

На правах рукописи



Синюта Василя Ринатовна

**СИСТЕМА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Орловская Нина Федоровна

Официальные оппоненты: **Гульков Александр Нефедович**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», кафедра нефтегазового дела и нефтехимии, заведующий кафедрой

Приваленко Алексей Николаевич
кандидат технических наук, доцент,
Федеральное автономное учреждение «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации», отдел контроля качества и физических методов исследования ракетного топлива и горючего, начальник отдела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 7 ноября 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.26, созданного на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26, ауд. УЛК 112

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета по адресу www.sfu-kras.ru.

Автореферат разослан ____ октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Кайзер Юрий Филиппович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В условиях современной экономики возникает необходимость постоянного совершенствования эффективности производства при одновременном повышении качества и экологичности выпускаемых продуктов. В частности в сфере нефтепереработки и нефтепродуктообеспечения ведущая роль на сегодняшний день принадлежит улучшению показателей качества и экологичности топлив в процессе их производства и хранения. При этом эффективность будет обусловлена сохранением объемов и качества продуктов с минимальными потерями при их производстве и хранении, а также повышением глубины переработки нефти. Планирование и обеспечение качества топлива в свою очередь возможны только в условиях его тщательного контроля. Необходимость обеспечения достоверности и точности измерения существующих показателей качества и внедрения новых показателей определяют актуальность настоящего диссертационного исследования.

Актуальность исследований по данной проблеме обусловлена неполнотой и недостаточностью разработок в области теории и практики оценки качества дизельного топлива в условиях отрицательных температур. Дизельное топливо (ДТ), производимое на отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях, должно соответствовать требованиям Технического регламента Таможенного союза (ТР ТС 013/2011), а также ГОСТов. Совокупность экологических свойств топлива должна отражать не только содержание общей серы, но и его низкотемпературные параметры. Одна из проблем, с которыми сталкиваются производители топлив, состоит в рациональном потреблении присадок, большая часть которых импортного производства. Создание системы методов квалификационного подхода при выборе низкотемпературных присадок в зависимости от их взаимодействия с топливом позволит минимизировать потери и рационально использовать имеющиеся ресурсы.

Объект исследования: контроль качества дизельных топлив при их производстве и хранении.

Предмет исследования: обеспечение низкотемпературных и экологических свойств дизельных топлив

Степень разработанности темы

Научное и практическое значение представляет исследование влияния углеводородного состава дизельных топлив на их низкотемпературные свойства, обеспечение стабильности при холодном хранении, а также совершенствование процессов обессеривания прямогонных дизельных фракций.

На основе результатов исследований ведущих ученых Т.Н. Митусовой, М.М. Лобашовой и других, выявлена возможность улучшения системы методов контроля зимних дизельных топлив. В работах Т.Н. Митусовой не акцентируется внимание на содержании тяжелых парафинов (после С₂₃), лишь

приводятся альтернативные варианты улучшения дизельного топлива по фракционному составу для снижения концентрации в нём депрессорно-диспергирующей присадки (ДДП). В диссертации М.М. Лобашовой приведены ориентировочные данные по составу C18/32 n-алканов и их влиянию на седиментационную устойчивость дизельных топлив. Описано влияние фракционного состава ДТ на низкотемпературные свойства. Представлено рациональное содержание C18/32 алканов для зимних и летних дизельных топлив.

Данные рекомендации имеют общий характер и не учитывают того, что ДДП не универсальны, к каждому дизельному топливу присадку подбирают индивидуально. Это объясняется необходимостью соответствия размеров и геометрии молекул полимера присадки размерам средней молекулы парафинов топлива.

Требует дополнительного изучения возможность искусственного расширения фракционного состава, длины углеводородной цепи n-алканов, их молекулярно-массового распределения за счет вовлечения тяжелого компонента в дизельное топливо с присадкой. Остается важным вопрос рассмотрения влияния тяжелого компонента на изменение температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости. Ещё одним фактором, влияющим на эффективность действия ДДП, является их поведение после холодного хранения.

Необходимость соответствия требованиям ТР ТС 013/2011 определяет важность изучения процессов улучшения экологических свойств дизельных топлив. В связи с дороговизной существующих процессов гидроочистки актуальна разработка альтернативных процессов обессеривания, таких как окисление серосодержащих соединений с последующей их адсорбцией и определение условий данного процесса для прямогонных топлив.

Существенный вклад в изучение процессов окисления серосодержащих соединений дизельных топлив внесли Е.Б. Кривцова, А.К. Головкин, В.П. Томина, Н.К. Ляпина, Г.Ф. Большаков, другие исследователи. В работах рассматривается применение различных окислителей, таких как кислород воздуха, пероксид водорода, различные органические пероксиды, а также использование катализаторов с большой поверхностью поглощения, содержащих тяжелые металлы и адсорбенты.

Цель диссертационной работы

Совершенствование системы методов контроля низкотемпературных и экологических свойств дизельных топлив в процессе производства и хранения для обеспечения их качества.

Задачи исследования:

1. Провести анализ и усовершенствовать систему методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив с созданием соответствующего информационно-измерительного комплекса.

2. Исследовать влияние углеводородного состава на межмолекулярное взаимодействие топлив с присадками и определить допустимые диапазоны содержания нормальных алканов с углеводородными цепями различной длины на основе усовершенствованной системы методов контроля.

3. Получить арктическое дизельное топливо, удовлетворяющее требованиям ГОСТ 32511–2013, расширив его ресурсную базу путем расширения фракционного состава и увеличения длины цепи n-алканов, используя усовершенствованную систему методов контроля.

4. Исследовать эффективность действия депрессорно-диспергирующих присадок, в том числе после их длительного хранения, на низкотемпературные свойства дизельного топлива.

5. Обосновать выбор условий процесса сероочистки прямогонной дизельной фракции ванкорской нефти.

Научная новизна работы

1. Предложена усовершенствованная система методов контроля дизельных топлив, которая в составе исполнительной системы производства (MES по ГОСТ Р 53798-2010) позволяет улучшить их низкотемпературные свойства и расширить ресурсную базу.

2. Разработана новая непараметрическая модель зависимости результатов процесса каталитической гидродепарафинизации от показателей качества исходной дизельной фракции при производстве ДТ, отличающаяся от существующих моделей возможностью прогноза в условиях неопределенности, что позволяет усовершенствовать систему поддержки принятия решений на уровне заводского технолога или оператора установки.

3. Впервые определены рациональные условия процесса эффективной сероочистки прямогонной дизельной фракции ванкорской нефти путем окислительного обессеривания кислородом воздуха с последующей адсорбцией.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Усовершенствованная система методов контроля низкотемпературных свойств топлив является существенным развитием теоретических исследований в области поведения сложных углеводородных систем. Полученные теоретические результаты позволяют, на уровне деятельности исполнительной системы производства (MES), путем искусственного расширения фракционного состава и длины углеводородной цепи n-алканов влиять на изменение температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости дизельного топлива.

Предложенные рекомендации для оценки эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок позволяют подбирать присадку к топливу и своевременно выявлять причины увеличения дозировок ДДП при его производстве.

Предложенные практические условия окислительного обессеривания могут применяться в пунктах выработки дизельного топлива для собствен-

ных нужд вблизи месторождений, где нецелесообразно использование дорогостоящей установки гидроочистки дизельных топлив для уменьшения содержания серы до требуемых значений.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач и выполнения исследований использовались физико-химические методы исследования нефтепродуктов, элементы теории измерений, непараметрическая прогнозная модель, статистический метод регрессионного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Усовершенствованная система методов контроля дизельного топлива позволяет улучшить их низкотемпературные свойства и расширить ресурсную базу. Зависимости эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок от времени их холодного хранения, от состава топлива по n-алканам, позволяют исполнительной системе производства своевременно выявлять причины увеличения дозировок ДДП и принимать необходимые меры для их устранения и доведения показателей качества топлива до требуемых норм.

2. Разработанная непараметрическая модель предоставляет возможность прогноза результатов процесса каталитической депарафинизации в зависимости от показателей качества исходной дизельной фракции при производстве ДТ.

3. Предложенный метод окислительного обессеривания кислородом воздуха с последующей адсорбцией серосодержащих соединений дает возможность уменьшить содержание серы прямогонной дизельной фракции ванкорской нефти до требуемых значений.

Степень достоверности результатов работы подтверждается контролем погрешности результатов испытаний с применением образцов контроля (в ед. изм. вел.) и построением контрольных карт Шухарта, воспроизводимостью полученных данных. Для диапазонов испытаний определены значения показателей точности и внутрилабораторной прецизионности результатов испытаний при $P = 0,95$.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования (п. 1 «Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий», п. 3 «Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами», п. 7 «Методы повышения информационной и метрологической надежности приборов и средств контроля в процессе эксплуатации, диагностика приборов контроля») специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Таблица 1 – Схема внедрения усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств ДТ и информационно-измерительного комплекса в лабораторную информационную систему предприятия (ГОСТ Р 53798-2010)

Лабораторная информационная менеджмент-система предприятия (LIMS)		Исполнительная система производства (MES)	Система управления ресурсами предприятия (ERP)
Первый этап системы методов контроля базовых компонентов ДТ (выполняется на всех НПЗ)	Второй этап системы методов контроля базовых компонентов ДТ (предлагается дополнительно)	Управление исследованиями по улучшению низкотемпературных свойств ДТ в составе усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив	Управление материальными потоками, планирование ресурсов предприятия
1.Метод определения фракционного состава по ГОСТ 2177-99 (Метод А) 2.Метод определения массовой доли полициклических ароматических углеводородов по ГОСТ Р ЕН 12916-2008; 3.Метод определения предельной температуры фильтруемости по ГОСТ 22254-92.	1.Определение нормальных парафинов в базовых фракциях газохроматографическим методом по ASTM D5442 2.Метод оценки седиментационной устойчивости по методике СТО 11605031-041-2010 (метод ОАО «ВНИИ НП») 3.Проверка эффективности действия присадок после холодного хранения. 4.Контроль температуры помутнения нижнего слоя топлива после длительного холодного хранения (контроль выпадения кристаллов н-парафинов)	1.Мониторинг качества сырья с применением моделирования процесса гидродепарафинизации с прогнозом выходных данных 2.Выбор рационального смесового состава топлива по н-алканам по предложенной методике. 3.Подбор низкотемпературной присадки, на основании полученных данных. 4.Выбор состава топлива, обладающего улучшенной приемистостью к низкотемпературной присадке. и содержания ДДП в нем для сохранения седиментационной устойчивости	Координация и управление работой предлагаемой системы методов контроля низкотемпературных свойств ДТ и информационно-измерительного комплекса

Апробация работы. Основные положения и результаты научно-исследовательской деятельности представлены на научных мероприятиях:

1. Молодая нефть: IV Всероссийская молодежная научно-практическая конференция нефтегазовой отрасли (Красноярск, 2017).

2. Новая идея: Всероссийский конкурс на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи организаций и предприятий топливно-энергетического комплекса (Москва, 2017).

3. XXII Международная научно-практическая конференция, посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (Красноярск, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 5 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Все основные результаты получены лично диссертантом. Постановка задач, обсуждение методов, алгоритмов, результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, библиографического списка из 109 наименований. Работа содержит 125 страниц, 39 рисунков, 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, поставлены цель и задачи исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В главе 1 описаны основные физико-химические свойства дизельного топлива, рассмотрены требования, предъявляемые к нему. Обзор проведенных исследований выявил необходимость комплексного подхода к решению проблем контроля седиментационной устойчивости в процессе эксплуатации транспортных средств и хранения дизельных топлив. В связи с этим совершенствование системы методов контроля дизельных топлив позволит повысить их качество и улучшить низкотемпературные свойства.

В настоящее время при оценке низкотемпературных свойств дизельного топлива в процессе контроля его качества не учтено количество нормальных парафиновых углеводородов, непосредственно влияющих на поведение ДТ при отрицательных температурах.

Усовершенствованная система методов аналитического контроля представлена на рисунке 1. Приведены средства контроля и методы обработки экспериментальных данных.

Система методов и комплекс мероприятий (совокупность 1-го и 2-го этапов) необходимы при производстве дизельного топлива не только для достижения требуемых значений показателей качества, но и для повышения его низкотемпературных свойств и обеспечения стабильности при холодном хранении.

Седиментационная устойчивость дизельных топлив должна сохраняться не только в условиях работы и стоянки транспортных средств с дизельными двигателями в течение 16 часов, но и при хранении в зимнее время на автозаправочных станциях, а также в топливном баке транспортного средства при неработающем двигателе.

Влияние взаимодействия ДДП с молекулами n-алканов распространяется только на изменение предельной температуры фильтруемости. На температуру помутнения присадки влияние мало. Температура застывания топлива нормативными документами не нормируется. Однако при проведении экспериментов для достижения значений, установленных стандартом для арктического ДТ по температуре помутнения, обнаружен факт направленного действия ДДП на изменение кристаллической структуры n-алканов: вместо пластинчатых выпадают игольчатые кристаллы, которые проходят через фильтр при более низкой температуре, чем температура помутнения данного топлива.

Усовершенствованная система методов контроля низкотемпературных свойств, позволяющая дать рекомендации по повышению качества продукции, помогает обосновать рациональное соотношение нормальных парафиновых углеводородов, улучшающее низкотемпературные свойства дизельных топлив, определить всесторонний подход к контролю их качества.

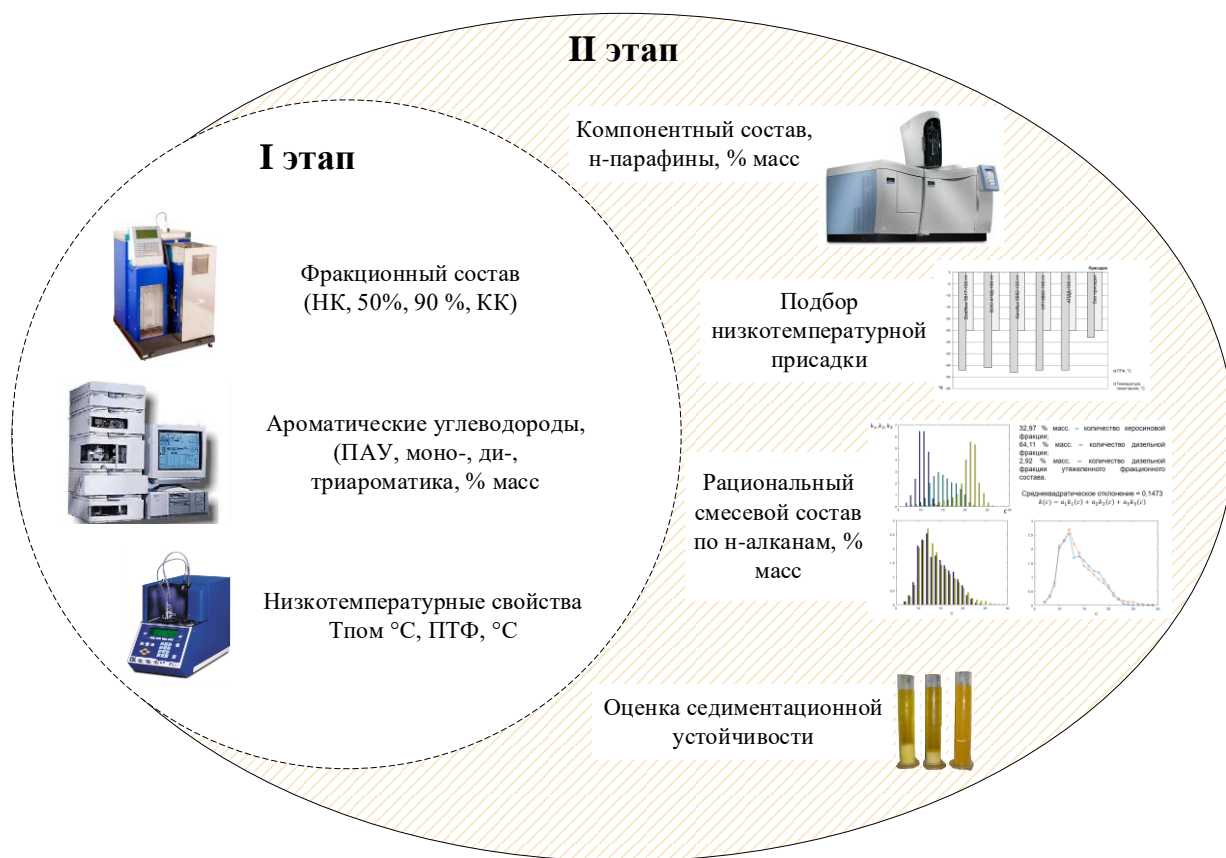


Рисунок 1 – Усовершенствованная система методов контроля низкотемпературных свойств

Для реализации усовершенствованной системы методов контроля применялась следующая приборная база:

- газовый хроматограф Clarus 600 (газохроматографический метод);

- хроматограф Agilent 7890 А (хромато-масс-спектрометрический метод);
- прибор для определения предельной температуры фильтруемости.

Для подтверждения достоверности результатов испытаний в работе представлены контрольные карты Шухарта и контроль погрешности результатов испытаний с применением образцов контроля для определения температуры помутнения (ЕН 23015) и предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре (ГОСТ 22254).

Представлены практические рекомендации по применению усовершенствованной системы методов повышения качества и низкотемпературных свойств дизельных топлив. Показано влияние различных факторов на низкотемпературные свойства (рисунок 2).

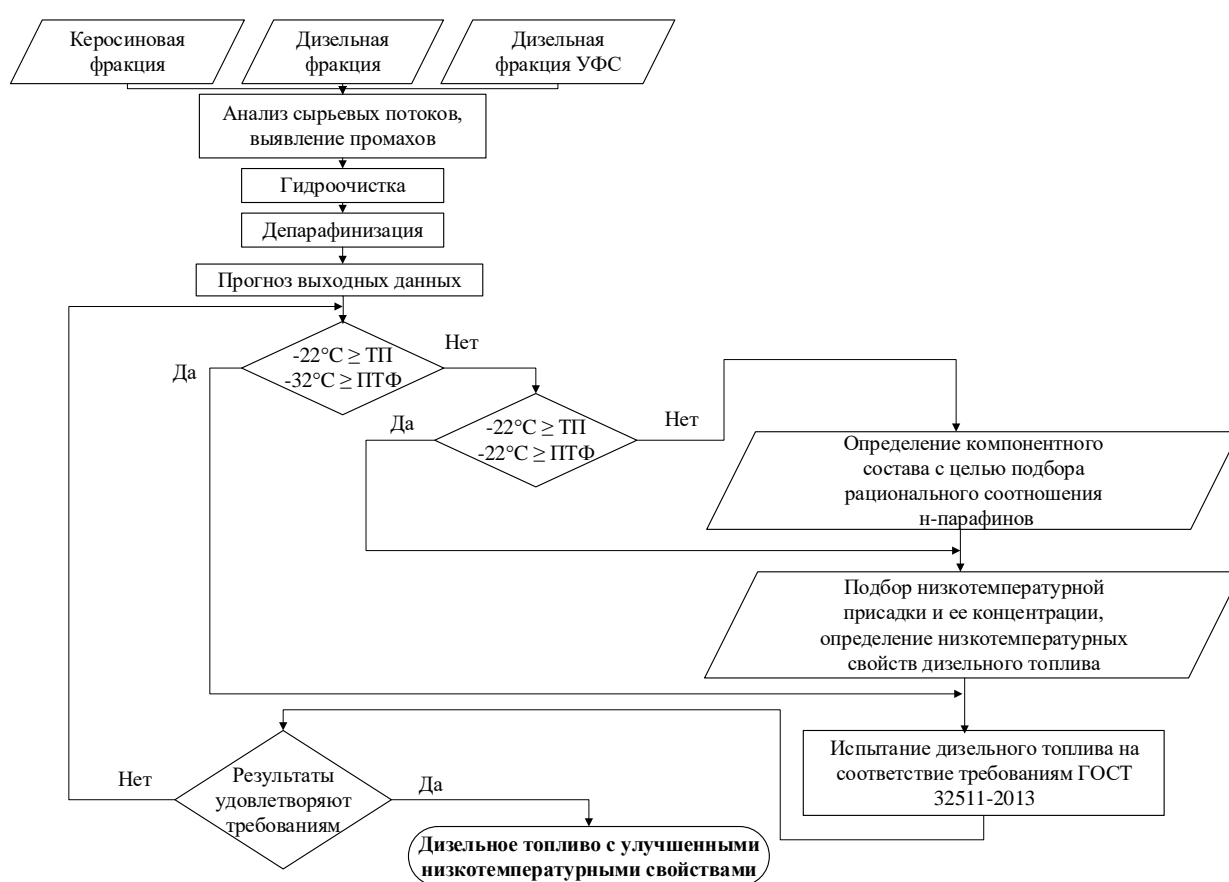


Рисунок 2 – Применение системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив

В главе 2 с помощью усовершенствованной системы методов контроля проведено исследование образцов дизельных фракций, даны рекомендации для получения арктического дизельного топлива (ДТ-А).

Для получения более низкого значения показателя предельной температуры фильтруемости дизельного топлива необходимо экспериментально

выявить соотношение компонентов, затем изменить соотношение легкого и тяжелого компонентов и концентрацию вовлекаемых присадок.

Для получения смесового ДТ-А необходимо было установить соотношение более легкого компонента и более тяжелого и проверить топливо на приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам. Для каждого компонента определено содержание нормальных алканов для последующего их смешения. Определено соотношение компонентов для получения арктического дизельного топлива компаундированием (таблица 2).

Экспериментально получено арктическое дизельное топливо, удовлетворяющее всем требованиям ГОСТ 32511–2013, в том числе по одному из основных показателей «Предельная температура фильтруемости» для 4 класса.

Таблица 2 – Показатели качества смесового ДТ-А

Показатель	ДТ-А
Плотность при 15°C, кг/м ³	822,4
Фракционный состав, °C:	
температура начала перегонки	168
10 % перегоняется при температуре	184
50 % перегоняется при температуре	221
90 % перегоняется при температуре	302
95 % перегоняется при температуре	314
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C	56
Температура помутнения, °C	Минус 35

Далее для доведения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) до требуемого значения необходимое количество депрессорно-диспергирующей присадки для получения ДТ-А экспериментально было определено (таблица 3).

Таблица 3 – Предельная температура фильтруемости ДТ-А-К5 с различным содержанием Dodiflow

Содержание ДДП в топливе, г/т	Предельная температура фильтруемости топлива, °C
100	Минус 37
200	Минус 41
250	Минус 47
300	Минус 54

В результате определения низкотемпературных свойств дизельных топлив после длительного холодного хранения было выявлено, что температура помутнения нижнего слоя значительно отличается от температуры помутнения исходного топлива. В ходе исследований было установлено, что данные изменения связаны с выпадением кристаллов n-парафинов в нижний слой топлива, при этом фильтруемость нижнего слоя дизельного топлива не изменяется.

Представлены результаты исследований с применением линейного метода наименьших квадратов (рисунок 3), позволяющего решить задачу оптимизации компонентного состава дизельных топлив и численно характеризовать необходимое содержание нормальных парафинов, при котором улучшается приемистость топлива к присадке, что позволяет достичь требуемых показателей качества при минимальном ее вовлечении.

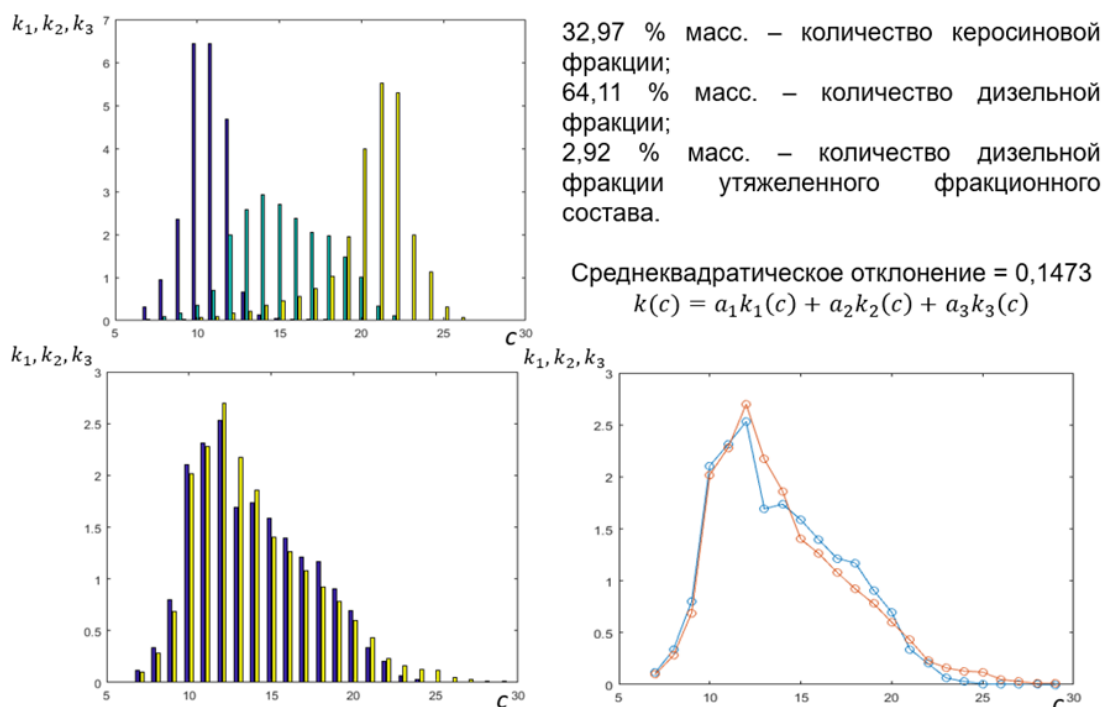


Рисунок 3 – Результаты исследования с применением линейного метода наименьших квадратов

Рациональное содержание n-парафинов дает возможность улучшить приемистость топлива к присадке, обеспечить стабильность при холодном хранении и нормальную работу двигателя. Данное содержание парафинов определено для дизельного топлива, произведенного на Ачинском нефтеперерабатывающем заводе.

Установлено, что соотношение доли образца дизельной фракции утяжеленного фракционного состава в смесевом топливе определяет процент

высокозастиывающих n-парафинов в области C_{18} - C_{22} – 2,69 %. Ухудшение приемистости дизельного топлива к низкотемпературной присадке проявляется при увеличении содержания высокозастиывающих n-парафинов в области C_{18} - C_{22} более чем 2,69 %, уменьшении доли хвостовых n-парафинов в области C_{23} - $C_{\text{конец цепи}}$ менее чем 0,49 % масс.

В главе 3 приведены сравнительные испытания низкотемпературных свойств базового дизельного топлива с вовлечением низкотемпературных присадок производства разных фирм для выявления границ их применимости.

При введении в дизельное топливо ДДП образуется дисперсная система, которая имеет относительную термодинамическую устойчивость. Таким образом, ДДП позволяют в течение определенного времени сохранять неизменной структуру системы, размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы.

Для каждой пробы была оценена седиментационная устойчивость по методике СТО 11605031-041–2010 (метод ОАО «ВНИИ НП»), входящая в комплекс квалификационных методов оценки дизельных топлив с депрессорно-диспергирующими присадками. Седиментационная устойчивость дисперсных систем определяется главным образом размерами частиц дисперсной фазы.

Проведена оценка эффективности ДДП до и после холодного хранения. Сравнительный анализ действия депрессорно-диспергирующих присадок производства зарубежных и российских фирм при концентрации в топливе 150 г/т показал, что при холодном хранении в течение двух месяцев у некоторых из них снижается эффективность и происходит повышение предельной температуры фильтруемости топлива, содержащего присадки.

Впервые показано в ходе сравнительного анализа снижение эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок при проверочных испытаниях, проведенных в течение двух месяцев (при холодном хранении присадок).

В составе усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств, предложен информационно-измерительный комплекс. Предложен процесс изменения состава дизельного топлива, позволяющий, применяя статистические методы регрессионного анализа, искусственно расширять фракционный состав и длину углеводородной цепи n-алканов и влиять на изменение низкотемпературных свойств. Предложенный информационно-измерительный комплекс позволяет давать рекомендации по эффективному подбору низкотемпературной присадки (рисунок 4).

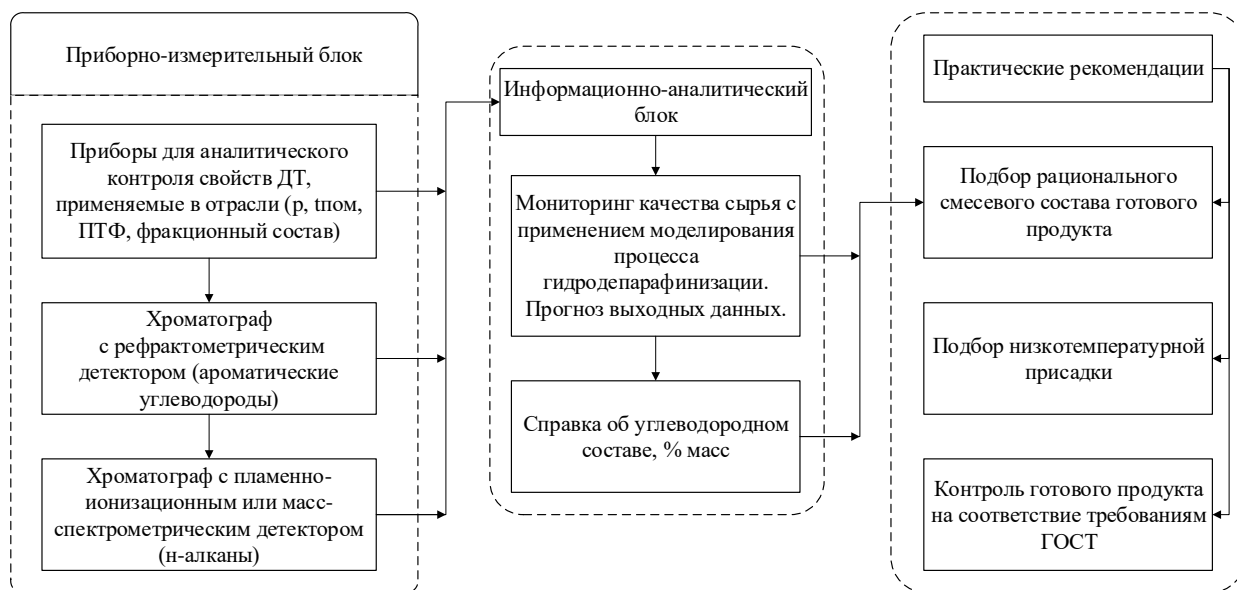


Рисунок 4 – Информационно-измерительный комплекс, предназначенный для совершенствования низкотемпературных свойств ДТ

Теоретические основы разработки усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив внедрены в учебный процесс кафедры «Топливообеспечение и ГСМ» Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

Процессы, протекающие в установке гидроочистки и гидродепарафинизации, относятся к классу дискретно-непрерывных, т. е. таких, которые идут во времени непрерывно, но контроль переменных осуществляется в дискретные моменты времени.

В состав информационно-измерительного комплекса входит модуль моделирования процесса гидродепарафинизации.

Как объект моделирования процесс гидродепарафинизации характеризуется следующими отличительными особенностями:

1. Относится к классу дискретно-непрерывных (непрерывность процесса, дискретный характер измерения).

2. Является инерционным с запаздыванием (интервал измерения ключевых переменных намного превышает постоянную времени процесса, следовательно, динамические модели непригодны).

3. Переменные процесса, характеризующие входной и выходной потоки, измеряются с существенными погрешностями. Лабораторная погрешность зависит от многих факторов и включает в себя не только погрешность лаборанта, но и оборудования. В ходе исследований было установлено, что в некоторых случаях величина погрешности превышает изменение параметров.

4. Существует недостаток априорных сведений о характере процесса, что не позволяет определить структуру модельных зависимостей выходных переменных от входных.

Исходя из перечисленных особенностей, было предложено воспользоваться непараметрическими многофакторными регрессионными моделями.

Разработана методика построения моделей:

1. Предварительная обработка измеренных данных с их ранжированием, очисткой от грубых погрешностей и выбросов, нормированием и центрированием.

2. Оптимизация моделей по параметрам размытости.

3. Прогнозирование выходных данных с использованием модели.

Модель, построенная в соответствии с предложенной методикой, может использоваться для поддержки принятия решений на уровне заводского технолога или оператора установки. В дальнейшем существует возможность построения автоматизированной системы управления реактором депарафинизации.

В качестве иллюстрации работы непараметрической прогнозной модели приводится прогноз переменной x_4 (температура выкипания фракции 96 %, °C), рисунок 5.

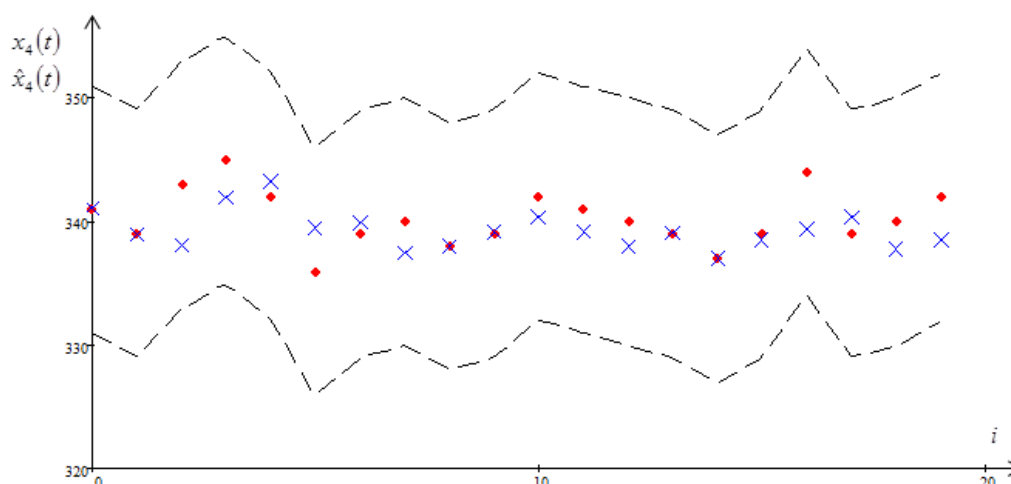


Рисунок 5 – Прогноз выхода переменной $x_4(t)$ – температура выкипания 96 % при соответствующей входной переменной, неопределенность (погрешность) прогноза $\delta = 0,82$

По оси ординат показаны значения выхода объекта и модели, а по оси абсцисс – номера элементов экзаменуемой выборки. Точками обозначены реальные значения выхода объекта, а крестиками – значения модели.

Согласно ГОСТ 2177–99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава», расхождения для компоненты вектора выхода $x_4(t)$ не должны превышать 10 °C, что показано на рисунке 5 пунктирными линиями.

Представленные результаты проведенной процедуры построения модели показали, что прогнозы удовлетворительные. Моделирование процессов является перспективным направлением при хорошо настроенных непарамет-

рических моделях и может быть эффективно использовано в системах компьютерного управления процессом каталитической гидродепарафинизации по различным каналам. Для эффективного управления процессом необходимо располагать априорной информацией при работе установки в разных режимах.

В главе 4 исследованы свойства дизельных топлив, определяющие отнесение их к соответствующему экологическому классу.

Объектом исследования являлось прямогонное дизельное топливо, полученное из ванкорской нефти с содержанием общей серы не более 250 мг/кг.

Окислительное обессеривание позволяет снизить содержание серы в исходном топливе. В процессе окисления большая часть серосодержащих соединений переходит в сульфоны и/или сульфоксиды и другие полярные соединения, что позволяет их успешно извлекать методами адсорбции.

Для выделения и анализа серосодержащих соединений была проведена экстракция дизельной фракции серной кислотой, затем – рекстракция разбавленного сернокислотного экстракта диэтиловым эфиром. Образцы исследованы хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием хроматографа Agilent 6890, снабженного детектором селективных масс Agilent 5973 (70eV). Анализ эфирного экстракта показал присутствие меркаптана (замещенного ароматического тиола), замещенных тиофенов (рисунок 6).

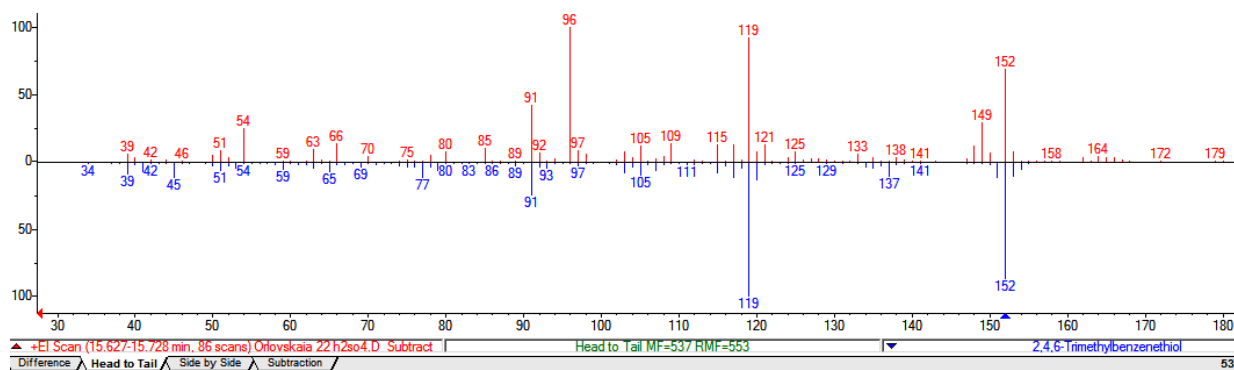


Рисунок 6 – Хроматограмма экстракта дизельного топлива Ванкорского месторождения

Окисление 2,4,6-триметилбензотиола, обнаруженного в ДТ, приводит к образованию химически менее активного дисульфида, что повышает качество ДТ.

Остальные серосодержащие соединения при окислении участвуют в образовании полярных соединений и удаляются сорбцией, что уменьшает содержание общей серы в ДТ.

Окисление проводилось кислородом воздуха в окислительной установке барботажного типа без катализатора при температуре 150 °С в течение пяти часов (100 мл ДТ, расход воздуха 10 л/ч).

Глубина удаления серосодержащих соединений путем адсорбции зависит от различной природы поверхностных активных центров используемых сорбентов, а также от величины их удельной поверхности. Адсорбцию проводили на активном древесном угле в течение 7 дней, отношение массы образца к массе сорбента 4:1. Содержание серы, мг/кг, определяли методом ASTM D 4294 «Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии».

Исследования по установлению соотношения адсорбент/окисленный образец показали, что при одинаковых условиях окисления степень удаления серы растёт с увеличением количества использованного адсорбента на единицу массы окисленной фракции.

Выдвинуто предположение о частичном превращении серосодержащих соединений, так как бензотиофены и диметилдибензотиофены достаточно устойчивы к окислению. К тому же, возможно, на поверхности используемого активированного угля могли образоваться смолы, что способствовало недостаточному проникновению окисленного топлива в поры адсорбента.

Для всех проб также была проведена оценка степени окисленности перманганатометрическим методом (рисунок 7). В результате установлено, что количество легкоокисляемых (кислород- и серосодержащих) соединений в топливе при окислении и адсорбции увеличивается, а содержание серы уменьшается.

При использовании смеси катализаторов окисления, таких как соли железа, в условиях окисления, описанных выше, содержание серы увеличивается в сравнении с окислением без катализаторов.

Исходя из строения серосодержащих соединений проведена экстракция дизельного топлива серной кислотой H_2SO_4 и экстракция водным раствором щелочи $NaOH$ 40 %. Экстракция серной кислотой удаляет серу на 57 %, щелочная очистка не влияет на изменение серосодержащих соединений в дизельном топливе, поскольку оставшиеся соединения не вступают в реакцию со щелочью.

Экспериментально в лабораторных условиях исследовано окислительное обессеривание. Адсорбция на активированном угле позволила снизить содержание серы в исходном дизельном топливе на 35 %, окислительное обессеривание с последующей адсорбцией уменьшило содержание серы на 55 %, а экстракция серной кислотой – на 57 %.

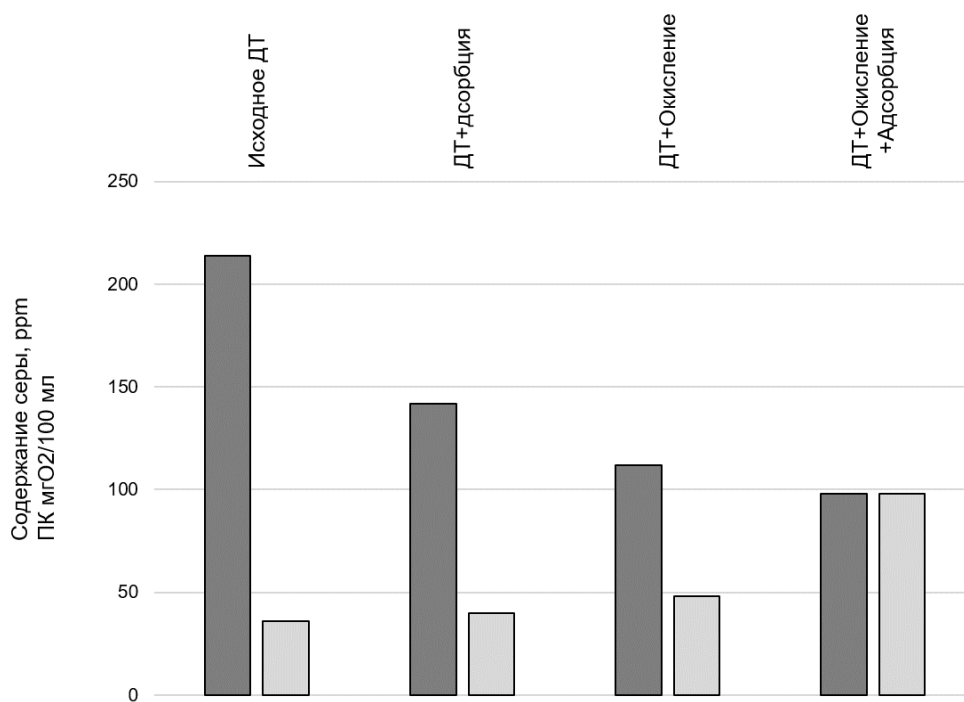


Рисунок 7 – Поглощение кислорода (ПК) в сравнении с содержанием серы в дизельном топливе

В связи с удаленностью объекта цеха выработки дизельного топлива Ванкорского месторождения предложено снижение содержания серы альтернативным методом, включающим окислительную десульфуризацию, адсорбцию на твердом сорбенте или пропускание через молекулярные сита, содержащие металлы.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована система методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив, позволяющая давать рекомендации по повышению качества продукции, создан соответствующий информационно-измерительный комплекс. Система контроля дает возможность обосновать рациональное соотношение нормальных парафиновых углеводородов, улучшающее низкотемпературные свойства дизельного топлива, определить всесторонний подход к контролю его качества.

2. На основе усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив определено, что соотношение доли образца дизельной фракции утяжеленного фракционного состава в смесевом топливе 2,69 % устанавливает количество высокозастывающих н-парафинов в области $C_{18} - C_{22}$. Ухудшение приемистости дизельного топли-

ва к низкотемпературной присадке проявляется при увеличении содержания высокозастывающих n-алканов в области $C_{18} - C_{22}$ более 2,69 %, уменьшении доли хвостовых n-парафинов в области $C_{23} - C_{\text{конец цепи}}$ менее 0,49 % масс.

3. Экспериментально, с помощью усовершенствованной системы методов контроля, было получено арктическое дизельное топливо, удовлетворяющее требованиям ГОСТ 32511–2013, в том числе по одному из основных показателей «Предельная температура фильтруемости» для 4 класса.

4. Установлено снижение эффективности ДДП после их хранения в течение двух месяцев и ухудшение воздействия исследуемых присадок на низкотемпературные свойства ДТ.

5. Достигнуто снижение содержания серы в прямогонной дизельной фракции при адсорбции на активированном угле на 35 %, при окислительном обессеривании при повышенной температуре с последующей адсорбцией - на 55 %, выяснены условия эффективного удаления серосодержащих соединений.

В результате выполнения работы можно дать следующие **рекомендации**:

1. Для получения арктического ДТ, соответствующего требованиям ГОСТ 32511–2013 для класса 4 по показателю ПТФ (минус 44°C) и ниже, необходимо экспериментально выявить рациональное соотношение компонентов n-алканов, затем изменить соотношение легкого и тяжелого компонентов и концентрацию вовлекаемых присадок.

2. Мониторинг активности ДДП при их холодном хранении позволит избежать увеличения дозировок этих присадок при производстве ДТ.

3. Окислительное обессеривание дизельной фракции с последующей адсорбцией может стать альтернативой в условиях, когда каталитическое гидрообессеривание экономически невыгодно (малые НПЗ).

В качестве **перспективы развития разработанных положений** представлена схема внедрения усовершенствованной системы методов контроля низкотемпературных свойств ДТ и информационно-измерительного комплекса в лабораторную информационную систему предприятия (таблица 1).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В.Р. Синюта (Гилязова)

а) публикации в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ

1. Гилязова, В.Р. Методы окислительного обессеривания в приложении к дизельному топливу производства ЗАО «Ванкорнефть» / В.Р. Гилязова, Н.Ф. Орловская // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 10. – С. 53–56.

2. Гилязова, В.Р. Эффективность действия депрессорно-диспергирующих присадок для низкозастывающих дизельных топлив / В.Р. Гилязова, Н.Ф. Орловская, Е.В. Цыганкова // Известия Тульского государственного университета. Сер. Технические науки. – 2016. – Вып. 3. – С. 170–178.

3. Синюта, В.Р. Производство арктических дизельных топлив / В.Р. Синюта, Н.Ф. Орловская // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №9. – С. 16–18.

4. Синюта, В.Р. Физико-химические свойства зимнего дизельного топлива / В.Р. Синюта, Н.Ф. Орловская, Л.В. Абрамова // Известия Тульского государственного университета. Сер. Технические науки. – 2017. – Вып. 9. Ч. 1. – С. 346–356.

5. Синюта, В.Р. Прогнозная модель процесса каталитической гидродепарафинизации в условиях недостатка априорных сведений / В.Р. Синюта, Е.Д. Агафонов, А.В. Медведев, Н.Ф. Орловская, Д.И. Ярещенко // Известия Тульского государственного университета. Сер. Технические науки. – 2018. – Вып. 9. – С. 456–468.

б) заявка о выдаче патента на изобретение

6. Заявка № 2019122692. Способ улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив путем усовершенствования системы методов их контроля в процессе производства и хранения / В.Р. Синюта – вх. № 044326; заявл. 15.07.2019.

в) прочие публикации

6. Гилязова, В.Р. Меркаптановая сера дизельной фракции нефти Юрубчено-Тохомского месторождения / В.Р. Гилязова // Молодежь и наука: сб. науч. тр. VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2012.

7. Гилязова, В.Р. Review of the methods of oxidative desulfurization to sulfur removal from straight-run fuels / В.Р. Гилязова // Молодежь и наука: сб. науч. тр. IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2013.

8. Гилязова, В.Р. Методы окислительного обессеривания в приложении к дизельному топливу производства ЗАО «Ванкорнефть» / В.Р. Гилязова //

Молодежь и наука: сб. науч. тр. IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2013.

9. Гилязова, В.Р. Методы окислительного обессеривания в приложении к дизельному топливу производства ЗАО «Ванкорнефть» / В.Р. Гилязова // Нефть и газ–2013: тез. докл. II Научно-технической конференция. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2013.

10. Гилязова, В.Р. Методы обессеривания средне-дистиллятных топлив / В.Р. Гилязова, Н.Ф. Орловская // Сборник трудов по результатам XXXV заочной научной конференции Research Journal of International Studies. Международный научно-исследовательский журнал, Екатеринбург. – 2015. – № 1 (32), Ч. 1. – С. 38 – 40.

11. Гилязова, В.Р. Методы окислительного обессеривания средне-дистиллятных топлив / В.Р. Гилязова, Н.Ф. Орловская // Будущие исследования–2015: материалы XI международной научно-практической конференции. Сер. Экология. Химия и химические технологии. – Белград. – 2015. – Т. 13. – С. 30–33.

12. Гилязова, В.Р. Молекулярно-массовое распределение n-парафинов в дизельных топливах / В.Р. Гилязова, Н.Ф. Орловская // Проспект Свободный–2016: сб. науч. тр. международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвящённой году образования в Содружестве Независимых Государств. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2016 – С. 7–9.

13. Синюта, В.Р. Совершенствование процесса каталитической депарафинизации с использованием метода математического моделирования / В.Р. Синюта // Молодая нефть: сб. науч. тр. IV Всероссийской молодежной научно-практической конференции нефтегазовой отрасли. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2017 – С. 288–292.

14. Синюта, В.Р. Оптимизация процесса каталитической депарафинизации / В.Р. Синюта // Тез. док. XII Корпоративной научно-технической конференции ПАО «Газпром нефть». Блок логистики, переработки и сбыта. – Санкт-Петербург – 2017. – № 12 – С. 44–45.

15. Синюта, В.Р. Оптимизация процесса каталитической депарафинизации / В.Р. Синюта // Новая идея: сб. аннотаций всероссийского конкурса на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи, организаций и предприятий топливно-энергетического комплекса. – Москва: ИПТ ТЭК – 2018 – С. 116–118.