1,4058
Вязкость кинематическая при -40°С, мм^2/с	2,7500
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,8228
Температура начала кристаллизации, °С	ниже -70
Массовая доля ароматических углеводородов, % мас.	22,9
Массовая доля общей серы, мг/кг	1445

Наиболее острым для всех выделенных фракций является вопрос высокого содержания в них серы, что характерно для продуктов, полученных из прямогонных фракций и не подвергнутых процессу гидроочистки. Однако это не снижает их ценности для производства целого ряда товарных топлив, поскольку наиболее важные и трудно достижимые характеристики: низкотемпературные свойства для дизельной и керосиновой фракций октановое число и содержание ароматических соединений для бензиновой фракции, соответствуют требованиям современных стандартов.

Выводы по главе 5. В главе 5 представлены основные физико-химические и эксплуатационные характеристики и составы прямогонных дизельных фракций, используемых в качестве сырья для переработки на цеолитном катализаторе, а также основные физико-химические и эксплуатационные характеристики и составы полученных продуктов. Выявлены закономерности влияния состава прямогонных ДФ на выход, состав и свойства получаемых продуктов. Показано, что с ростом содержания ароматических соединений и нафтенов в сырье

наблюдается рост содержания ароматических соединений снижение содержания нафтенов в получаемых продуктах. Выявлены закономерности влияния температуры и давления процесса, а также объемной скорости подачи сырья на выход, состав и свойства получаемых продуктов. Установлено, что увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к снижению выхода жидких продуктов на 9,6 % об., утяжелению фракционного состава, а также ухудшению низкотемпературных и физико-химических свойств получаемых продуктов. Показано, что повышение температуры до 425 °С благоприятствует протеканию реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов, а также снижению содержания серы в продуктах переработки. Показано, что увеличение давления процесса с 0,35 МПа до 0,70 МПа приводит к снижению выхода жидких продуктов на 3,1 % об., одновременному снижению начала кипения и увеличению конца кипения, улучшению физико-химических свойств и не оказывает существенного влияния на низкотемпературные свойства получаемых продуктов. Установлено, что в целом давление процесса оказывает менее значительное влияние на состав и свойства получаемых продуктов по сравнению с температурой и объемной скоростью подачи сырья. Установлено, что увеличение объемной скорости подачи сырья с 3 ч-1 до 4 ч-1 приводит к увеличению выхода жидких продуктов на 0,7 % об., облегчению фракционного состава, улучшению физико-химических свойств и не оказывает существенного влияния на низкотемпературные свойства получаемых продуктов. Показано, что увеличение объемной скорости подачи сырья благоприятствует образованию олефинов с более длинной углеводородной цепью, из которых впоследствии более вероятно образование нафтенов. Установлено, что оптимальными технологическими параметрами реализации процесса безводородной переработки прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе из рассмотренных, позволяющими получать арктическое ДТ, удовлетворяющее требованиям стандартов, являются температура 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 4 ч-1, так как при данных параметрах наблюдается минимум затрат при равных благоприятных результатах. Реализация процесса безводородной переработки ДФ

на цеолитном катализаторе возможна в малотоннажном исполнении, что позволит обеспечить удаленные территории качественным низкозастывающим топливом. Разработана групповая формализованная схема превращений веществ, входящих в состав ДФ в условиях безводородной переработки на цеолитном катализаторе, включающая в себя основные реакции: крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов; перераспределения водорода в олефинах с образованием непредельных соединений, в том числе ароматических; диенового синтеза и алкилирования с образованием нафтенов. Проведено разделение продукта, полученного при переработке прямогонной ДФ на цеолитном катализаторе, на топливные фракции (бензиновую, керосиновую, стандартную дизельную, утяжеленную дизельную). Установлено, что выделенная бензиновая фракция по своим характеристикам является перспективным базовым компонентом для производства высокооктановых автомобильных бензинов; выделенная керосиновая фракция является перспективным базовым компонентом для производства товарных авиационных топлив; стандартная ДФ является перспективным базовым компонентом для получения товарного ДТ зимней и арктической марок; утяжеленная ДФ является перспективным базовым компонентом для получения товарного ДТ летней и межсезонной марок.

ВЫВОДЫ

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Установлено, что эффективность действия присадок в отношении температуры застывания повышается с увеличением содержания в составе ДФ парафинов, снижением содержания ароматических углеводородов и повышением среднего числа ароматических колец в молекуле. Эффективность действия депрессорных присадок в отношении ПТФ повышается со снижением содержания в составе дизельного топлива парафинов и повышением температуры начала кипения дизельного топлива.

2. Установлено, что утяжеление фракционного состава ДФ повышает эффективность действия депрессорной присадки на температуру застывания. Также, выявлено, что облегчение фракционного состава ДФ снижает эффективность действия депрессорной присадки на предельную температуру фильтруемости. Показано, что для улучшения температуры застывания дизельного топлива одновременно с депрессорной присадкой целесообразно вовлекать небольшие количества тяжелой ДФ; одновременное вовлечение с депрессорной присадкой средней и легкой ДФ является нецелесообразным, а вовлечение легкой ДФ приводит к существенному ухудшению ПТФ ДФ.

3. Установлено, что увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к утяжелению фракционного состава, а также ухудшению низкотемпературных и физико-химических свойств получаемых продуктов. Показано, что повышение температуры до 425 °С благоприятствует протеканию реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов, а также снижению содержания серы в продуктах переработки. Показано, что увеличение давления процесса с 0,35 МПа до 0,70 МПа приводит к снижению выхода жидких продуктов, одновременному снижению начала кипения и увеличению конца кипения, улучшению физико-химических свойств. Установлено, что увеличение объемной скорости подачи сырья с 3 ч-1 до 4 ч-1 приводит к увеличению выхода жидких продуктов, облегчению фракционного

состава, улучшению физико-химических свойств. Показано, что увеличение объемной скорости подачи сырья благоприятствует образованию олефинов с более длинной углеводородной цепью, из которых впоследствии более вероятно образование нафтенов.

4. Установлены оптимальные технологические параметры реализации процесса безводородной переработки прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, марки КН-30 с целью получения компонентов арктического ДТ: температура 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 4 ч-1.

5. Разработана групповая формализованная схема превращений веществ, входящих в состав ДФ в условиях безводородной переработки на цеолитном катализаторе типа

ZSM-5, марки КН-30.

6. Установлено что фракционирование продукта переработки прямогонной ДФ на цеолитном катализаторе позволяет получать перспективные компоненты для производства высокооктановых бензинов, реактивных топлив и товарных дизельных топлив.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ДТ – дизельное топливо

ДФ – дизельная фракция

ЦЧ – цетановое число

ЦИ – цетановый индекс

Тп – температура помутнения

ПТФ – предельная температура фильтруемости

Тз – температура застывания

Л – летняя марка дизельного топлива

Е – межсезонная марка дизельного топлива

З – зимняя марка дизельного топлива

А – арктическая марка дизельного топлива

ЛДФ – легкая дизельная фракция

СДФ – средняя дизельная фракция

ТДФ – тяжелая дизельная фракция

УДФ – узкая дизельная фракция

Ad – депрессорная присадка

ФС – фракционный состав

$C_{ар}$ – доля углерода в ароматических кольцах

$C_{н}$ – доля углерода в нафтеновых структурах

$C_{ал}$ – доля углерода в алкильных заместителях

$C_{кол}$ – доля углерода в кольчатых структурах)

$K_{ар}$ – содержание ароматических колец

$K_{н}$ – содержание нафтеновых колец

$K_{о}$ – сумма содержания ароматических и нафтеновых колец

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200107826.

2. ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/902307833.

3. Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации (Минэнерго России) [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://minenergo.gov.ru/node/420.

4. Павлов М.Л. Влияние условий гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Р.А. Каримов // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17. – № 2. – С. 134 – 138.

5. Cheaitou A. Economic and environmental impacts of Arctic shipping: A probabilistic approach / A. Cheaitou, O. Faury, P. Cariou, S. Hamdan, G. Fabbri // Transportation Research Part D: Transport and Environment. Elsevier. – 2020. – Vol. 89. – P. 1 –19.

6. Filimonova I.V. Forecast of regional structure of oil production in Russia / I.V. Filimonova, S.M. Nikitenko, I.V. Provornaya, Y. Dzyuba // Eurasian Mining. – 2020. – P. 25 – 30.

7. Trump B.D. A sustainable Arctic: Making hard decisions / B.D. Trump, M. Kadenic, I. Linkov // Arctic, Antarctic, and Alpine Research. – 2018. – Vol. 50. – P. 1 – 10.

8. Агабеков В.Е. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов / В.Е. Агабеков, Г.М. Сеньков // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31 – 41.

9. Митусова Т.Н. Снижение температуры помутнения дизельного топлива за счет применения специальной присадки / Т.Н. Митусова, М.В.

Калинина, Е.В. Полина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 18 – 20.

10. Махмудова Л.Ш. Производство низкозастывающих дизельных топлив на Российских НПЗ: состояние и перспективы / Л.Ш. Махмудова, Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова, З.А. Абдулмежидова, А.А. Пименов, П.Е. Красников // Российский химический журнал. – 2017. – Т. 61. – № 2. – С. 75 – 97.

11. Боженков Г.В. Каталитическая депарафинизация средних дистиллятов / Г.В. Боженков, Д.В. Медведев, Е.В. Рудякова, Н.Д. Губанов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10. – № 2. – С. 349 – 359.

12. Иванова И.И. Цеолитные катализаторы: синтез, активация, катализ и дезактивация / И.И. Иванова // Труды Международного симпозиума «Дифракционные методы в характеризации новых материалов». – 2017. – С. 17 – 18.

13. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Недра, 2013. – 541 с.

14. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах // – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 442 с.

15. Kim S., Lauterbach J. Synthesis of ZSM-5 catalysts via microwave-assisted heating method for military jet fuel cracking into petroleum gas // Microporous and Mesoporous Materials. 2021.

16. Liao M. et al. Mesoporous ZSM-5 catalysts for the synthesis of clean jet-fuels by 1-hexene oligomerization // Fuel. 2021.

17. Du H. et al. Study on wax-free liquid fuels synthesis from H2-deficient syngas over Co-Mn/meso-ZSM-5 catalyst // Catal Today. 2021.

18. Liu C. et al. Nano-ZSM-5-supported cobalt for the production of liquid fuel in Fischer-Tropsch synthesis: Effect of preparation method and reaction temperature // Fuel. 2020.

19. Wang Y. et al. Comparing the effects of hollow structure and mesoporous structure of ZSM-5 zeolites on catalytic performances in methanol aromatization // Molecular Catalysis. 2023. Vol. 540. P. 113044.

20. Botas J.A. et al. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5 // Appl Catal B. 2014.

21. Chunfei Z. et al. Tuning hierarchical ZSM-5 for green jet fuel production from soybean oil via control of Pt location and grafted TPABr content // Catal Commun. 2021.

22. Zhao X. et al. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel // N Biotechnol. 2015.

23. Qian M. et al. Enhanced production of renewable aromatic hydrocarbons for jet-fuel from softwood biomass and plastic waste using hierarchical ZSM-5 modified with lignin-assisted re-assembly // Energy Convers Manag. 2021.

24. Wong S.L. et al. Conversion of low density polyethylene (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel // Fuel. 2017.

25. Kazakov M.O. et al. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties // Fuel. 2023. Vol. 344. P. 128085.

26. Lee S.W., Ihm S.K. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // Fuel. 2014.

27. BAI D. et al. Manipulation of hydroisomerization performance on Pt/ZSM-23 by introducing Al2O3 // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2023. Vol. 51, № 2. P. 175–185.

28. Карпов Н.В. Оценка перспектив маржинальности переработки ряда фракций нефти / Н.В. Карпов, Н.Н. Вахромов, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, М.А. Бубнов, И.В. Гудкевич, Д.В. Борисанов, А.М. Трухан, В.А. Осьмушников, Я.А. Тресков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – №. 2. – С. 3 – 5.

29. Павлов М.Л. Влияние условий гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Р.А. Каримов // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17. – № 2. – С. 134 – 138.

30. Малютин А. «Развитие в Арктике для «Газпром нефти» – глобальная стратегическая задача / А. Малютин // Сибирская нефть. – 2020. – № 2/169. – С. 22-25.

31. Осипенко Д.Ф. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Д.Ф. Осипенко, Е.В. Грохотова, Г.М. Сидоров, Э.Н. Фатхутдинова // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – № 4. – С. 110 – 124.

32. Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://minenergo.gov.ru/activity/statistic.

33. Ларченко Л. В. Нефтегазодобывающие регионы российской Арктики: проблемы освоения и устойчивого развития / Л.В. Ларченко // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2022. – № 1 (121). – С. 26 – 30.

34. Томова А.Б. Стратегии устойчивого развития Арктической зоны Российской Федерации и оценка экономической эффективности арктических проектов: нефтегазовый аспект / А.Б. Томова, А.Х. Оздоева // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2022. – № 1 (205). – С. 14 – 19.

35. Ранцев-Картинов В.А. Освоение Арктики, Дальнего Востока и Сибири как экономическая стратегия РФ / В.А. Ранцев-Картинов // Энергия: экономика, техника, экология. – 2022. – № 1. – С. 25 – 35.

36. Ерохин В.Л. Международные перевозки по Северному морскому пути: роль Китая / В.Л. Ерохин // Маркетинг и логистика. – 2022. – № 1 (39). – С. 17 – 29.

37. Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам (обзор) / А.М. Данилов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 2. – С. 163 – 171.

38. Билалов А.К. Применение депрессорных присадок в дизельном топливе / А.К. Билалов // Научный аспект. – 2020. – Т. 17. – № 2. – С. 2213 – 2215.

39. Машнич В.В. Исследование влияния углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельного топлива в присутствии депрессорной и депрессорно-диспергирующей присадок / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, Е.В. Францина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 2021 – 4. – С. 163 – 167.

40. Буров Е.А. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок / Е.А. Буров, Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, А.С. Сорокина // Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 2 (618). – С. 16 – 20.

41. Богданов И.А. Исследование взаимодействия депрессорных присадок и углеводородов, входящих в состав прямогонных дизельных топлив / И.А. Богданов, Я.П. Морозова, А.А. Алтынов, М.В. Киргина // Технологии нефти и газа. – 2022. – № 1 (138). – С. 13 – 18.

42. Иванова Л.В. Влияние молекулярно-массового распределения н-алканов в дизельном топливе на эффективность действия депрессорной присадки / Л.В. Иванова, А.Н. Оганесян, А.С. Сорокина // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 68. – № 8. – С. 61 – 67.

43. Богданов И.А. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок / И.А. Богданов, А.А. Алтынов, Н.С. Белинская, М.В. Киргина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – № 11. – С. 37 – 42.

44. Иовлева Е.Л. Воздействие депрессорно-диспергирующей присадки Dewaxol 7801 на летнее дизельное топливо / Е.Л. Иовлева // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т. 83. – № 2 (88). – С. 180 – 183.

45. Машнич В.В. Экспериментальные исследования влияния концентрации депрессорной присадки на изменение низкотемпературных свойств дизельных фракций / В.В. Машнич, А.А. Павлова, Е.В. Францина, М.В. Майлин // Химия. Экология. Урбанистика. – 2020. – Т. 2020 – 4. – С. 169 – 173.

46. Баулин О.А. Разработка депрессорно-диспергирующих присадок для дизельного топлива / О.А. Баулин, А.Х. Мухаметгалин, Г.М. Сидоров // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – № 2. – С. 243 – 252.

47. Орлова А.М. Влияние добавления твёрдых парафинов нормального строения в дизельное топливо на эффективность действия депрессорных присадок / А.М. Орлова, И.А. Богданов, М.В. Киргина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 6. – С. 11 – 16.

48. Богданов И.А. Расширение сырьевой базы производства дизельных топлив вовлечением тяжелой дизельной фракции и использованием низкотемпературных присадок / И.А. Богданов, Я.П. Морозова, Н.П. Никонова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 3. – С. 10 – 16.

49. Хамадалиева Г.М. Бифункциональная присадка для дизельных топлив / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, Х.А. Ахмед // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2021. – Т. 17. – № 2 (24). – С. 52 – 56.

50. Глазунов А.М. Эфирополиамидные депрессорные присадки для нефтяных топливных фракций / А.М. Глазунов, А.Г. Мозырев, С.П. Семухин, Е.О. Землянский // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2019. – № 5. – С. 153 – 159.

51. Кондрашева Н.К. Разработка отечественной технологии получения высококачественного экологически чистого дизельного топлива / Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, К.С. Нелькенбаум // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 9 – 10. – С. 76-82.

52. Zhang H.K. Synthesis of a new low temperature flow improver for diesel fuel and its CFPP reducing properties / H.K. Zhang, H.Y. Liu, S.J. Wang // Acta Pet. Sin. –2008. – Vol. 24. – № 1. – P. 85 – 89.

53. Agaev S.G. Improvement of low-temperature properties of diesel fuels / S.G. Agaev, N.S. Yakovlev, S.V. Gultyaev // Russian Journal of Applied Chemistry – 2007. – Vol. 80. – № 3. – P. 486 – 491.

54. Xu G. Influence of poly (methacrylate-co-maleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel / G. Xu, Y. Xue, Z. Zhao, X. Lian, H. Lin, S. Han // Fuel. – 2018. – Vol. 216. – P. 898 – 907.

55. Zhao Z. A new kind of nanohybrid poly (tetradecyl methyl-acrylate)-graphene oxide as pour point depressant to evaluate the cold flow properties and exhaust gas emissions of diesel fuels / Z. Zhao, S. Yan, J. Lian, W. Chang, Y. Xue, Z. He, D. Bi, S. Han // Fuel. – 2018. – Vol. 216. – P. 818 – 825.

56. Zhao Z. Effect of the nano-hybrid pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel / Z. Zhao, Y. Xue, G. Xu, J. Zhou, X. Lian, P. Liu, D. Chen, S. Han, H. Lin // Fuel. – 2017. – Vol. 193. – P. 65 – 71.

57. Farazmand S. The effects of additives on the reduction of the pour point of diesel fuel and fuel oil / S. Farazmand, M.R. Ehsani, M.M. Shadman, S. Ahmadi, S. Veisi, E. Abdi // Petroleum Science Technology. – 2016. – Vol. 34. – № 17 – 18. – P. 1542 – 1549.

58. Zhou M. Synthesis and evaluation of terpolymers consist of methacrylates with maleic anhydride and methacrylic morpholine and their amine compound as pour point depressants in diesel fuels / M. Zhou, Y. He, Y. Chen, Y. Yang, H. Lin, S. Han // Energy Fuels. – 2015. – Vol. 29. – № 9. – P. 5618 – 5624.

59. Feng L.J. Performance of AVS diesel fuel pour point depressant / L.J. Feng, Z.Q. Zhang, F. Wang, T. Wang, S. Yang // Oilfield Chemistry. – 2013. – Vol. 30. – № 4. – P. 586 – 589.

60. Du T. Study on dialkylfumarate terpolymer lowering cold filter plugging point for diesel fuel / T. Du, S. Wang, H. Liu, Y. Zhang, C. Song // Petroleum Science Technology. – 2011. – Vol. 29. – № 17. – P. 1753 – 1764.

61. Du T. Study on dibehenyl fumarate-vinyl acetate copolymer for lowering cold filter plugging point of diesel fuel / T. Du, S. Wang, H. Liu, Y. Zhang // China Pet. Process. Petrochem. Technol. – 2010. – Vol. 12. – № 4. – P. 52 – 56.

62. Maithufi M.N. Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants / M.N. Maithufi, D.J. Joubert, B. Klumperman // Energy Fuels. – 2011. – Vol. 25. – № 1. – P. 162 – 171.

63. Beck A. Development of a novel multifunctional succinic-type detergent-dispersant additive for diesel fuel / A. Beck, M. Bubálik, J. Hancsók // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – Vol. 17. – P. 1747 – 1752.

64. Ghosh P. Acrylate Terpolymers as Potential Pour Point Depressant and Viscosity Modifiers for Lube Oil / P. Ghosh, D. Kumar Saha // Petroleum Science and Technology. – 2015. – Vol. 33. – P. 1126 – 1132.

65. Kemalov A.F. Polymer additives influence on low-temperature properties of petroleum fuels / A.F. Kemalov, D.Z. Valiev, R.A. Kemalov // Astra Salvensis. – 2017. –Vol. 2017. – P. 191 – 201.

66. Xu G. Influence of poly (methacrylate-co-maleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel / G. Xu, Y. Xue, Z. Zhao, X. Lian, H. Lin, S. Han // Fuel. – 2018. – Vol. 216. – P. 898 – 907.

67. Zhao Z. Effect of the nano-hybrid pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel / Z. Zhao, Y. Xue, G. Xu, J. Zhou, X. Lian, P. Liu, D. Chen, S. Han, H. Lin // Fuel. – 2017. – Vol. 193. – P. 65 – 71.

68. Zhou M. Synthesis and Evaluation of Terpolymers Consist of Methacrylates with Maleic Anhydride and Methacrylic Morpholine and Their Amine Compound as Pour Point Depressants in Diesel Fuels / M. Zhou, Y. He, Y. Chen, Y. Yang, H. Lin, S. Han // Energy and Fuels. – 2015. – Vol. 29. – P. 5618 – 5624.

69. Любименко В.А. Взаимодействие депрессорных присадок с парафиновыми углеводородами в дизельных топливах / В.А. Любименко // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2014. – № 3 (276). – С. 88 – 96.

70. Майлин М.В. Исследование и прогнозирование низкотемпературных свойств дизельных топлив при добавлении депрессора с применением квантово-химических методов анализа / М.В. Майлин, Е.В. Францина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 2021 – 4. – С. 227 – 231.

71. Швед М.В. Квантово-химические расчеты электронных характеристик активных центров депрессорно-диспергирующей присадки в среде Avogadro / М.В. Швед // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – № 2 – 1 (104). – С. 97 – 101.

72. Lown A. Cloud point studies for diesel and jet fuel bio-derived fuels / A. Lown, L. Peereboom, D.J. Miller, C.T. Lira // AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety. – 2012.

73. Pistillo W.R. Cloud point depressant response effects in ultra-low-sulfur diesel fuel / W.R. Pistillo, C.L. Cerda De Groote // SAE Technical Papers. Powertrain and Fluid Systems Conference and Exhibition. – 2005.

74. Manka J.S. Using cloud point depressants opportunistically to reduce no. 2 diesel fuel cloud point giveaway / J.S. Manka, E.A. Lindenfelser, F.E. Heller // SAE Technical Papers. International Spring Fuels and Lubricants Meeting and Exhibition. – 2001.

75. Ziegler K.L. The effect of mixing diesel fuels additized with kerosene and cloud point depressants / K.L. Ziegler, J.S. Manka // SAE Technical Papers. International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition. – 2000.

76. Ovchinnikova A.V. Effect of n-paraffins on the low-temperature properties of aviation diesel fuel / A.V. Ovchinnikova, V.A. Boldinov, E.A. Esipko, I.S. Prozorova // Chemical Technology Fuels Oils. – 2005. – Vol. 41. – № 6. – P. 462 – 467.

77. Камешков, А.В. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) / А.В. Камешков, А.А. Гайле // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 29 (55). – С. 49 – 60.

78. Митусова Т.Н. Дизельные топлива. От разработки и испытаний до нормативных документов на промышленное производство / Т.Н. Митусова // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 28 – 30.

79. Богданов И.А. Исследование влияния узких дизельных фракций на эффективность действия депрессорных присадок / И.А. Богданов, А.А. Алтынов, Я.П. Морозова, М.В. Киргина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 9. – С. 27 – 33.

80. Кинзуль А.П. Совершенствование технологии производства низкозастывающих дизельных топлив / А.П. Кинзуль, С.В. Хандархаев, Н.О. Писаренко // Мир нефтепродуктов. –2012. – № 8. – С. 7 – 11.

81. Буров Е. А. Исследование эффективности действия функциональных присадок в дизельных топливах различного углеводородного состава: дис. … канд. хим. наук: 2.00.13. / Буров Е. А. – М., 2015. – 110 с.

82. Остроумова В.А. Гидроизомеризация высших н-алканов и дизельных фракций на бифункциональных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты: дис. … канд. хим. наук: 02.00.13 / Остроумова В. А. – М., 2012. – 132 с.

83. Махмудова Л.Ш. Производство низкозастывающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы / Л.Ш. Махмудова, Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова // Российский химический журнал. – 2017. – Т. 61. – № 2. – С. 75 – 97.

84. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти / Р.Р. Алиев – М.: ОАО «ВНИИ НП», 2010. – 308 с

85. Киселева Т.П. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 2 / Т.П. Киселева, Р.Р. Алиев, О.М. Посохова, М.И. Целютина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – № 2. – С. 3 – 8.

86. Pat. RU 2500473C2 Catalyst of hydroisomerisation, method of its obtaining, method of liquid petroleum product deparaffinisation and method of obtaining basic lubricating oil. 3. – 2009.

87. Smiešková A. Study of the role of Zn in aromatization of light alkanes with probe molecules / A. Smiešková, E. Rojasová, P. Hudec, L. Šabo // Reaction Kinetics and Catalysis Letters – 2004. – Vol. 82. – № 2. – P. 227 – 234.

88. Болдушевский Р.Э. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа / Р.Э. Болдушевский, В.М. Капустин, Е.А. Чернышева // Катализ в промышленности. – 2015. – № 4. – С. 79 – 85.

89. Киселева Т.П. Усовершенствованные катализаторы депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива / Т.П. Киселева,

Р.Р. Алиев, С.А. Скорникова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 9. – С. 16 – 19.

90. Иванчина Э.Д. Влияние кратности циркуляции водородсодержащего газа на активностькатализатора депарафинизации / Э.Д. Иванчина, Н.С. Белинская, Е.В. Францина // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 2 (115). – С. 8 – 12.

91. Груданова А.И. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками / А.И. Груданова, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 12. – С. 3 – 7.

92. Митусова Т.Н. Снижение температуры помутнения дизельного топлива за счет применения специальной присадки / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, Е.В. Полина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – №2. – С. 18 – 120.

93. Лебедев Б.Л. Производство зимнего дизельного топлива в России / Б.Л. Лебедев, И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин, С.Ю. Талалаев, В.Э. Штеба, А.В. Камешков, П.И. Домнин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – С. 19 – 27.

94. Баулин О.А. Разработка депрессорно-диспергирующих присадок для дизельного топлива / О.А. Баулин, А.Х. Мухаметгалин, Г.М. Сидоров // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 2. – С. 243 – 252.

95. Лесухин М.С. Выбор варианта реконструкции установки гидроочистки для получения зимнего дизельного топлива / М.С. Лесухин, Т.В. Подъяблонская, А.И. Гусева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 4. – С. 30 – 33.

96. Агаев С.Г. Депарафинизация летнего дизельного топлива Антипинского НПЗ в постоянном электрическом поле высокого напряжения / С.Г. Агаев, Н.С. Яковлев, Е.Ю. Зима // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 10. – С. 6 – 8.

97. Генрих И.О. Способ электростатической депарафинизации дизельных топлив для получения зимних сортов топлив в проточном режиме / И.О. Генрих, Б.И. Турышев, А.В. Шалдыбин // Инновации. – 2019. – № 1 (243). – С. 100 – 103.

98. Осипенко Д.Ф. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Д.Ф. Осипенко, Е.В. Грохотова, Г.М. Сидоров, Э.Н. Фатхутдинова // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 4. – С. 110 – 124.

99. Карпов Н.В. Первая в мире промышленная партия арктического дизельного топлива с температурой применения до -65 °С в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций / Н.В. Карпов, Н.Н. Вахромов, Э.В. Дутлов // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 1 (629). – С. 11 – 15.

100. Журавлев А.В. Получение арктических дизельных топлив / А.В. Журавлев, М.В. Гилева, В.Е. Иванова, Л.Г. Тархов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 1. – С. 35 – 44.

101. ГОСТ Р 55475–2013. Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, – 2013. – С. 3 – 6.

102. Гилева М.В. Применение депрессорно-диспергирующей присадки при получении дизельного топлива для арктического климата / М.В. Гилева, Н.А. Кулакова, В.Г. Рябов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 147 – 160.

103. Павлов М.Л. Влияние условий гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Р.А. Каримов // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17. – № 2. – С. 134 – 138.

104. Меркин А.А. Получение арктического дизельного топлива из попутного нефтяного газа / А.А. Меркин, А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2017. – № 11 (71). – С. 62 – 66.

105. Гуляева Л.А. Получение моторных топлив для холодных климатических условий при совместной переработке растительного - нефтяного сырья / Л.А. Гуляева, О.И. Шмелькова, В.А. Хавкин // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 5 (597). – С. 9 – 14.

106. Елистратов В.В. Современное состояние и тренды арктической энергетики / В.В. Елистратов // Технический оппонент. – 2019. – № 2 (3). – С. 13 – 21.

107. Бъядовский Д.А. Оценка финансово-экономической эффективности применения энергетических установок на автономных объектах арктического региона при переходе с дизельного топлива на сжиженный природный газ / Д.А. Бъядовский, С.А. Блинов, А.А. Демьянов // Финансовая экономика. – 2018. – № 6. – С. 156 – 159.

108. Шоров, Е.З. СПГ (сжиженный природный газ): перспективы производства и использования в региональных социально-экономических системах / Е.З. Шоров, А.В. Гладилин, Н.Д. Рябухин // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2021. – № 2 (83). – С. 132 – 140.

109. Драпак К.А. Перспективы развития проектов по производству СПГ в России / К.А. Драпак, Е.Г. Крылов, А.М. Макаров, Н.В. Козловцева // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2021. – № 8 (255). – С. 65 – 68.

110. Цветков П.С. Анализ специфики организации проектов малотоннажного производства СПГ / П.С. Цветков, С.В. Федосеев // Записки Горного института. – 2020. – Т. 246. – С. 678 – 686.

111. Калугина В.П. О необходимости развития малотоннажного производства СПГ в России / В.П. Калугина // Научный аспект. – 2020. – Т. 18. – № 2. – С. 2370 – 2375.

112. Ефимук В.С. Малотоннажное производство СПГ в мире и России / В.С. Ефимук // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2020. – № 7 – 2 (63). – С. 81 – 84.

113. Иванова И.Ю. Оценка экономической эффективности использования солнечного излучения для энергоснабжения в Арктической зоне Якутии / И.Ю. Иванова, Д.Д. Ноговицын, З.М. Шеина // Успехи современного естествознания. – 2020. – № 7. – С. 118 – 125.

114. Иванова И.Ю. Анализ функционирования солнечных электростанций в децентрализованной зоне Республики Саха (Якутия) / И.Ю. Иванова, Д.Д. Ноговицын, Т.Ф. Тугузова // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2018. – № 10 – 12. – С. 12 – 22.

115. Кангаш А.И. Комплексное исследование среднегодовой производительности парка ветроэнергетических установок на примере Соловецкого архипелага / А.И. Кангаш, П.А. Марьяндышев // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2019. – № 22–27. – С. 21 – 29.

116. Елистратов В.В. Арктическая ветродизельная электростанция с интеллектуальной системой автоматического управления / В.В. Елистратов, М.А. Конищев, Р.С. Денисов, И.В. Богун // Электричество. – 2022. – № 2. – С. 29 – 37.

117. Елистратов В.В. Современное состояние и тренды арктической энергетики / В.В. Елистратов // Технический оппонент. – 2019. – № 2 (3). – С. 13 – 21.

118. Vermeiren W. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry / W. Vermeiren, J.P. Gilson // Topics in Catalysis. – 2009. – Vol. 52. – P. 1131 –1161.

119. Hancsók J. Isomerization of n-C_5-C_6 bioparaffins to gasoline components with high octane number / J. Hancsók, T. Kasza, O. Visnyei // Energies. – 2020. – Vol. 13. – P. 1 – 13.

120. Shakor Z.M. A detailed reaction kinetic model of light naphtha isomerization on Pt/zeolite catalyst / Z.M. Shakor, M.J. Ramos, A.A. Abdul Razak // Journal of King Saud University – Engineering Sciences. – 2020.

121. Shakun A.N. Isomerization of light gasoline fractions: The efficiency of different catalysts and technologies / A.N. Shakun, M.L. Fedorova // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6. – P. 298 – 306.

122. Alipour S.M. Recent advances in naphtha catalytic cracking by nano ZSM-5: A review. Cuihua Xuebao / S.M. Alipour // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 37. – P. 671 – 680.

123. Blay V. Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins / V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K.A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz // ACS Catalysis. – 2017. –Vol. 7. – P. 6542 – 6566.

124. Oseke G.G. Increasing the catalytic stability of microporous Zn/ZSM-5 with copper for enhanced propane aromatization / G.G. Oseke, A.Y. Atta, B. Mukhtar, B.J. El-Yakubu, B.O. Aderemi // Journal of King Saud University – Engineering Sciences. – 2020.

125. Belinskaya N. Production of Gasoline Using Stable Gas Condensate and Zeoforming Process Products as Blending Components / N. Belinskaya, A. Altynov, I. Bogdanov, E. Popok, M. Kirgina, D.S.A. Simakov // Energy and Fuels. – 2019.

126. Doronin V.P. Modifying Zeolite ZSM-5 to Increase the Yield of Light Olefins in Cracking Feedstocks of Petroleum and Vegetable Origin / V.P. Doronin, P.V. Lipin, O.V. Potapenko, V.V. Vysotskii, T.I. Gulyaeva, T.P. Sorokina // Catalysis in Industry. – 2018. – Vol. 10. – P. 335 – 343.

127. Ong H.C. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review / H.C. Ong, W.H. Chen, A. Farooq, Y.Y. Gan, K.T. Lee, V. Ashokkumar // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – № 113.

128. Lima D.S. Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5 / D.S. Lima, O.W. Perez-Lopez // Renewable Energy. – 2019. – Vol. 136. – № 828 – 836.

129. Иванова И. Инновации в области цеолитного катализа / И. Иванова, О. Пономарева, Е. Андриако, Н. Нестеренко // Энергетическая политика. – 2021. – № 6 (160). – С. 68 – 79.

130. Каримова А.Р. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, М.У. Имашева // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – № 4. – С. 110 – 115.

131. Бекешев М.М. Крекинг парафинистого мазута на катализаторах из природных алюмосиликатов / М.М. Бекешев, Р.Х. Ибрашева, И.В. Цветкова // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – № 2. – С. 57 – 63.

132. Кузьмина Р.И. Риформинг углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах в инертной среде / Р.И. Кузьмина, М.А. Заикин, В.О. Давыдов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 390 – 396.

133. Улзий Б. Получение моторных топлив из высокопарафинистой нефти в присутствии цеолитсодержащего катализатора / Б. Улзий, Я.Е. Барбашин, Э.Ф. Короткова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 11. – С. 11 – 15.

134. Восмерикова, Л.Н. Перспективные направления каталитической переработки углеводородных газов – получение ароматических соединений и низших олефинов / Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков // Нефть. Газ. Новации. – 2021. – № 6 (247). – С. 7 – 12.

135. Айсина Р.И. Основные лицензиары и катализаторы, применяемые в процессе изомеризации на промышленных установках в России и за рубежом / Р.И. Айсина // Инновации. Наука. Образование. – 2021. – № 35. – С. 676 – 680.

136. ПАО «Новосибирский завод химических концентратов». Официальный сайт [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.nccp.ru.

137. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. – М.: Изд-во стандартов, – 2017. – 34 с.

138. EN ISO 12185:1996 «Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method (Нефть сырая и

нефтепродукты. Определение плотности. Осцилляционный метод в U-образной трубке)» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.standards.ru/document/3630660.aspx.

139. ГОСТ 32139-2013. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (с Поправкой). – М.: Стандартинформ, – 2014. – 18 с.

140. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – М.: Изд-во стандартов, – 2001. – 23 с.

141. Сухинина О.С. Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / О.С. Сухинина, А.И. Левашова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.

142. ГОСТ 18995.2-73. «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200018750.

143. ASTM D3238-2017 Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method.

144. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, – 2019. – 27 с.

145. ООО «ТЕРМЕКС», Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1 – Томск., 2015. – 9 с.

146. ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. – М.: Стандартинформ, – 2019. – 7 с.

147. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – М.: Стандартинформ, – 2006. – 9 с.

148. ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – М.: Изд-во стандартов, – 1992. – 15 с.

149. ГОСТ Р ИСО 8178-5-2009 «Двигатели внутреннего сгорания поршневые. Измерение выбросов вредных веществ. Часть 5. Топлива для испытаний» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200073867.

150. ГОСТ 27768-88 «Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200008532.

151. ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200108179.

152. ГОСТ 10227-2013 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200107836.