

На правах рукописи

Bull

Богданов Илья Александрович

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

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Короткова Елена Ивановна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Казанцев Олег Анатольевич, доктор химических наук, профессор, Дзержинский политехнический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», кафедра «Химические и пищевые технологии», заведующий кафедрой

Величкина Людмила Михайловна, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, заведующий лабораторией

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «20» декабря 2023 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук:
https://petroleum.su/wp-content/uploads/2023/06/Dissertaciya_Bogdanov_IA.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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.

Процесс каталитической депарафинизации, несмотря 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 гидроочищено, кроме того, для реализации процесса необходимо использование водородосодержащего газа. 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 то же 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 водородосодержащего 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.

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», а также гранта РНФ 21-73-00095 по теме «Разработка методики малотоннажного производства бензинов и низкозастывающих дизельных топлив переработкой углеводородного сырья на цеолитном катализаторе».

Целью 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.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

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 сертифицированного 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 автора состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований, проведении лабораторных испытаний по переработке прямогонных дизельных фракций в условиях варьирования 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

По материалам диссертации соискателем опубликовано 50 научных работ, в том числе 10 статей в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК, 8 статей в зарубежных журналах, из которых 2 статьи в журналах первого и 2 статьи в журналах второго квартилей, а также материалы и тезисы 32 докладов на научных конференциях международного и всероссийского уровней.

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.

Содержание работы

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ известных литературных сведений, опубликованных в российской и международной печати и посвященных заявленной теме исследования. Рассмотрены основные теоретические основы производства дизельных топлив (ДТ) и существующие способы улучшения их низкотемпературных свойств. Приведена информация о современных достижениях в области производства депрессорных присадок, современных технологиях получения моторных топлив на цеолитах и основных направлениях химических реакций, протекающих при переработке дизельных фракций на данных катализаторах. Обоснована необходимость использования депрессорных присадок и каталитической переработки прямогонных дизельных фракций на цеолите для получения на их основе топливных компонентов с улучшенными низкотемпературными свойствами.

Во второй главе приведена характеристика объектов исследования, описаны методические подходы к приготовлению смесей ДФ с депрессорными присадками, получению узких фракций из исходных дистиллятов и проведению процесса переработки прямогонных фракций на цеолитном катализаторе, а также стандартизированные методики определения состава и свойств ДФ, продуктов их каталитической переработки и получаемых топливных фракций. Дана подробная информация об устройстве лабораторной установки, используемой для проведения процесса каталитической переработки прямогонных ДФ на цеолите.

Для исследования влияния группового углеводородного и фракционного составов на эффективность действия депрессорных присадок были использованы образцы прямогонных ДФ, полученные на автономных малотоннажных установках из нефтей различных месторождений Западной Сибири, а также депрессорные присадки (Ad) А, В и С. Присадки использовались в концентрациях, рекомендованных производителем, тип активного компонента – сополимеры винилацетата.

Узкие дизельные фракции были выделены из образца ДФ №7. Отобранными 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).

С использованием образца прямогонной ДФ №10, депрессорной присадки А и выделенных узких дизельных фракций (УДФ) были приготовлены смеси согласно рецептурам из Таблицы 1.

Процесс переработки прямогонных ДФ был реализован на лабораторной каталитической установке (Рисунок 1) в условиях варьирования технологических параметров процесса (Таблица 2). Процесс осуществлялся в проточном реакторе высокого давления с неподвижным слоем цеолитного катализатора (Рисунок 2).

Таблица 1 – Рецептуры приготовления смесей

Смесь	Содержание, мл	
	ДФ	УДФ
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

Таблица 2 – Технологические параметры процесса (без подачи водорода)

Шифр	Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹
1	350	0,35	3
2	425		
3	375		
4	375	0,70	4
5		0,35	

В качестве катализатора для реализации процесса использовался цеолитный катализатор типа ZSM-5, марки КН-30 (массовая доля цеолита не менее 80 %; состав: SiO₂ – 90,0-97,6 % мас.; Al₂O₃ – 1,4-2,7 % мас.; Na₂O – не более 0,1 мас.; Fe₂O₃ – 0,35-1,25 % мас.). В качестве сырья для реализации процесса были использованы пять прямогонных ДФ различного состава, полученные путем атмосферной перегонки нефти на различных месторождениях Западной Сибири.



Рисунок 1 – Блок-схема лабораторной каталитической установки

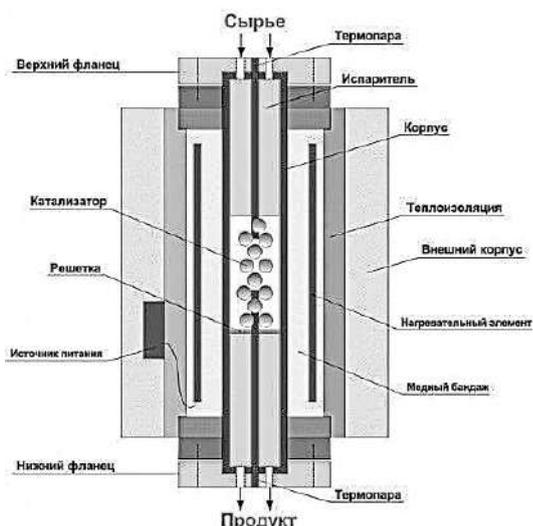


Рисунок 2 – Блок-схема реактора

Определение характеристик и состава исследуемых образцов осуществлялось в соответствии с методиками, представленными в ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия». Оценка соответствия требованиям осуществлялась согласно ТР ТС 013 2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

В третьей главе приведены результаты по исследованию влияния состава прямогонных ДФ на эффективность действия депрессорных присадок. Приведены результаты определения характеристик и состава образцов прямогонных ДФ, низкотемпературных свойств смесей образцов прямогонных ДФ с депрессорными присадками. Проведен анализ влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства образцов прямогонных ДФ, состава прямогонных ДФ на эффективность действия депрессорных присадок.

Установлено, что в соответствии с современными требованиями, образцы ДФ №2 и 3 могут использоваться в качестве товарного ДТ марки Е (межсезонное). Для того, чтобы использовать остальные образцы (ДФ №1, 4-9) в качестве товарного ДТ, необходимо доведение их характеристик до требуемых стандартами значений (Таблицы 3, 4).

Таблица 3 – Состав образцов ДФ

Образец ДФ	Температура, °С					Содержание углеводов, % мас.		
	Начало кипения	Объем, % об.				Ароматические	Нафтеновые	Парафиновые
		10	50	90	95			
1	160	189	248	338	342	25,79	27,21	47,00
2	149	190	262	332	343	25,15	28,22	46,63
3	138	161	247	330	–	23,82	29,02	47,16
4	142	164	265	333	–	24,05	28,38	47,57
5	145	159	251	312	320	22,82	32,57	44,61
6	122	166	270	362	–	21,50	31,00	47,50
7	161	248	321	357	359	34,54	10,88	54,58
8	145	159	264	346	358	26,13	23,51	50,36
9	74	152	258	326	–	25,34	20,33	54,33
10	134	183	263	242	348	25,55	23,98	50,47

Таблица 4 – Характеристики образцов ДФ

Образец ДФ	T_n	ПТФ	T_z	Содержание серы, мг/кг	ЦИ, пункты	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	Плотность при 15 °С, кг/м ³
	°С						
1	-15	-21	-35	2420	48,6	3,815	831,5
2	-12	-22	-32	711	49,0	4,227	837,5
3	-12	-24	-45	1700	52,0	3,360	831,1
4	+5	1	-5	2420	46,4	4,746	842,3
5	-13	-17	-29	1710	53,7	6,652	832,5
6	0	-2	-19	2740	47,1	4,354	843,1
7	+3	+3	-17	4480	47,9	11,460	871,9
8	-1	-7	-15	2020	52,6	3,014	825,3
9	-1	-5	-15	3022	48,7	3,654	831,8
10	-4	-5	-16	3911	49,2	4,148	836,5

T_n – температура помутнения; ПТФ – предельная температура фильтруемости; T_z – температура застывания; ЦИ – цетановый индекс.

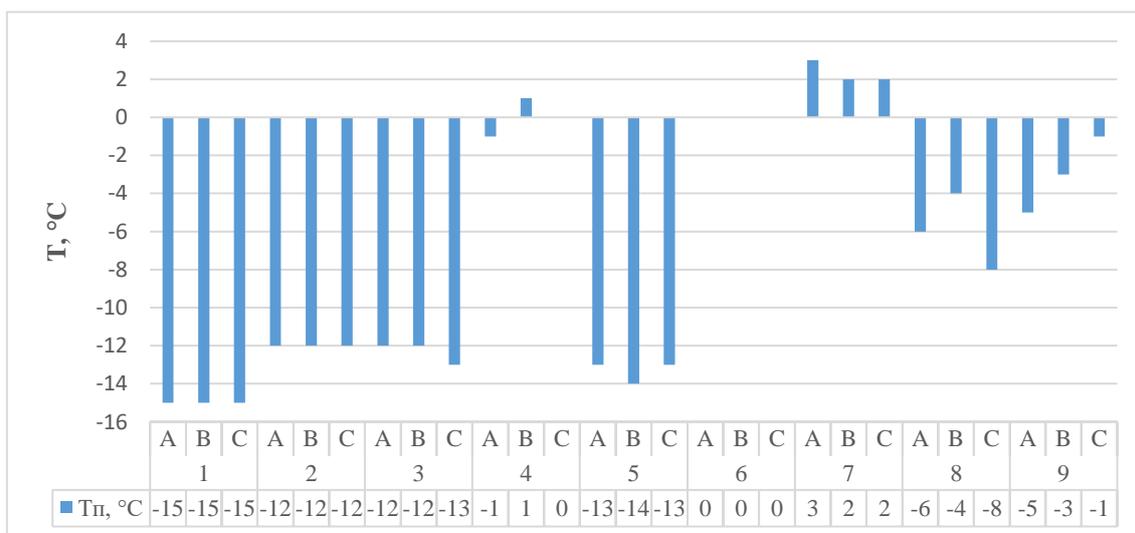


Рисунок 3 – Температура помутнения смесей образцов ДФ с депрессорными присадками

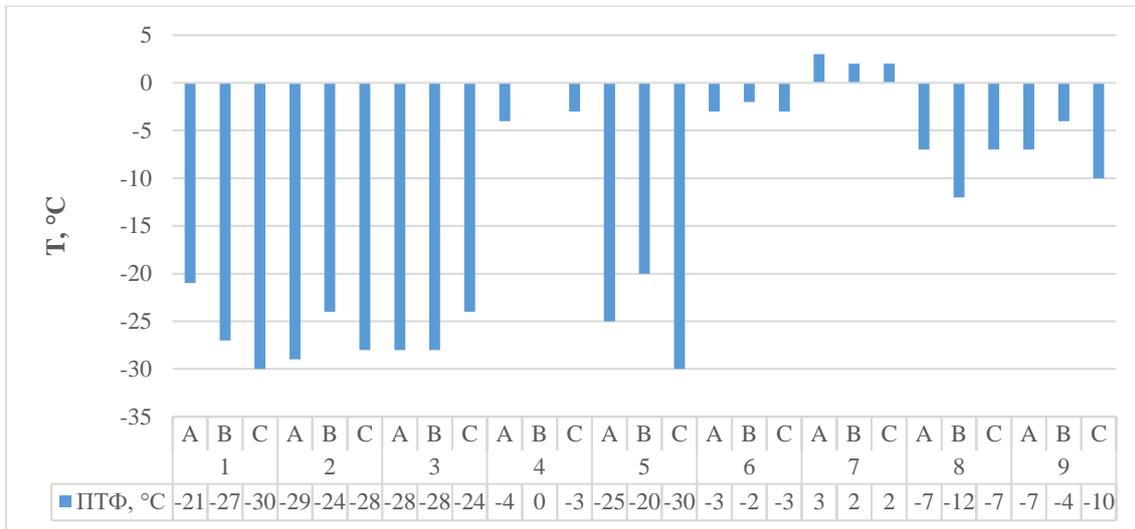


Рисунок 4 – Предельная температура фильтруемости смесей образцов ДФ с депрессорными присадками

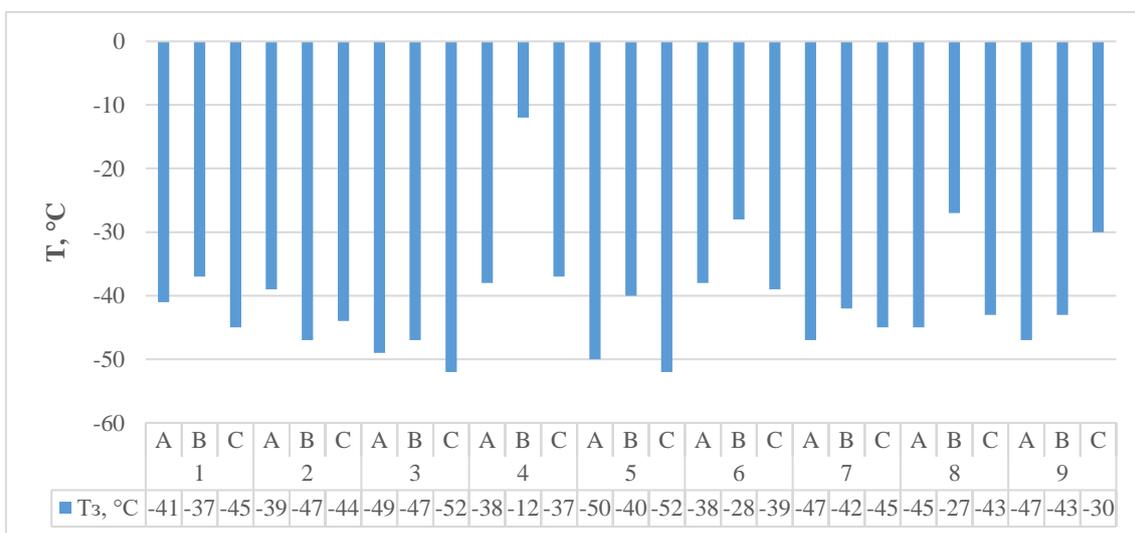


Рисунок 5 – Температура застывания смесей образцов ДФ с депрессорными присадками

Показано что, депрессорные присадки практически не оказали влияния на T_p образцов ДФ, наиболее значительное влияние присадки оказали на T_z образцов ДФ (Рисунки 3-5).



Рисунок 6 – Изменение низкотемпературных свойств образцов прямоугольных ДФ при добавлении присадки А



Рисунок 7 – Изменение низкотемпературных свойств образцов прямоугольных ДФ при добавлении присадки В

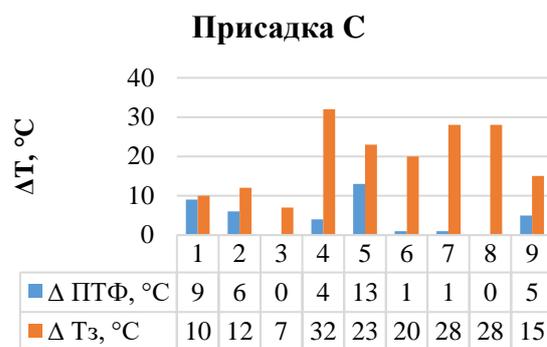


Рисунок 8 – Изменение низкотемпературных свойств образцов прямоугонных ДФ при добавлении присадки С

Сравнительный анализ показывает, что наиболее эффективной в отношении ПТФ является присадка С, в отношении T_3 – присадка А (Рисунки 6-8). В результате экспериментальных исследований установлено, что эффективность действия одних и тех же присадок при добавлении к различным ДФ существенно различается, что очевидно связано с влиянием состава топлива.

Показано, что с увеличением содержания в ДФ парафинов влияние депрессорных присадок на T_3 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 наглядно виден на образцах ДФ № 5 и 7: образец ДФ № 7 характеризуется наиболее высоким содержанием парафинов (54,58 % мас.) и наиболее высоким средним эффектом действия депрессорных присадок на T_3 (28 °С); в то время как образец ДФ № 5 характеризуется наиболее низким содержанием парафинов (44,61 % мас.) и наиболее высоким средним эффектом действия депрессорных присадок на ПТФ (8 °С). Также следует отметить наиболее сильное влияние присадок на T_3 образцов ДФ № 9 и 8 (средний эффект 25 °С и 23 °С соответственно), характеризующихся сравнительно высоким содержанием парафинов (54,33 % мас. и 50,36 % мас. соответственно), а также наиболее сильное влияние присадок на ПТФ образцов ДФ № 2 и 1 (средний эффект 5 °С для обоих образцов ДФ), характеризующихся сравнительно низким содержанием парафинов (46,63 % мас. и 47,00 % мас. соответственно).

Наблюдаемый эффект находит объяснение в механизме действия депрессорных присадок – адсорбции на поверхности зарождающихся кристаллов и препятствии их росту. 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_3). 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_3 ДТ путем добавления к топливу небольших количеств парафинов.

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) влияние присадок на ПТФ на 2 °С выше, чем для образца ДФ № 6.

Наблюдаемый 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_3 образцов ДФ № 1, 2 и 4 позволил выявить следующий эффект: влияние депрессорных присадок на T_3 повышается со снижением содержания в составе ДФ ароматических углеводородов и повышением среднего числа ароматических колец в молекуле ДФ.

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_3 (24 °С, 11 °С и 6 °С соответственно).

Данный эффект объясняется тем, что молекулы ароматических углеводородов являются полярными и в первую очередь взаимодействуют с депрессорными присадками, препятствуя тем самым взаимодействию присадок с зарождающимися кристаллами n-парафинов (снижение эффективности действия присадок), при этом полициклические ароматические углеводороды являются менее полярными и оказывают менее негативный эффект.

В четвертой главе приведены результаты по исследованию влияния фракционного состава ДФ на эффективность действия депрессорных присадок. Проведен анализ состава и характеристик исходного образца прямогонной ДФ. Приведены результаты определения низкотемпературных свойств узких дизельных фракций, содержания парафинов в узких дизельных фракциях, исследования влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства исходного образца прямогонной ДФ и узких дизельных фракций, определения низкотемпературных свойств смесей исходного образца прямогонной ДФ с узкими дизельными фракциями и депрессорной присадкой.

Для исследования влияния фракционного состава ДФ на эффективность действия депрессорных присадок фракционный состав исходного образца (ДФ №10) был изменен путем добавления узких дизельных фракций с различными пределами выкипания (Таблица 2).

Показано, что по ПТФ исходный образец соответствует только марке Л (летнее) ДТ (Таблицы 3, 4), поэтому использование исследуемого образца в зимних и арктических условиях возможно только в случае применения депрессорных присадок или каталитической переработки.

Стоит отметить, что T_n 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 (Таблица 5). Данные результаты объясняются составом фракций – ЛДФ и СДФ практически не содержат в своем составе тяжелых n-парафинов, присутствие которых значительно ухудшает низкотемпературные свойства топлива (Таблица 6).

Таблица 5 – Низкотемпературные свойства узких ДФ

Образец	T_n , °С	ПТФ, °С	T_3 , °С
ЛДФ	-24	-21	-41
СДФ	-6	-7	-13
ТДФ	+6	+6	+1

Таблица 6 – Содержание n-парафинов в узких ДФ

Образец	Содержание, % мас.					Общее
	C ₁₀ -C ₁₅	C ₁₆ -C ₂₀	C ₂₁ -C ₂₅	C ₂₆ -C ₃₀	C ₃₁₊	
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

Таблица 7 – Низкотемпературные свойства смесей образца ДФ №10 и узких ДФ с депрессорной присадкой

Смесь	$T_{п}$, °С	$\Delta T_{п}$, °С	ПТФ, °С	Δ ПТФ, °С	T_3 , °С	ΔT_3 , °С
ДФ №10+Ad	-6	2	-25	20	-36	20
ЛДФ+Ad	-26	2	-47	26	-60	19
СДФ+Ad	-14	8	-10	3	-41	28
ТДФ+Ad	+6	0	+6	0	-38	39

Установлено, что добавление присадки к исходному образцу ДФ №10 практически не изменяет его $T_{п}$ (снижение на 2 °С), однако оказывает значительное влияние на ПТФ и T_3 – каждая из характеристик снизилась на 20 °С. Образец ДФ №10 при добавлении депрессорной присадки по ПТФ соответствует требованиям для марки З (зимнее) топлива (Таблица 7).

Добавление присадки оказывает наиболее сильное влияние на T_3 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 быстрее, что влечет за собой более быстрое начало действия присадки и в итоге большую эффективность. Добавление присадки оказывает наиболее сильное влияние на ПТФ ЛДФ, однако эффективность действия в отношении T_3 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.

Таблица 8 – Низкотемпературные свойства смесей исходного образца прямогонной ДФ с узкими ДФ и депрессорной присадкой

Смесь	$T_{п}$	ПТФ	T_3	Смесь	$T_{п}$	ПТФ	T_3
	°С				°С		
ДФ №10+1 % ЛДФ+Ad	-6	-20	-37	ДФ №10+5 % СДФ+Ad	-7	-21	-36
ДФ №10+3 % ЛДФ+Ad	-5	-15	-36	ДФ №10+10 % СДФ+Ad	-7	-20	-35
ДФ №10+5 % ЛДФ+Ad	-6	-20	-35	ДФ №10+1 % ТДФ+Ad	-5	-19	-34
ДФ №10+10 % ЛДФ+Ad	-6	-19	-36	ДФ №10+3 % ТДФ+Ad	-6	-19	-35
ДФ №10+1 % СДФ+Ad	-6	-17	-34	ДФ №10+5 % ТДФ+Ad	-6	-17	-42
ДФ №10+3 % СДФ+Ad	-6	-19	-35	ДФ №10+10 % ТДФ+Ad	-6	-17	-36

Показано, что все смеси с ЛДФ, СДФ и ТДФ по ПТФ соответствуют требованиям для марки Е ДТ (не выше -15 °С) (Таблица 8).

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_3 наилучшей является смесь ДФ №10+5 % ТДФ+Ad.

Установлено, что добавление ЛДФ к смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ (Рисунок 9). 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_3 для всех смесей (изменение температур ± 1 °С находится в пределах погрешности экспериментальных методов определения данных свойств).

Полученные результаты согласуются с представлениями о механизме действия депрессорных присадок. Добавление ДФ 180-240 °С 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 n-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 n-парафинов, но их количества достаточно для того, чтобы забить стандартный фильтрующий элемент.

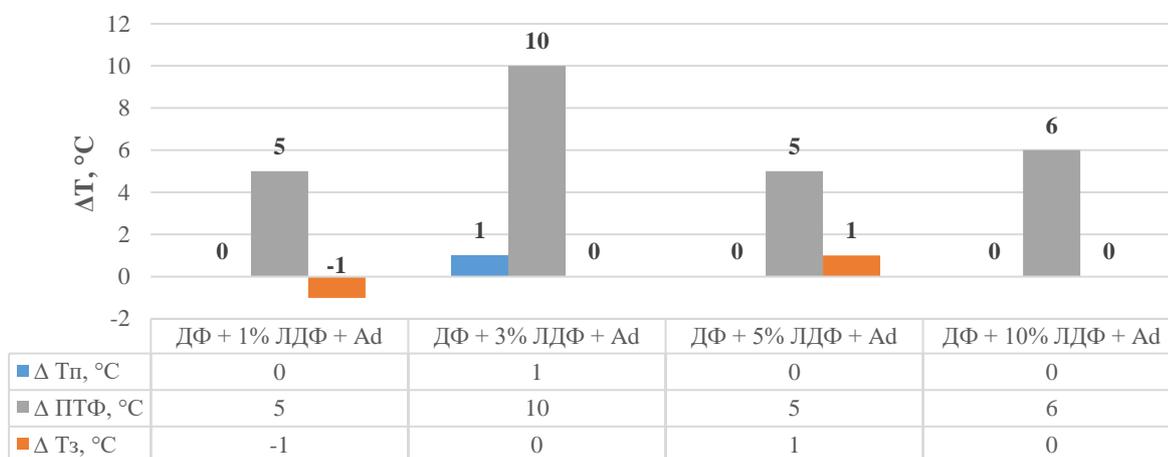


Рисунок 9 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении ЛДФ

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.

Показано, что добавление СДФ к смеси ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ, при этом с увеличением содержания СДФ в смеси негативный эффект в отношении ПТФ снижается (Рисунок 10). Также можно видеть, что добавление СДФ не оказывает влияния на T_p и T_z для всех смесей (изменение температур ± 2 °С находится в пределах погрешности экспериментальных методов определения данных свойств).

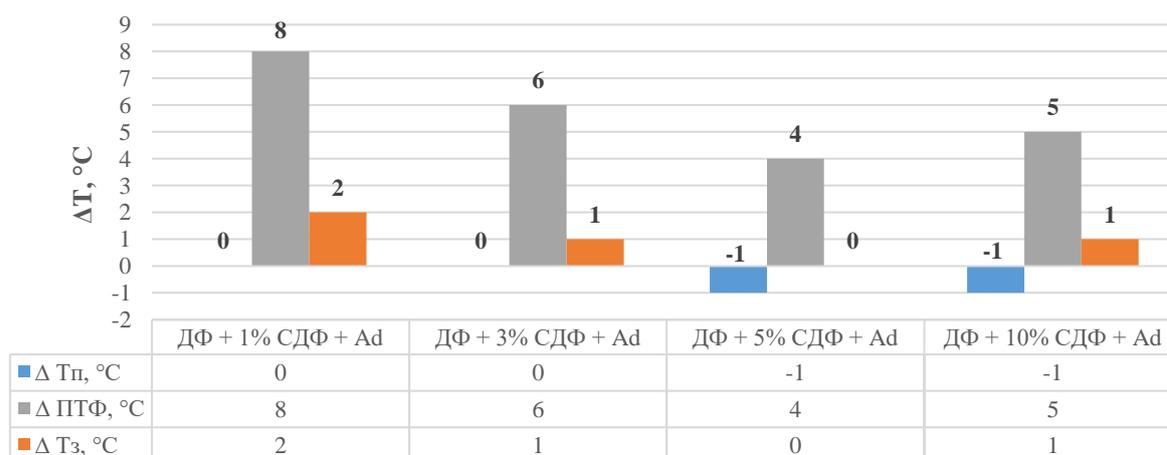


Рисунок 10 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении СДФ

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 начальные 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 влияния на ПТФ можно добиться добавлением значительного количества СДФ.

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. Установлено, что добавление ТДФ к смеси ДФ №10 с депрессорной присадкой приводит к снижению влияния присадки на ПТФ, при этом с увеличением содержания ТДФ в смеси негативный эффект в отношении ПТФ повышается (Рисунок 11).

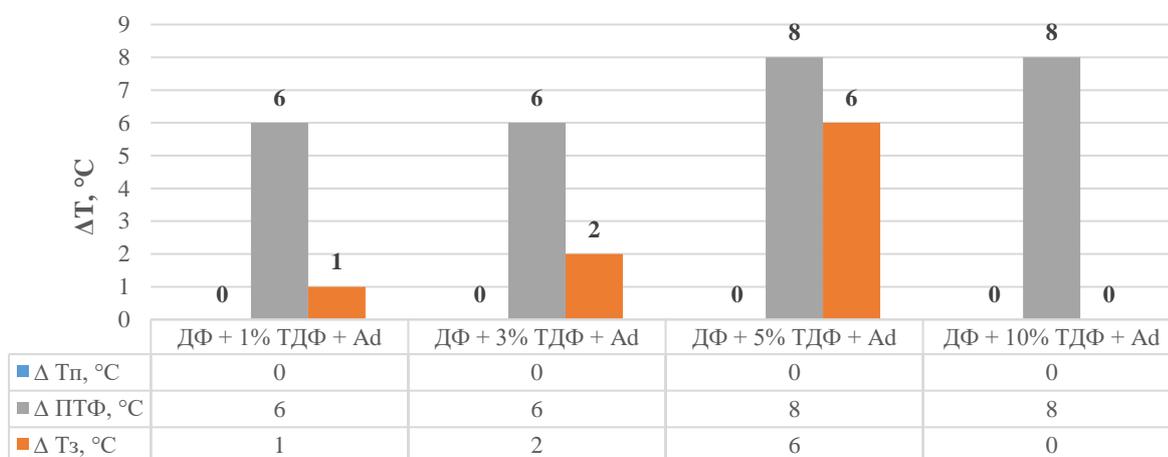


Рисунок 11 – Изменение низкотемпературных свойств смеси образца ДФ №10 с депрессорной присадкой при добавлении ТДФ

Также можно видеть, что добавление ТДФ не оказывает влияния на T_p для всех смесей. При этом добавление небольшого количества ТДФ оказывает незначительное отрицательное влияние на T_z смеси (1-2 °С), в то время как добавление 5 % об. ТДФ позволяет понизить T_z смеси на 6 °С, а добавление 10 % об. ТДФ не изменяет T_z смеси.

Отрицательное влияние на ПТФ при этом связано 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_z .

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.

В пятой главе приведены результаты исследования состава и свойств сырьевых ДФ, а также продуктов их переработки на цеолитном катализаторе. Результаты по исследованию влияния состава сырья и технологических параметров процесса переработки на цеолите на выход, состав и свойства получаемых продуктов. Состав и свойства выделенных топливных фракций. Проведен анализ характеристик всех полученных продуктов на соответствие требованиям стандартов. Разработана групповая формализованная схема превращений углеводородов, входящих в состав прямогонных ДФ на цеолитном катализаторе.

Согласно полученным результатам (Таблицы 9, 10), характерным для всех ДФ является высокое содержание парафиновых углеводородов, что обуславливает их неудовлетворительные низкотемпературные свойства.

Таблица 9 – 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 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
Фракционный состав, °С					
н.к.	74	134	149	50	145
50	256	263	242	346	261
95	345	352	355	360	335

Таблица 10 – 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	
S _{ар}	% мас.	15,365	13,695	13,997	15,831	16,875
S _н		30,261	27,148	30,282	24,794	27,511
S _{кол}		45,626	40,843	44,279	40,625	44,386
S _{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

где S_{ар} – доля углерода в ароматических кольцах; S_н – доля углерода в нафтеновых структурах; S_{ал} – доля углерода в алкильных заместителях; S_{кол} – доля углерода в кольчатых структурах; K_{ар} – содержание ароматических колец в средней молекуле; K_н – содержание нафтеновых колец в средней молекуле; K_о – общее содержание нафтеновых и ароматических колец в средней молекуле.

Переработку на цеолите осуществили по методике, представленной ранее. Для исследования влияния состава сырья переработку пяти различных ДФ проводили при одинаковых (стандартных) технологических параметрах (шифр №3, Таблица 2).

Таблица 11 – Характеристики продуктов переработки на цеолите (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 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	-70
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
Фракционный состав, °С					
н.к.	33	39	45	30	38
50	259	256	242	345	255
95	371	358	365	360	354

Как можно видеть, ПТФ и кинематическая вязкость всех полученных продуктов значительно снизились (Таблица 11). Снижение для ПТФ составило от 46 до 65 °С; снижение кинематической вязкости составило от 1,5544 до 3,4203 мм²/с. Снижение плотности, вязкости и ПТФ говорит о

протекании реакций крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, что подтверждают данные определения группового углеводородного состава (Таблица 12).

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, что говорит о протекании реакций крекинга. Полученные значения молекулярных масс продуктов также косвенно свидетельствуют о невысоком содержании в них полициклоароматических соединений (молекулярная масса пентацена (простейшего представителя полициклоароматических соединений) составляет 278,36 г/моль), которое строго регламентируется.

Таблица 12 – Состав продуктов переработки на цеолите (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
<i>Δ относительно сырья</i>	↓13,3	↓9,9	↓28,3	↓29,3	↓14,0
Нафтены	25,6	23,3	29,2	21,6	15,8
<i>Δ относительно сырья</i>	↓1,7	↓0,7	↑11,7	↑13,1	↓8,0
Ароматические	37,6	36,2	38,8	43,7	48,6
<i>Δ относительно сырья</i>	↑15,0	↑10,6	↑16,7	↑16,2	↑22,0
$S_{ар}$	18,944	23,084	21,248	19,695	25,051
$S_{н}$	35,189	29,043	28,527	28,193	27,084
$S_{коп}$	54,133	52,127	49,775	47,889	52,135
$S_{ал}$	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

Из полученных результатов, можно заключить, что в ходе переработки на цеолите ДФ различного состава, с различными исходными низкотемпературными свойствами, несмотря на различия в численных значениях ПТФ, получают продукты, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ арктической марки. В то же время, не все образцы соответствуют требованиям, предъявляемым к другим физико-химическим 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.

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 продуктов №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, несмотря на снижение содержания, все же остаются в составе. Кроме того, свидетельством протекания данного типа реакций является частичное обессеривание продуктов, так как реакции перераспределения водорода в олефинах в том числе могут идти с образованием водорода, который затем вступает в реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений.

На основании полученных результатов и теоретических представлений была разработана групповая формализованная схема химических превращений углеводородов, входящих в состав ДФ на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, марки КН-30 (Рисунок 12).

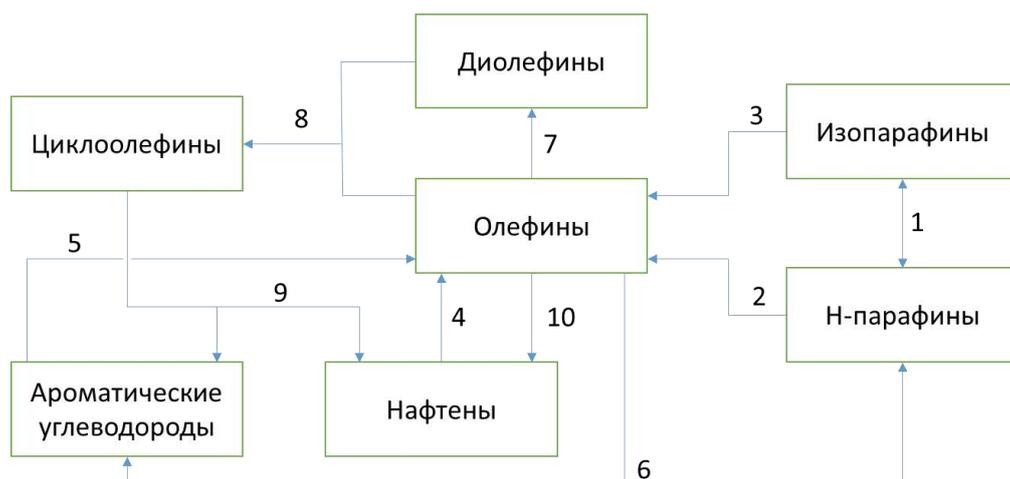


Рисунок 12 – Групповая формализованная схема химических превращений углеводородов, входящих в состав ДФ на цеолитном катализаторе

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.

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 (расход сырья).

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 арктической марки.

Таблица 13 – Характеристики продуктов переработки ДФ №15
(варьирование 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 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
Фракционный состав, °С					
н.к.	29	41	38	33	28
50	251	255	255	254	251
95	340	360	354	360	348

Из результатов определения фракционного состава (Таблица 13) 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. Снижение выхода жидких продуктов с увеличением температуры процесса связано с усилением роли реакций крекинга с образованием газообразных продуктов. Значительное снижение ПТФ продуктов по сравнению с сырьевой ДФ связано с уменьшением содержания в их составе парафиновых углеводородов и ростом содержания низкозастывающих ароматических углеводородов (Таблица 14). Однако, несмотря 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 №15.2 характеризуется наибольшей плотностью. Значительное снижение ЦИ продукта, полученного при температуре 425 °С, обусловлено наибольшим содержанием в его составе ароматических углеводородов, характеризующимися плохой самовоспламеняемостью, а также наименьшим содержанием парафиновых углеводородов, имеющих высокий ЦИ.

Таблица 14 – Состав продуктов переработки ДФ №15
(варьирование 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	
S _{ар}	% мас.	23,071	25,666	25,050	24,617	24,331
S _н		28,591	26,508	27,084	28,616	30,973
S _{кол}		51,662	52,174	52,135	53,233	55,304
S _{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

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 (Таблица 14), 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 как продукт, полученный при данной температуре, по всем анализируемым характеристикам соответствует требованиям для арктической марки ДТ и обладает наилучшими низкотемпературными свойствами.

Анализируя влияние давления, следует отметить, что при увеличении давления плотность, кинематическая вязкость продуктов, а также содержание серы снижаются, значение ЦИ увеличивается (Таблица 13). Снижение ПТФ продуктов, полученных при обоих давлениях процесса, по сравнению с сырьевой ДФ значительно и сопоставимо между собой, оба полученных продукта удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ марки А. Кроме того, при увеличении давления с 0,35 МПа до 0,70 МПа молекулярная масса продуктов снижается. Также, повышение давления приводит к облегчению начала кипения и утяжелению конца кипения получаемых продуктов, из-за чего наблюдается снижение выхода жидких продуктов.

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 (Таблица 14). Кроме того, 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 короткоцепочечных 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 содержания 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 ДФ, из рассмотренных, является давление 0,35 МПа, так как продукт, полученный при данном давлении, соответствует требованиям, предъявляемым для ДТ арктической марки, 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.

Можно видеть, что продукты, полученные при обеих объемных скоростях подачи сырья (Таблице 13) по низкотемпературным и физико-химическим свойствам, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ДТ арктической марки.

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.

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, вследствие чего образуются длинноцепочечные олефины, из которых вероятнее образуются нафтеновые углеводороды, и их содержание в продуктах растет. В то время как содержание ароматических углеводородов, наоборот, снижается с увеличением объемной скорости подачи сырья, так как олефинов с короткой длиной углеводородной 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 арктической марки, характеризующийся лучшим значением кинематической вязкости и более оптимальным фракционным составом по сравнению с продуктом, полученным при объемной скорости подачи сырья 4 ч⁻¹.

Исходя из результатов определения состава и свойств, продукт полученный переработкой ДФ №15 при оптимальных технологических параметрах 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 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).

Так, выделенная стандартная ДФ (Таблица 15) не удовлетворяет требованиям по плотности и ЦИ ни для одной марки ДТ, однако удовлетворяет требованиям по вязкости и ПТФ для ДТ зимней марки, что делает её перспективным базовым компонентом для получения ДТ как зимней, так и арктической марки. Выделенная бензиновая фракция (Таблица 16) по своим характеристикам является перспективным базовым компонентом для производства высокооктановых автомобильных бензинов. Выделенная утяжеленная ДФ не удовлетворяет требованиям по плотности, вязкости и ЦИ ни для одной марки ДТ, а по показателю ПТФ соответствует требованиям, предъявляемым к ДТ межсезонной марки (Таблица 17). Данный образец возможно рассматривать только как компонент для получения ДТ летней и межсезонной марок.

Выделенная керосиновая фракция также является перспективным базовым компонентом для производства товарных авиационных топлив. Полученная керосиновая фракция соответствует требованиям по температуре начала перегонки, температуре начала кристаллизации, кинематической вязкости и не соответствует требованиям по плотности и массовой доле ароматических углеводородов (Таблица 17). Нивелировать имеющиеся несоответствия по ряду параметров возможно в процессе компаундирования товарного керосина.

Таблица 15 – 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

Таблица 16 – 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	25,34
Изопарафины	29,66
Нафтены	9,39
Олефины	20,54
Ароматические углеводороды	15,06
Бензол	0,58

Таблица 17 – 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 прямогонного сырья 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

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 нафтеннов.

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.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. **Bogdanov I.A.**, Altynov A.A., Kirgina M.V. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel // South African Journal of Chemical Engineering (Q1). – 2022 – Vol. 41. – pp. 1-9. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.03.010.

2. **Bogdanov I.A.**, Kirgina M.V., Morozova Y.P., Altynov A.A. Evaluation of the Feasibility of a Simultaneous Change in the Fractional Composition and the Involvement of Depressant Additives to Obtain Low-Freezing Diesel Fuels // ACS Omega (Q1). – 2022 – Vol. 7 – Issue 7. – p. 6086-6092. DOI: 10.1021/acsomega.1c06472.

3. Kirgina M.V., **Bogdanov I.A.**, Altynov A.A., Belinskaya N.S., Orlova A.M., Nikonova N.P. Studying the impact of different additives on the properties of straight-run diesel fuels with various hydrocarbon compositions // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles (Q2). – 2021 – Vol. 76 – Article number 40 – pp. 1-13. DOI: 10.1051/ogst/2021018.

4. Kirgina M.V., **Bogdanov I.A.**, Belinskaya N.S., Altynov A.A., Morozova Y.P. Expansion of the feedstock base for the production of diesel fuel by involving the heavy fractions and cold flow improvers // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles (Q2). – 2020 – Vol. 75 – pp. 1-8. DOI: 10.2516/ogst/2020026.

5. Orlova A.M., **Bogdanov I.A.**, Nikonova N.P., Kirgina M.V. Identification the regularities of influence of the diesel fuels composition on the efficiency of low-temperature additives action // Petroleum and Coal. – 2020 – Vol. 62 – Issue 1 – pp. 142-148.

6. **Богданов И.А.**, Морозова Я.П., Алтынов А.А., Киргина М.В. Исследование взаимодействия депрессорных присадок и углеводородов, входящих в состав прямогонных дизельных топлив // Технологии нефти и газа. – 2022 – № 1 (138). – С. 13-18. DOI: 10.32935/1815-2600-2022-138-1-13-18.

7. Орлова А.М., **Богданов И.А.**, Киргина М.В. Влияние добавления твёрдых парафинов нормального строения в дизельное топливо на эффективность действия депрессорных присадок //

Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021 – № 6. – С. 11-16.

8. **Богданов И.А.**, Алтынов А.А., Мартянова Е.И., Киргина М.В. Исследование влияния температуры процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на состав и характеристики получаемых продуктов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021 – № 3 (37). – С. 26-32.

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

10. **Богданов И.А.**, Алтынов А.А., Мартянова Е.И., Короткова Е.И., Киргина М.В. Получение низкозастывающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 // Вестник технологического университета. – 2020 – Т. 23 – № 9. – С. 68-74.

11. **Богданов И.А.**, Морозова Я.П., Никонова Н.П., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Расширение сырьевой базы производства дизельных топлив вовлечением тяжелой дизельной фракции и использованием низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020 – № 3. – С. 10-15.

12. **Богданов И.А.**, Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018 – № 11. – С. 37-42.

13. Алтынов А.А., **Богданов И.А.**, Киргина М.В. Разработка расчётных методов определения эксплуатационных характеристик и низкотемпературных свойств дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018 – № 2. – С. 5-12.

Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н. Киргиной М.В., д.х.н. Дьячковой С.Г. и сотрудникам Института химии нефти СО РАН за ценные советы при подготовке работы, а также своему научному коллективу и лично Алтынову А.А. и Морозовой Я.П. за помощь в выполнении исследований.