

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, доцент

*Орловская Нина Федоровна*

Красноярск – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>1. Совершенствование системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельного топлива</b> .....	11
1.1. Физико-химические свойства дизельного топлива .....	11
1.2. Требования к дизельному топливу и его низкотемпературным свойствам.....	17
1.3. Депрессорно-диспергирующие присадки и оценка седиментационной устойчивости .....	20
1.4. Описание системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельного топлива .....	24
1.5. Средства контроля, испытания и измерения .....	28
1.6. Практические рекомендации по применению системы методов контроля.....	33
<b>2. Определение рационального содержания алканов и получение арктического дизельного топлива</b> .....	35
2.1. Исследование дизельного топлива на содержание нормальных алканов .....	35
2.2. Получение арктического дизельного топлива.....	39
2.3. Результаты исследования с применением линейного метода наименьших квадратов .....	42
<b>3. Практические рекомендации по улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив</b> .....	45
3.1. Исследование эффективности ДДП в различных условиях.....	45
3.2. Метрологическое обеспечение процесса контроля качества.....	56
3.3. Прогнозирование процесса каталитической депарафинизации производства дизельного топлива.....	58
<b>4. Определение эффективных условий окислительного обессеривания прямогонной дизельной фракции</b> .....	71
4.1. Современные методы окислительного обессеривания .....	71

4.2. Новейшие методы окислительного обессеривания.....	80
4.3. Метод окислительного обессеривания жидкого углеводородного топлива, основанный на каталитическом окислении в присутствии молекулярного кислорода с последующей адсорбционной очисткой.....	85
4.4. Разработка и обоснование метода окислительного обессеривания прямогонного дизельного топлива.....	87
4.5. Теоретические основы процесса окисления .....	90
4.6. Разработка и обоснование метода окислительного обессеривания дизельного топлива .....	91
4.7. Окисление прямогонного дизельного топлива в присутствии катализаторов окисления с последующей адсорбцией. Сравнительные данные и выводы.....	98
4.8. Результаты исследования окислительного обессеривания прямогонного дизельного топлива.....	101
<b>Библиографический список .....</b>	<b>107</b>
<b>Приложение А.....</b>	<b>118</b>
<b>Приложение Б.....</b>	<b>119</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **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 С18/32 н-алканов и их влиянию на седиментационную устойчивость дизельных топлив. Описано влияние фракционного состава ДТ на низкотемпературные свойства. Представлено рациональное содержание С18/32 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 н-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 темпе-

ратуры 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 осуществления прогноза в условиях неопределенности, которая 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 собственных 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 топлив 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



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

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.

**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 124 страницы, 35 рисунков, 21 таблицу.

# 1. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

## 1.1. Физико-химические свойства дизельного топлива

Дизельное топливо представляет собой нефтяную фракцию с температурой от 180 до 360 °С, легкие газойли каталитического и термического крекинга, коксования и гидрокрекинга. В работе [1] рассмотрены основные физико-химические свойства ДТ. К наиболее важным показателям качества топлива относятся воспламеняемость, испаряемость, вязкость, коррозионная активность, а также низкотемпературные и экологические свойства. Воспламеняемость характеризует способность ДТ к самовоспламенению в среде воздуха, разогретого от адиабатического сжатия в цилиндре двигателя. По данным [1], положительное влияние на работу дизельного двигателя оказывает: повышение степени сжатия; увеличение числа оборотов коленчатого вала; применение для изготовления блока цилиндров материала с низкой теплопроводностью; использование топлив с необходимой воспламеняемостью. Работу дизеля ухудшают повышение влажности воздуха и низкие температуры окружающей среды.

Дизельные топлива представляют собой сложную смесь молекул углеводородов. От 15 до 30 % молекул состоят из прямой цепочки предельных углеводородов (парафинов). Точная пропорция н-парафинов зависит от источника сырой нефти и соотношения прямогонных и крекинг-дистиллятов в дизельной смеси.

В смеси представлены н-парафины с длиной цепочки углерода от  $C_9$  до  $C_{36}$ , имеющие типично нормальное распределение. Эти прямые цепочки молекул хуже всего растворяются в топливе. В результате более тяжелые парафины выделяются из раствора в виде кристаллов твердых парафинов при охлаждении топлив до низких температур. Также из раствора выделяется часть всех парафинов с числом

атомов углерода, превышающим  $C_{20}$ , в зависимости от их относительной растворимости и концентрации в топливе.

При отсутствии присадок, улучшающих низкотемпературные свойства, твердый парафин образуется в виде тонких, плоских, ромбовидных пластинок. С понижением температуры они могут очень быстро увеличиваться в размерах до 0,5–1 мм поперёк основной оси.

Кристаллы твердого парафина подобного типа очень быстро забивают фильтры, установленные в топливных системах дизельных транспортных средств. В результате возникает топливное голодание, потеря мощности и в конечном счете полный выход из строя дизельного транспортного средства.

Мерой воспламеняемости ДТ принято считать цетановое число (ЦЧ). Цетановое число – показатель воспламеняемости ДТ, численно равный процентному содержанию цетана в смеси с  $\alpha$ -метилнафталином, которая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна испытываемому топливу. Испаряемость дизельных топлив определяет характер процесса их сгорания. Она зависит от температуры и турбулентности движения воздуха в цилиндре, качества распыливания топлива. С улучшением качества распыливания и повышением температуры нагрева воздуха скорость испарения впрыскиваемого топлива возрастает. Время, которое отводится на испарение, в дизелях примерно в 10–15 раз меньше, чем в бензиновых двигателях, и составляет 0,6–2,0 мс. Тем не менее в дизелях используют более тяжелые топлива с худшей испаряемостью, поскольку испарение осуществляется при высокой температуре в конце такта сжатия воздуха [1].

Испаряемость ДТ оценивается фракционным составом. На сгорание топлива более легкого фракционного состава расходуется меньше воздуха. При этом за счет уменьшения времени, необходимого для образования топливовоздушной смеси, более полно протекают процессы смесеобразования. Облегчение фракционного состава топлива, например, при добавке к нему бензиновых фракций, может привести к повышению жесткости работы дизельного двигателя, определяемой скоростью нарастания давления на  $1^\circ$  поворота коленчатого вала, и ухудшению функционирования топливного насоса высокого давления [2]. Из-за

повышенной испаряемости топлива к моменту самовоспламенения рабочей смеси в цилиндре двигателя накапливается большое количество паров. Температура выкипания 10 % топлива характеризует наличие легких фракций, которые определяют его пусковые свойства. Для нормального запуска холодного двигателя необходимо, чтобы температура выкипания 10 % топлива была не выше 140–160 °С. Температура выкипания 50 % топлива (средняя испаряемость) характеризует его рабочие фракции, которые обеспечивают прогрев, приемистость и устойчивость работы двигателя, а также плавность перехода с одного режима на другой. Для обеспечения нормальной работы двигателя температура выкипания 50 % топлива должна лежать в пределах 250–280 °С. Полнота испарения топлива в двигателе характеризуется температурой выкипания 90 и 96 %. При слишком высоких значениях этих температур хвостовые фракции не успевают испаряться. Они остаются в жидкой фазе в виде капель и пленки, которые, стекая по стенкам цилиндра, приводят к повышенному нагарообразованию, разжижению масла и форсированному износу [1].

Влияние фракционного состава топлива на различные типы двигателей неодинаково. Двигатели с предкамерным и вихрекамерным смесеобразованием вследствие наличия разогретых до высокой температуры стенок предкамеры и более благоприятных условий сгорания менее чувствительны к фракционному составу топлива, чем двигатели с непосредственным впрыском. Испаряемость топлив из прямогонных соляровых фракций оптимизируется двумя точками фракционного состава: 50 и 90 % выкипания [3].

Внутреннее трение, или сопротивление течению жидкости, определяется кинематической и динамической вязкостью. Кинематическая вязкость характеризуется текучестью жидкости при нормальных и высоких температурах. Динамическая вязкость – это текучесть смазочных материалов при низких температурах. Вязкость дизельного топлива регламентируется стандартами, так как оно выполняет одновременно функцию смазки и уплотнения насосов и форсунок. При утечке через неплотности подтекающее топливо догорает и образует на распылителях форсунок нагар [4]. От вязкости ДТ зависит износ плунжерных

пар. Нижний предел вязкости, при котором обеспечивается его высокая смазывающая способность, зависит от конструктивных особенностей топливной аппаратуры и условий ее эксплуатации. Вязкость ДТ в пределах 1,8–7,0 мм<sup>2</sup>/с практически не влияет на износ плунжеров топливной аппаратуры современных быстроходных дизелей [5]. Вязкость для ДТ нормируется в достаточно широких пределах, что обусловлено различием углеводородного состава перерабатываемых на НПЗ промышленных смесей нефтей. Попытки ограничить вязкость топлива в узких пределах приведут к сокращению ресурсов его производства, так как потребуют снижения температуры точки конца кипения топлива. На процессы испарения и смесеобразования оказывают влияние также поверхностное натяжение и давление насыщенных паров, которые зависят от углеводородного и фракционного состава топлива [3].

Коррозионная активность – это способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, трубопроводов, резервуаров. Она зависит от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сераорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Экологические свойства определяются пожароопасностью. Пожароопасность оценивают по температуре вспышки паров в закрытом тигле. Для всех марок она нормируется не ниже 30–35 °С. Низкотемпературные свойства определяются входящими в состав ДТ высокомолекулярными парафиновыми углеводородами нормального строения, имеющими довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры плавления эти углеводороды преобразуются в кристаллы различной формы, топливо мутнеет [1].

На приемистость ДТ к депрессорно-диспергирующим присадкам значительное влияние оказывает состав и количество нормальных парафиновых углеводородов. Они разбиты на группы согласно своему назначению. Многими авторами отмечено, что максимальная депрессия температуры застывания и предельной температуры фильтрации достигается в дизельных топливах, отличающихся высоким содержанием нормальных углеводородов. При этом следует учитывать не только их суммарное содержание, но и состав.

Предполагается [6], что чем шире фракционный состав топлива, тем больше его восприимчивость к депрессорной присадке. Это объясняется тем, что кристаллизация н-парафиновых углеводородов из топлива «широкого» фракционного состава происходит постепенно и присадка успевает их блокировать, в то время как в топливе «узкого» фракционного состава скорость роста кристаллов выше, вследствие чего эффективность присадки снижается. Для обеспечения удовлетворительной восприимчивости топлив к депрессорной присадке были определены следующие требования к качеству базового дизельного топлива [6]:

1. Разность температур выкипания фракций (90 % – 20 %) должна быть более 100 °С.
2. Разность температур конца кипения топлива при 90 % выхода фракции должна быть от 25 до 30 °С.
3. Содержание кристаллизующихся углеводородов, выделяющихся при температуре на 10 °С ниже температуры помутнения, менее 3 %.

Однако такая классификация не позволяла получать надежные результаты, так как не учитывала значение температуры конца перегонки топлива. Поэтому позднее было предложено [7] дифференцировать топлива не только по фракционному составу, но и принимать во внимание температуру конца перегонки топлива не выше 350, 370, 380 °С (ГОСТ 2177 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения фракционного состава»).

Исследования [8, 9] показали, что летние дизельные топлива, характеризующиеся большим соотношением моноциклических ароматических углеводородов к сумме би- и полициклических, отличаются лучшей восприимчивостью к депрессору по сравнению с топливами с меньшей величиной этого соотношения (1,9–3,4). Положительное действие моноциклических ароматических углеводородов, по-видимому, связано с тем, что они влияют на растворимость присадки в топливах. На эффективность действия депрессорной присадки определенное влияние оказывают смолы. В работе [10] исследовано влияние отдельных компонентов смол при различных концентрациях н-парафиновых углеводородов и установлено, что наиболее полярные смолы, извлеченные ацетоном, повыша-

ют активность присадки, а менее полярные смолы, извлеченные бензолом и четыреххлористым углеродом, снижают. Это связано с лучшей растворимостью присадки в полярных средах, когда молекулы полимера способны принимать активную форму.

В результате комплекса исследований [8–12] влияния гетероатомных соединений на низкотемпературные свойства топлив было установлено, что увеличение содержания серы в дизельном топливе с 0,1 до 1,0 % практически не оказало воздействия на эффективность депрессорных присадок на основе сополимера этилена с винилацетатом и полиметакрилатов.

Чистота топлив оценивается коэффициентом фильтруемости. Данное свойство дизельного топлива характеризует эффективность и надёжность работы двигателя, скорость и степень износа рабочих поверхностей, особенно топливной аппаратуры [13]. В качестве загрязнителей топлива, влияющих на коэффициент фильтруемости, рассматриваются:

- вода;
- механические примеси;
- микроорганизмы;
- поверхностно-активные вещества мыл нафтеновых кислот;
- смолистые соединения.

В товарных дизельных топливах содержится в основном растворённая вода 0,002–0,008 % (20–80 мг/кг), которая не влияет на коэффициент фильтруемости. Нерастворённая в топливе вода в количестве от 0,01 % и более ( $> 100$  мг/кг) приводит к повышению этого показателя. Однако влияние этого фактора неоднозначно.

Присутствие в топливе поверхностно-активных веществ мыл нафтеновых кислот, смолистых соединений усугубляет отрицательное воздействие воды на фильтруемость топлив [13].



## 1.2. Требования к дизельному топливу и его низкотемпературным свойствам

В настоящее время актуально обеспечение северных и арктических широт арктическим дизельным топливом, соответствующим всем нормативным документам, а также отвечающим требованиям потребителей. Данное топливо (далее ДТ-А), исходя из проведенных исследований производства дизельных топлив по маркам в России (рисунок 1), является дефицитным [14]. Производство ДТ-А составляет всего 2,2 % от общего объема выпускаемого дизельного топлива.

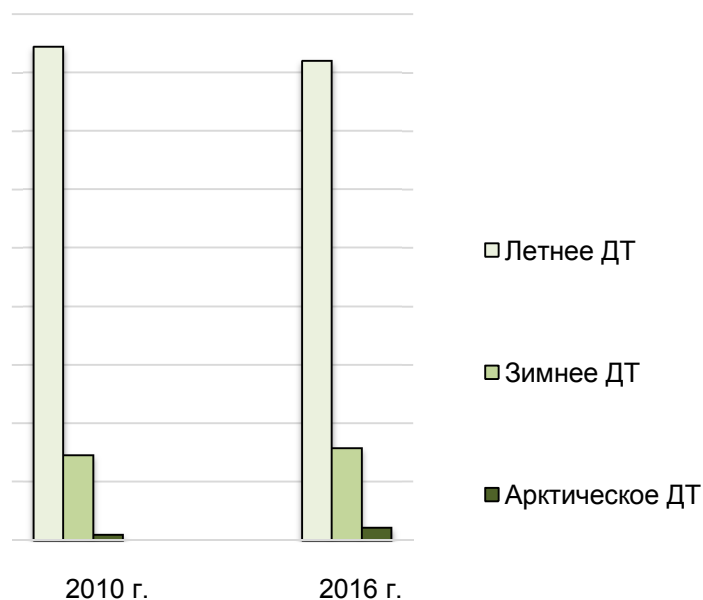


Рисунок 1 – Производство ДТ в России по маркам [14]

Руководством Российской Федерации принят ряд постановлений, направленных на модернизацию топливно-энергетической отрасли. Развитие нефтепереработки в перспективе будет осуществляться путем глубины переработки нефти и повышения качества выпускаемых нефтепродуктов [15].

Для России, где больше половины территории относится к зонам с умеренно холодным и арктическим климатом, остро стоит вопрос об обеспечении низкотемпературными нефтепродуктами, особенно ДТ-А.

По сравнению со странами Европы, где дизельные двигатели занимают ведущую позицию в автопарке, в России их значительно меньше. В настоящее время наблюдается тенденция увеличения транспортных средств с дизельными двигателями. Динамика роста по состоянию на 2015 и прогнозный 2030 год представлена на рисунке 2 [14].

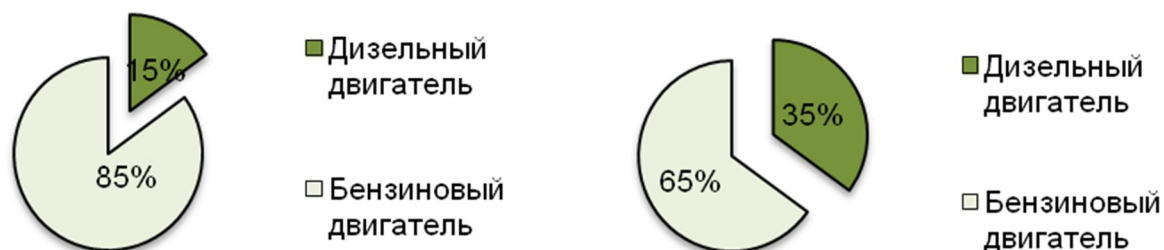


Рисунок 2 – Динамика роста транспортных средств с дизельным двигателем в России [14]

Таблица 2 – Требования к топливу по ГОСТ 32511–2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» [20]

Показатель	Значение
Цетановое число, не менее	51,0
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0
Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива: К5	10,0
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм, не более	460

Рекомендуемая температура применения топлива соответствует предельной температуре фильтруемости.

Летнее и межсезонное топливо должно соответствовать требованиям, указанным в таблицах 1 и 2.

Требования к летнему (сорт А, В, С, D) и межсезонному топливу (сорт Е, F) согласно ГОСТ 32511–2013 [20] :

Показатель	Значение показателя для сорта					
	А	В	С	D	Е	F
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	5	0	Минус 5	Минус 10	Минус 15	Минус 20

Таблица 3 – Требования к зимнему (классы 0, 1, 2, 3) и арктическому топливу (класс 4), ГОСТ 32511–2013 [20]

Показатель	Значение для класса				
	0	1	2	3	4
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	Минус 20	Минус 26	Минус 32	Минус 38	Минус 44
Температура помутнения, °С, не выше	Минус 10	Минус 16	Минус 22	Минус 28	Минус 34
Плотность при 15 °С, кг/м	800,0–845,0	800,0–845,0	800,0–840,0	800,0–840,0	800,0–840,0
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм/с	1,500–4,000	1,500–4,000	1,500–4,000	1,400–4,000	1,200–4,000
Цетановое число, не менее	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0
Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0
Фракционный состав: до 180 °С перегоняется, % об., не более	10	10	10	10	10
до 360 °С перегоняется, % об., не менее	95	95	95	95	95
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	55	55	40	30	30

Зимнее и арктическое топливо должно соответствовать требованиям, указанным в таблицах 2 и 3.

### **1.3. Депрессорно-диспергирующие присадки и оценка седиментационной устойчивости**

Функция присадок состоит в улучшении текучести топлива при низких температурах, при которых из раствора начинает выделяться содержащиеся в топливе твердые парафины. Они видоизменяют кристаллы твердых парафинов, делая их более мелкими, препятствуют их слипанию и росту, снижая вероятность того, что они вызовут ограничения для работы топливной системы транспортного средства.

Присадка MDFI улучшает следующие низкотемпературные свойства: предельную температуру фильтруемости и температуру застывания. Современные присадки эффективно оптимизируют предельную температуру фильтруемости и работоспособность дизельного топлива в реальных условиях эксплуатации. Они ограничивают размеры кристаллов твердых парафинов, позволяя топливу сохранить способность течь через сетчатые фильтры и трубопроводы малого диаметра топливных систем дизельного двигателя. В настоящее время присадки MDFI повсеместно применяются в зимний период в Европе, а также во многих других частях мира.

Таким образом, присадки, улучшающие низкотемпературные свойства, обеспечивают эффективную работоспособность дизельного топлива в условиях эксплуатации. Но в условиях хранения может происходить процесс осаждения мелко раздробленных кристаллов твердых парафинов на дно резервуара под действием силы тяжести. Кроме того, осаждение твердых парафинов на дне бака транспортного средства может оказать негативное влияние на его работоспособность при низких температурах.

Разработанные в последнее десятилетие присадки WASA (препятствует осаждению твердых парафинов) и WAFI (улучшает текучесть путем уменьшения осаждения твердых парафинов) представляют собой новейший тип присадок. Они в состоянии противодействовать осаждению твердых парафинов на дно резервуаров хранения и топливных баков транспортных средств. Здесь необходимо отметить синергизм (совместное действие) применения присадок MDFI и WASA. Синергизм заключается в том, что добавление последних способно ограничить раз-

мер кристаллов в значительно большей степени, чем стандартная MDFI. Присадки WASA/WAFI обеспечивают улучшенную работоспособность, намного превышающую результаты с использованием MDFI.

Для дизельных топлив требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих нормальных парафинов  $C_{18}$  и выше при соотношении с парафинами  $C_{10}$ – $C_{15}$ , углеводородами изостроения и моноциклическими аренами, которые являются растворителями высококипящих алканов [22].

На 19 из 30 крупных российских НПЗ для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив «обрезают» конечные фракции летнего дизельного топлива (320–360 °С) с потерей 10 % потенциала, получая топливо с температурой застывания минус 35 °С или с потерей 20 % потенциала при «обрезании» фракции 280–360 °С для получения дизельного топлива с температурой застывания минус 45 °С.

Процессы карбамидной и цеолитной депарафинизации позволяют получать дизельные топлива с удовлетворительными низкотемпературными свойствами, но их выход снижается на 20–30 %. Добавление более легких фракций малоэффективно для снижения температуры помутнения, что объясняется слабой растворимостью высокоплавких парафинов.

Традиционно применяемые депрессорные присадки (полиметакрилаты, сополимеры винилацетата с этиленом и др.) снижают температуру застывания и предельную температуру фильтруемости дизельных топлив. Однако они не предотвращают их расслоения во время холодного хранения. Это связано с тем, что мелкодисперсные системы обладают большим избытком поверхностной энергии и в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц. В результате укрупнения частиц парафинов происходит их седиментация и топливо делится на два слоя: верхний (светлый) и нижний (мутный), обогащенный парафинами. Оба слоя подвижны, но при отборе топлива из нижнего слоя двигатель работает с перебоями. Проблему повышения седиментационной устойчивости дизельного топлива в процессе холодного хранения решают с помощью специальных добавок,

диспергаторов парафинов. Эффект от их применения состоит в образовании очень мелких кристаллов парафинов и предотвращении их агрегации в течение длительного времени, что обуславливает большую седиментационную устойчивость образующейся дисперсии парафина в дизельном топливе.

Таким образом, современные топливные композиции должны содержать депрессорную присадку и диспергатор парафинов. Депрессорно-диспергирующие присадки призваны обеспечивать необходимый уровень седиментационной устойчивости дисперсии парафинов в дизельном топливе в условиях холодного хранения.

Механизм действия депрессора и диспергатора:

1. Ограничение роста, сокристаллизация. Происходит адсорбция депрессора на молекулах алканов, ограничивая их рост в трех проекциях (пластинчатые кристаллы – иглы – мелкие кубические кристаллы).

2. Ядрообразование. Распределение алканов между большим числом центров кристаллизации депрессора приводит к уменьшению размеров их кристаллов.

3. Антиагломерация. Молекулы диспергатора создают на поверхности алканов двойной электрический слой, благодаря которому происходит их отталкивание друг от друга.

Депрессоры – это поверхностно-активные вещества, изменяющие характер кристаллизации парафинов:

- сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) и их модификации (вовлечение сомономеров);
- сополимеры олефинов и алкилметакрилатов и их модификации;
- полиолефины (преимущественно сополимеры этилена и пропилена).

Диспергаторы – это соединения, содержащие полярные функциональные группы, способные к созданию двойного электрического слоя на поверхности кристаллов парафинов:

- амиды и имиды карбоновых кислот;
- четвертичные аммониевые соли карбоновых кислот;

– модифицированные ЭВА-сополимеры (модификация полярными группами).

Взаимодействие ДДП с молекулами алканов распространяется только на предельную температуру фильтруемости, на температуру помутнения присадки мало влияют, а температура застывания нормативными документами не нормируется. Однако при проведении экспериментов (для достижения значений до требований арктического ДТ) обнаружен факт направленного действия ДДП на изменение структуры алканов, которое преобразует кристаллы выпавших парафинов: вместо пластинчатых выпадают игольчатые кристаллы, которые проходят через фильтр при более низкой температуре, чем температура помутнения данного ДТ. В результате определения низкотемпературных свойств дизельных топлив после длительного холодного хранения было обнаружено, что температура помутнения нижнего слоя значительно отличается от температуры помутнения исходного топлива. Вероятнее всего, это связано с выпадением кристаллов парафинов в нижний слой топлива, которое, однако, не влияет на температуру фильтруемости нижнего слоя дизельного топлива.

В 2014 г. в России вступил в действие ГОСТ Р 55475 на депарафинированное зимнее и арктическое дизельное топливо, а с 2015 г. в странах Таможенного союза на производство зимнего дизельного топлива вводится ГОСТ 32511–2013 «Топливо дизельное ЕВРО» [20].

Депрессорные присадки вводят в зимнее и арктическое дизельное топливо, выпуск которых в РФ составляет около 13 млн т/год. Эти присадки вводят только в топлива, выработку которых невозможно осуществить путем подбора компонентного и фракционного состава. Таких топлив около 4 млн т/год. При рабочих концентрациях депрессорных присадок 200–400 г/т потребность в них оценивается в 1200 т/год [23].

При производстве дизельных топлив в России в большинстве случаев используются зарубежные депрессорные присадки. Одна из немногих отечественных присадок ВЭС-410Д сравнима по эффективности с зарубежными образцами. Ангарский завод катализаторов и органического синтеза выпускает ее

по технологии АО «ВНИИ НП». Однако к ней не подобран диспергатор парафинов [23].

Каждый НПЗ выпускает уникальное по составу дизельное топливо, к которому необходимо подбирать индивидуальные депрессорную и диспергирующую присадки.

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

Седиментационная устойчивость определяли по методике СТО 11605031-041–2010 (метод АО «ВНИИ НП»), которая входит в комплекс квалификационных методов оценки дизельных топлив с депрессорно-диспергирующими присадками [24].

Суть методики заключается в том, что образец топлива (500 мл) помещают в холодильную камеру с температурой на 5 °С ниже температуры помутнения и выдерживают в течение 16 часов. Затем отбирают верхние и нижние 20 % топлива, для которых определяют температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. При равномерном распределении кристаллов парафина по всему объему топлива температура помутнения и предельная температура фильтруемости отобранных проб будут отличаться от характеристик исходного топлива не более чем на 1–2 °С. Если эти показатели отличаются более чем на 2 °С, топливо считается нестабильным [24].

#### **1.4. Описание системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельного топлива**

Система методов, включающая существующие и предлагаемые методы, представлена на рисунке 3, где приведены средства контроля и методы обработки экспериментальных данных.



Обзор проведенных исследований выявил необходимость комплексного подхода к решению проблем контроля седиментационной устойчивости ДТ в процессе его хранения и эксплуатации транспортных средств.

В связи с этим совершенствование системы методов контроля дизельного топлива позволит повысить их качество и улучшить низкотемпературные свойства.

Система предусматривает два этапа исследования.

На первом этапе по существующей системе контроля для проб прямогонных фракций, являющихся базовыми компонентами для дальнейшего смешения данных фракций и прохождения их через различные процессы с целью получения товарного дизельного топлива, определяли основные физико-химические свойства. Затем для гидроочищенной и депарафинизированной фракции определяли фракционный состав, температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и содержание ароматических углеводородов. Данная приборная база есть во всех лабораториях нефтеперерабатывающих заводов.

На втором этапе расширили существующую схему необходимыми для контроля составляющими. При этом для базовых компонентов в первую очередь определяли компонентный состав, выраженный в содержании n-алканов. Необходимость контроля содержания n-алканов в дизельных топливах доказана, но в регламентирующих документах нет требований на ДТ по их составу и содержанию. Далее составляли смеси (компаунды), компоненты которых были продуктами различных процессов (гидроочистка, депарафинизация), для последующего их анализа.

Система методов – это комплекс всех мероприятий (совокупность двух этапов), необходимых при производстве дизельного топлива не только для достижения требуемых значений, но и повышения его качества, обеспечения стабильности при холодном хранении. Седиментационная устойчивость дизельных топлив должна характеризовать их не только в условиях работы и стоянки транспортных средств с дизельными двигателями в течение 16 часов, но и при хранении в зим-

нее время на автозаправочных станциях, а также в топливном баке транспортного средства при неработающем двигателе.

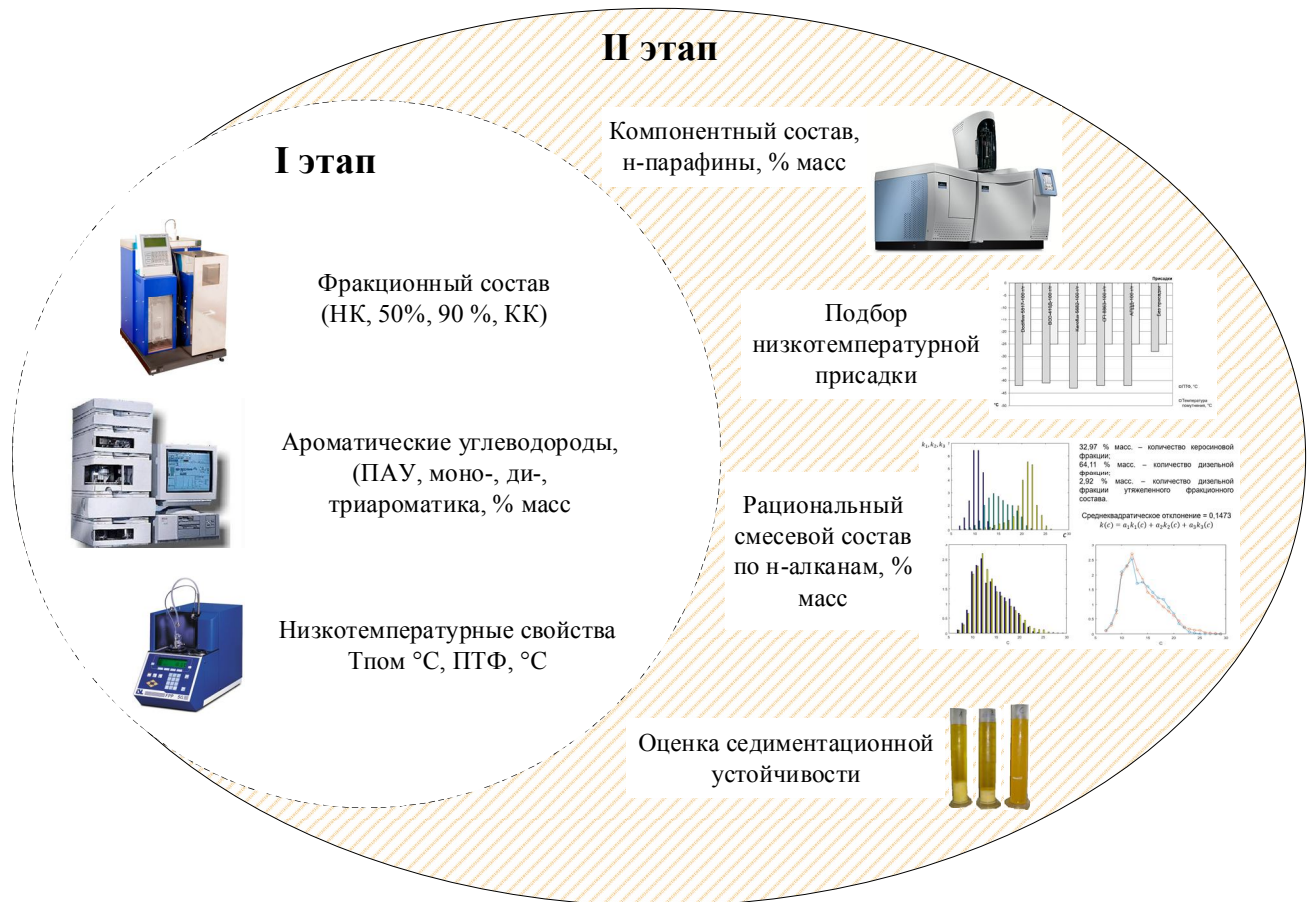


Рисунок 3 – Система методов контроля низкотемпературных свойств

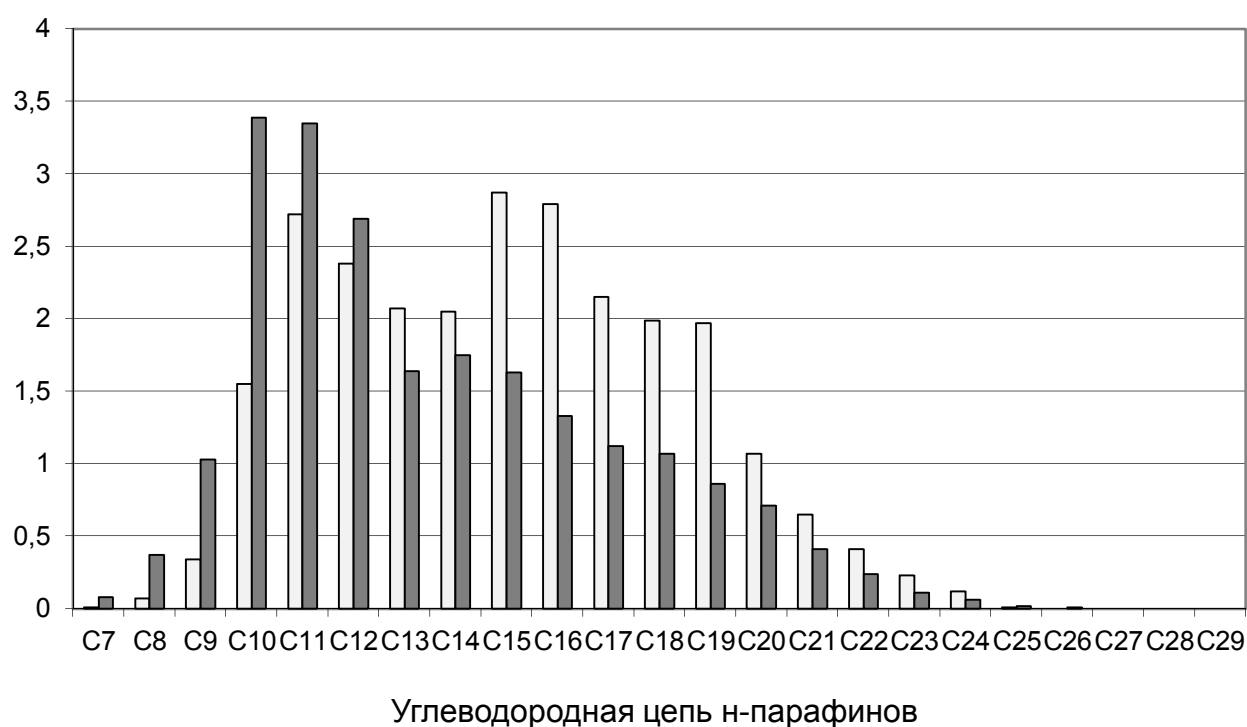
Все полученные результаты экспериментальных исследований прошли контроль погрешности с применением стандартных образцов.

Дизельное топливо и другие газойли содержат нормальные алканы. При охлаждении ниже температуры помутнения парафины начинают кристаллизоваться. Размер кристаллов необходимо контролировать для сохранения работоспособности топлива, а также предотвращения его расслоения в условиях пониженных температур, которое негативно скажется на работе всей топливной системы двигателя.

В ходе исследований были определены диапазоны, отличающиеся по своему составу и назначению, а именно: С1–С11 показывает наличие керосина,

C12–C17 отвечает за температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости, C18–C22 отвечает за температуру фильтруемости и поведение парафинов при низких температурах, C23 (конец цепи алканов) отвечает за стабильность топлива при холодном хранении.

В работе изучено влияние углеводородного состава (рисунок 4) на взаимодействие с присадкой, а также на низкотемпературные свойства гидроочищенных и депарафинизированных дизельных топлив и их стабильность при холодном хранении.



- Дизельное топливо недепарафинизированное, январь 2016 г., метод ХМС  
 ■ Дизельное топливо недепарафинизированное, январь 2016 г., метод ГХ

Рисунок 4 – Сравнение молекулярно-массового распределения n-парафинов в образцах дизельных топлив с использованием методов ХМС и ГХ

Для эксперимента проводился контроль качества дизельных топлив, целью которого являлось повышение их качества путем улучшения низкотемпературных свойств.

## 1.5. Средства контроля, испытания и измерения

Для реализации усовершенствованной системы методов контроля применялась следующая приборная база, включающая:

- газовый хроматограф Clarus 600 (газохроматографический метод);
- хроматограф Agilent 7890 А (хромато-масс-спектрометрический метод);
- прибор для установления предельной температуры фильтруемости с определением диапазонов испытаний и значений показателей точности, а также внутрилабораторной прецизионности результатов испытаний при  $P = 0,95$ .

Строили карту Шухарта для контроля погрешности с использованием стандартных образцов по ГОСТ 22254–92 «Топливо дизельное, метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре».

**Определение компонентного состава.** Прибор предназначен для определения углеводородного состава преимущественно по алканам (рисунок 5).



Рисунок 5 – Газовый хроматограф Clarus 600  
(газохроматографический метод)

Хроматограф газовый Clarus 600 снабжен пламенно-ионизационным детектором. Разделение продуктов происходит на капиллярной колонке длиной 500 м с внутренним диаметром 0,05–0,53 мм при программировании температуры в интервале 40–450 °С (скорость подъема температуры 160 °С/мин). Время

анализа 15–20 мин. Специализированное программное обеспечение DHA использует хроматографические данные программы TotalChrom для формирования отчета. Хроматограф Agilent 7890A снабжен детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad (Agilent, США) для регистрации полного ионного тока (рисунок 6). Разделение продуктов происходит на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин). Идентификация смеси проводится с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0.



Рисунок 6 – Хроматограф Agilent 7890 А  
(хромато-масс-спектрометрический метод)

**Определение предельной температуры фильтруемости.** Предельная температура фильтруемости (на холодном фильтре) – самая высокая температура, при которой данный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени, во время охлаждения в стандартизованных условиях. Метод заключается в постепенном охлаждении испытуемого топлива с интервалом в 1 °С и стекании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме 1961 Па (200 мм вод.ст.). Определение ведут до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что

время наполнения пипетки превышает 60 с, или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд. На рисунке 7 показан прибор для определения предельной температуры фильтруемости.



Рисунок 7 – Прибор для определения предельной температуры фильтруемости

В таблице 4 дана техническая характеристика прибора для определения предельной температуры фильтруемости.

Таблица 4 – Техническая характеристика прибора для определения предельной температуры фильтруемости

Система детектирования	Два инфракрасных оптических датчика
Определение потока образца	Детектирование потока 45 мл
Диапазон температур	от -95 до +35 °C (от -139 до +95 °F)
Вакуум	Электронный регулируемый уровень вакуума; два программируемых профиля – постоянный или динамический
Профили охлаждения	Программируема ступенчатая или линейная система охлаждения образца (от 1 до 60 °C/ч) с пятью профилями в памяти
Калибровка	Автоматическая программа калибровки температуры образца, корпуса и подачи вакуума. Корректировочная таблица температур для термодатчика. Программируемая частота калибровки

Таблица 5 – Диапазон испытаний и значения показателей точности, а также внутрिलाбораторной прецизионности результатов испытаний для  $P = 0,95$

Диапазон испытаний, °С	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализов испытаний, $\sigma_{Rл}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью $P$ ), $\Delta_{сл,н}$ , $\Delta_{сл,в}$ или $+\Delta_{сл}$ при $ \Delta_{сл,н}  = \Delta_{сл,в}$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью $P$ ), $\Delta_{л,н}$ , $\Delta_{л,в}$ или $+\Delta_{л}$ при $ \Delta_{л,н}  = \Delta_{л,в}$
от -80 до + 50	1	0,2	1

В таблице 5 представлен диапазон испытаний и значения показателей точности, а также внутрिलाбораторной прецизионности результатов испытаний для  $P = 0,95$ .

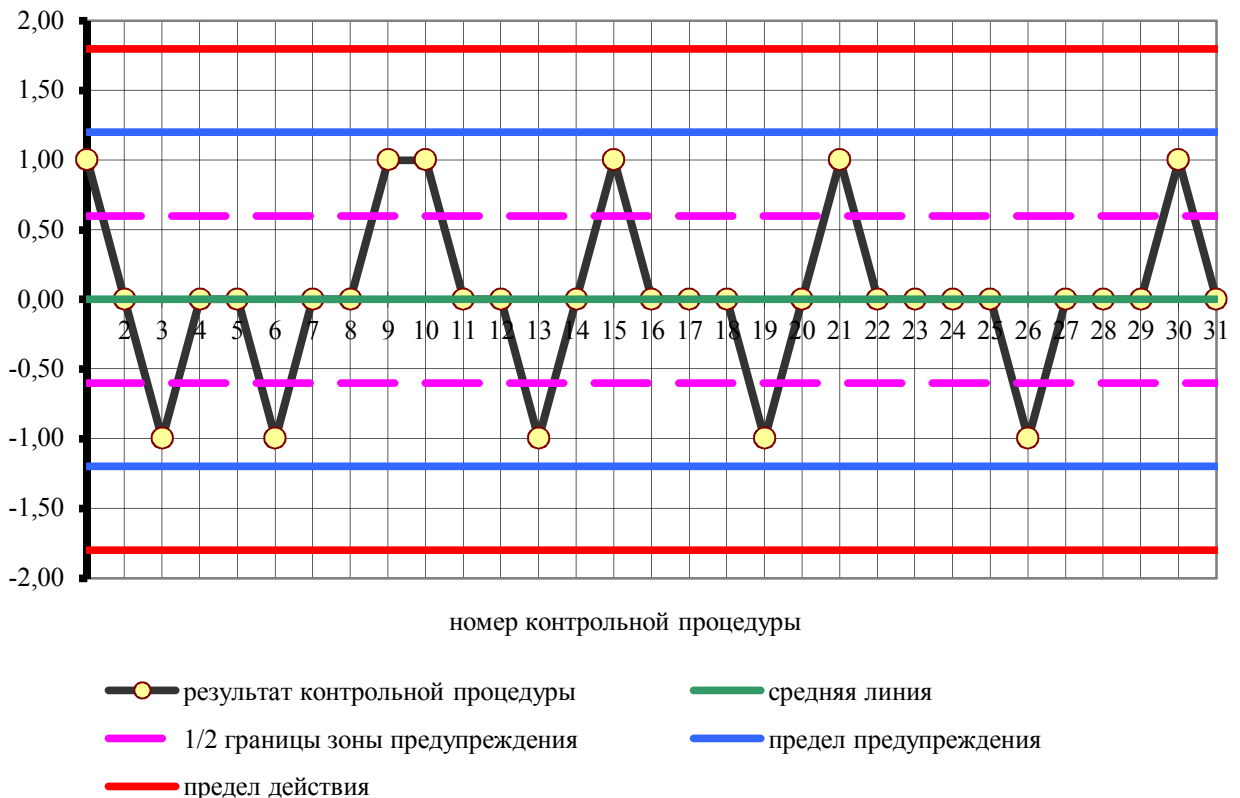


Рисунок 8 – Карта Шухарта (7.01–12.12.2017)

Представлена контрольная карта Шухарта и контроль погрешности результатов испытаний с применением ОК с 7 января по 12 декабря 2017 года для мето-

да по определению предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре по ГОСТ 22254 (рисунок 8).

**Определение температуры помутнения.** Сущность метода состоит в охлаждении пробы топлива и определении температуры помутнения, появления первых кристаллов, исчезновения кристаллов углеводородов. Представлена контрольная карта Шухарта (рисунок 9).

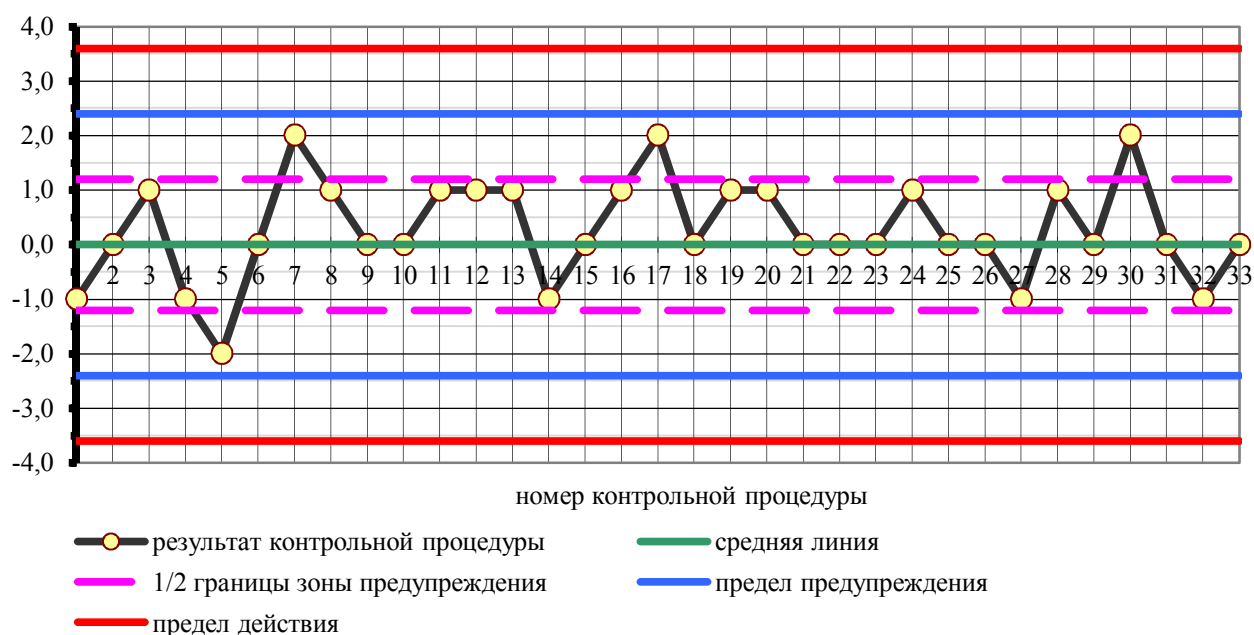


Рисунок 9 – Карта Шухарта (7.01–27.12.2018)

Таблица 6 – Диапазон испытаний и значения показателей точности, а также внутрилабораторной прецизионности результатов испытаний для  $P = 0,95$

Диапазон испытаний, °С	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализов испытаний, $\sigma_{Rл}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью $P$ ), $\Delta_{сл,н}$ , $\Delta_{сл,в}$ или $+\Delta_{сл}$ при $ \Delta_{сл,н}  = \Delta_{сл,в}$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью $P$ ), $\Delta_{л,н}$ , $\Delta_{л,в}$ или $+\Delta_{л}$ при $ \Delta_{л,н}  = \Delta_{л,в}$
от -35 до -5	1	0,3	2



В таблице 6 представлен диапазон испытаний и значения показателей точности, внутрилабораторной прецизионности результатов испытаний для  $P = 0,95$  и контроль погрешности результатов испытаний для определения температуры помутнения дизельного топлива по ЕН 23015 за период с 7 января по 27 декабря 2018 года.

## 1.6. Практические рекомендации по применению системы методов контроля

Практические рекомендации представлены на основе системы методов контроля и показано влияние различных факторов на низкотемпературные свойства дизельного топлива (рисунок 10).

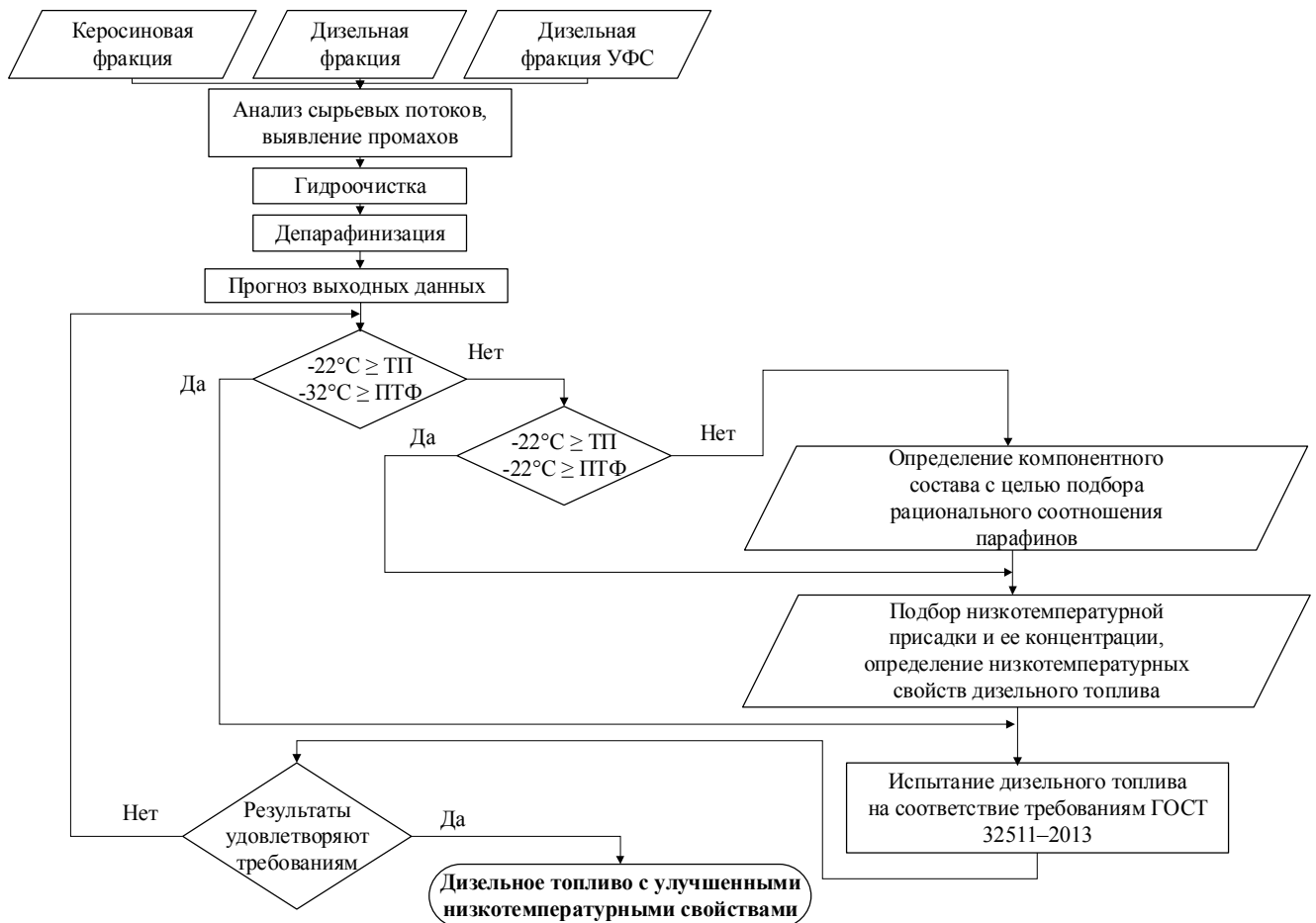


Рисунок 10 – Применение системы методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив

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.

Ключевым блоком информационно-измерительного комплекса является модуль моделирования процесса гидродепарафинизации.

### **Вывод по первой главе.**

Предложена усовершенствованная система методов контроля низкотемпературных свойств дизельного топлива, позволяющая давать рекомендации по повышению качества продукции. Система контроля дает возможность обосновать рациональное соотношение нормальных парафиновых углеводородов, улучшающее низкотемпературные свойства дизельного топлива, определить всесторонний подход к контролю его качества.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ АЛКАНОВ И ПОЛУЧЕНИЕ АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

### 2.1. Исследование дизельного топлива на содержание нормальных алканов

Проведено исследование образцов дизельных фракций (таблица 7) производства АО «АНПЗ ВНК».

Таблица 7 – Качество исходных компонентов для получения топлива

Образец	Показатель							
	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Фракционный состав, °С					Температура вспышки в з/т, °С	Температура помутнения, °С
		Н.К	10 %	50 %	90 %	95 %		
1	808,4	167	178	196	264	293	52	Минус 37
2	847,7	192	227	268	317	332	59	Минус 29

В ходе проведенных исследований установлено следующее:

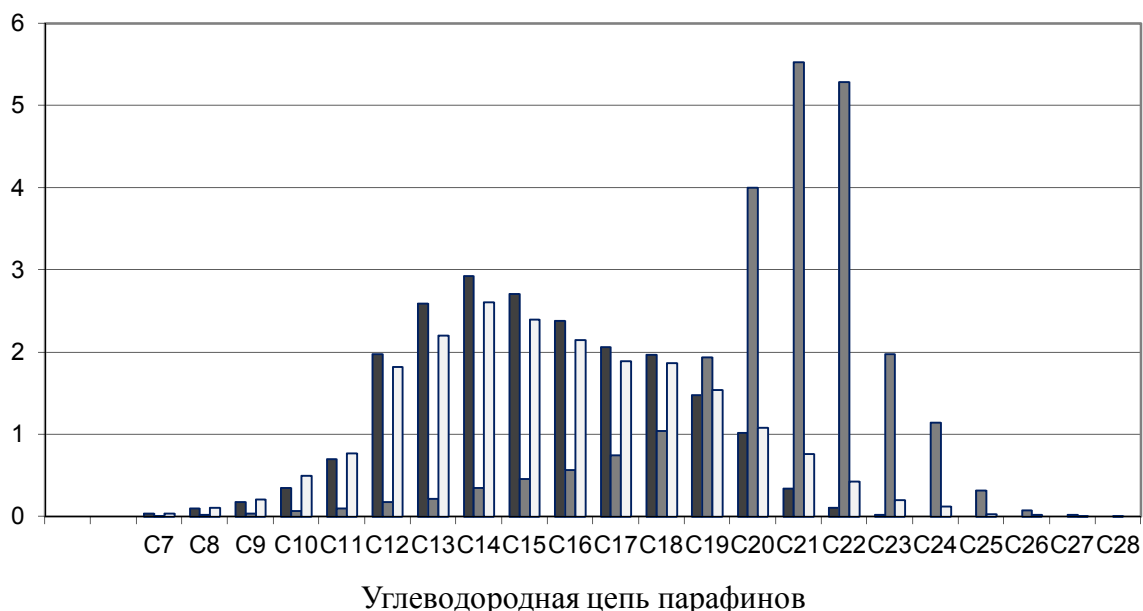
Компоненты гидроочищенной дизельной фракции, 2-й и 3-й стриппинги, имеют узкий фракционный состав, т. е. диапазон выкипания (90 % – 20 %) топлив равен 66 и 36 °С, хвостовая фракция (значение температуры конца кипения – 90 %) составляет 16 и 7 °С соответственно (таблица 8). Кроме того, доля высокозастиывающих n-парафинов в областях C<sub>18</sub>–C<sub>22</sub> и C<sub>23</sub>–C<sub>конец цепи</sub> в тяжёлом 3-м стриппинге составляет 21,35 % масс из общего количества, равного 24,14 % масс (рисунок 11). Это свидетельствует об ограниченной возможности вовлечения данного компонента в состав дизельного топлива независимо от его марки.

Как показали исследования, смешение двух образцов (рисунок 12) расширяет фракционный состав дизельного топлива и улучшает приемистость базы к присадке: значение предела выкипания 90 % точки минус значение предела выкипания 20 % точки (90 % – 20 %) увеличивается с 79 до 114 °С, хвостовая фракция значения конца кипения минус значение предела выкипания 90 % точки (значение температуры конца кипения – 90%) также увеличивается с 20 – 25 до 28 °С.

Таблица 8 – Качество образцов прямогонных компонентов для производства дизельного топлива ЕВРО класс 2

Показатель	Компонент сырья для фракции г/о дизельной	
	2-й стриппинг	3-й стриппинг
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	845,1	873,7
Температура помутнения, °С	-22	+7
Предельная температура фильтруемости, °С	-23	6
Фракционный состав, Н.К., °С	190	221
90 % – 20 %	66	36
К.К. – 90 %	17	7
Содержание н-парафинов, % масс*	20,98	24,14
Длина углеводородной цепи*	C <sub>7</sub> –C <sub>23</sub>	C <sub>7</sub> –C <sub>28</sub>
C <sub>начало</sub> –C <sub>11</sub> *	1,37	0,24
C <sub>12</sub> –C <sub>17</sub> *	14,65	2,53
C <sub>18</sub> –C <sub>22</sub> *	4,92	17,8
C <sub>23</sub> –C <sub>конец цепи</sub> *	0,02	3,55

Примечание: \*Данные фирмы «Клариант»



- Прямогонное летнее дизельное топливо 2-й стриппинг, 18.01.2016 г.
- Прямогонное ДТ утяжелённое 3-й стриппинг, 18.01.16 г.
- Смесевое прямогонное сырьё смесь 2-го и 3-го стриппингов, 18.01.2016 г.

Рисунок 11 – Распределение алканов компонентов 2-го и 3-го стриппинга

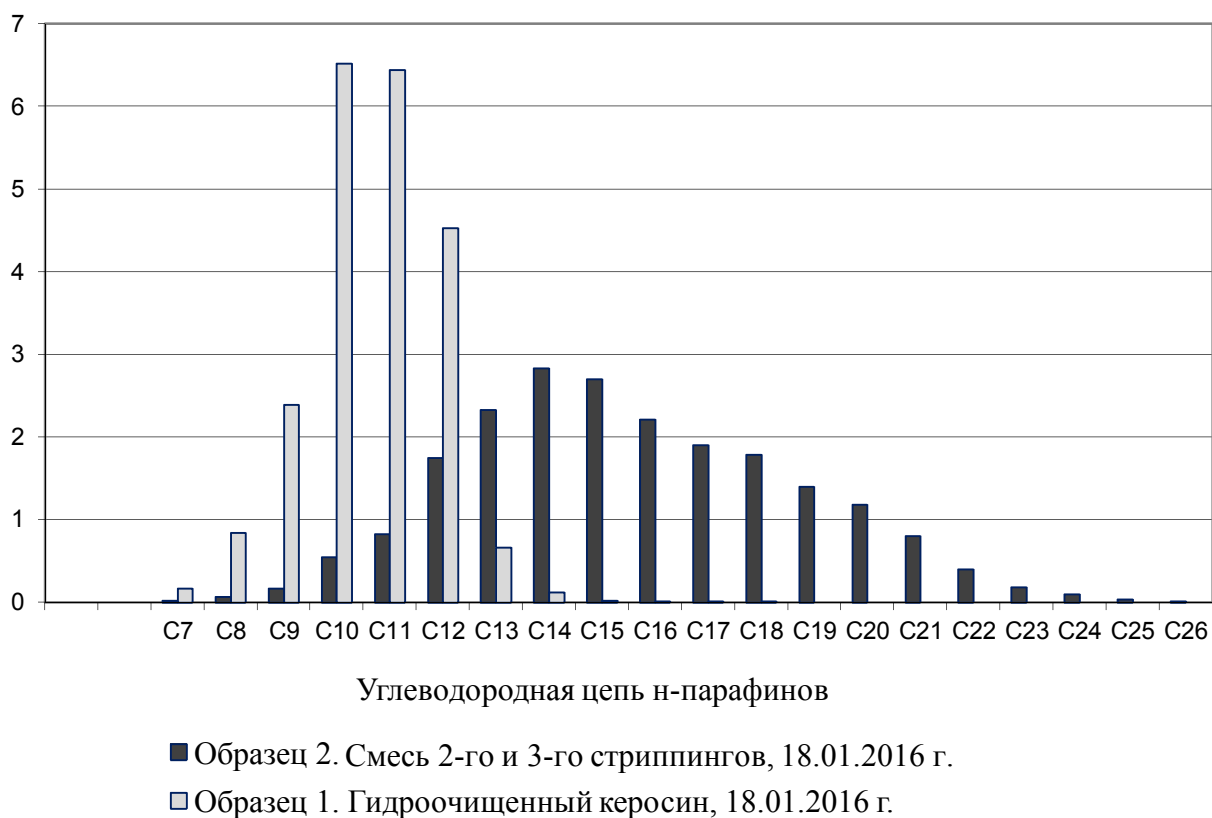


Рисунок 12 – Молекулярно-массовое распределение алканов компонентов ДТ

Рациональное соотношение доли образца 1 в смесевом топливе устанавливает количество высокозастиывающих парафинов в области  $C_{18}$ – $C_{22}$ , которое составляет 2,69 %. Определены рациональное соотношение алканов и показатели качества, соответствующие данному топливу (таблица 9).

Таблица 9 – Рациональное соотношение алканов в модели и показатели качества, соответствующие данному топливу

Показатель	Температура выкипания, °С	Содержание алканов, % масс
Начало кипения	157	
10 %	194	
20 %	206	
50 %	248	
90 %	322	
95 %	341	
Конец кипения	350	

Окончание таблицы 9

Показатель	Температура выкипания, °С	Содержание алканов, % масс
Разность температур выкипания фракций (90% – 20 %)	116	
Разность температур конца кипения и вы- кипания фракций 90 %	28	
Общее содержание алканов, % масс		18,39
Длина углеводородной цепи		C <sub>7</sub> – C <sub>29</sub>
C <sub>7</sub>		0,10
C <sub>8</sub>		0,28
C <sub>9</sub>		0,69
C <sub>10</sub>		2,02
C <sub>11</sub>		2,28
C <sub>12</sub>		2,70
C <sub>13</sub>		2,17
C <sub>14</sub>		1,86
C <sub>15</sub>		1,40
C <sub>16</sub>		1,26
C <sub>17</sub>		1,08
C <sub>18</sub>		0,92
C <sub>19</sub>		0,78
C <sub>20</sub>		0,60
C <sub>21</sub>		0,43
C <sub>22</sub>		0,23
C <sub>23</sub>		0,16
C <sub>24</sub>		0,13
C <sub>25</sub>		0,12
C <sub>26</sub>		0,05
C <sub>27</sub>		0,03
C <sub>28</sub>		0,01
C <sub>29</sub>		0,01
C <sub>начало</sub> –C <sub>11</sub>		7,97
C <sub>12</sub> –C <sub>17</sub>		9,94
C <sub>18</sub> –C <sub>22</sub>		2,69
C <sub>23</sub> –C <sub>конеццепи</sub>		0,49

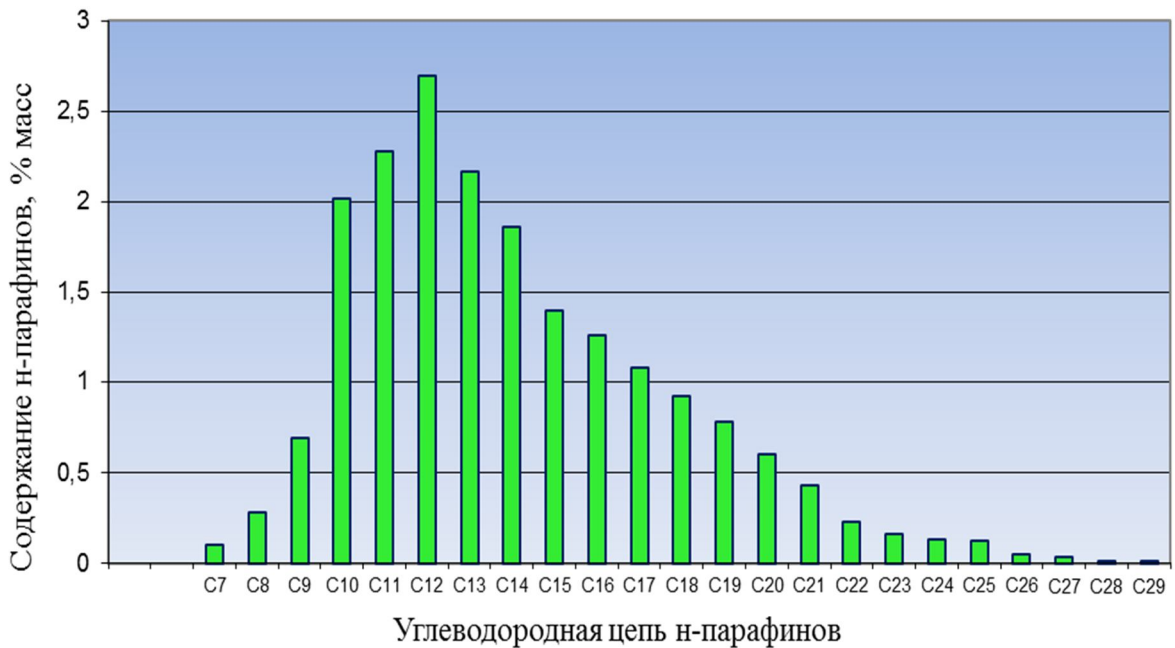


Рисунок 13 – Дизельное топливо с рациональным соотношением алканов

Ухудшение приемистости дизельного топлива к депрессорно-диспергирующей присадке проявляется при увеличении содержания высокозаствывающих н-алканов в области  $C_{18}$ – $C_{22}$  более 2,69 %, уменьшении доли хвостовых парафинов в области  $C_{23}$ – $C_{\text{конец цепи}}$  менее 0,49 % масс (таблица 9, рисунок 13).

Сравнение молекулярно-массового распределения парафинов в образцах дизельных топлив с использованием методов ХМС и ГХ представлено в прил. Б (с. 119)

## 2.2. Получение арктического дизельного топлива

Рассмотрим способы получения высококачественного арктического дизельного топлива, где основным процессом является депарафинизация. Способы получения высококачественных дизельных топлив из дистиллятных фракций парафинистых нефтей следующие:

- снижение температуры конца кипения дистиллятных фракций, что ограничивает содержание высококипящих н-парафинов в тяжелой части дистиллятов;
- смешение с более легкой фракцией, приводящее к снижению температуры застывания топлива за счет увеличения содержания в нем н-алканов  $C_6$ – $C_{14}$ ;

- добавление присадок, улучшающих прокачиваемость нефтепродукта при низких температурах и снижающих температуру застывания и помутнения [16];
- снижение температуры застывания, помутнения и фильтруемости путем процесса депарафинизации.

Процесс депарафинизации основан на выделении нормальных парафинов из нефтяных фракций или изменении их углеводородного состава. К данным процессам относятся: депарафинизация кристаллизацией из растворов; карбамидная депарафинизация; электродепарафинизация; адсорбционная (цеолитная) и микробиологическая депарафинизация; каталитическая гидродепарафинизация [17, 18]. Подробно рассмотрены разновидности исполнения депарафинизации в работе [19]. Также сделан вывод о том, что традиционные процессы депарафинизации, связанные с выделением н-парафинов, являются эффективными способами улучшения низкотемпературных свойств топлив, однако они связаны с потерями нефтепродукта. Отмечается снижение общего объема производства топлив и масел за счет неполного вовлечения в товарный продукт сырья депарафинизации, в то время как н-парафины являются ценнейшим сырьем для нефтехимии.

Проведено исследование образцов дизельных фракций (таблица 10) производства АО «АНПЗ ВНК» с целью получения дизельного топлива ЕВРО, арктического, класса 4, экологического класса К5 по ГОСТ 32511–2013 [20]. Образцы были подвергнуты гидроочистке, а образец 2 – также каталитической депарафинизации.

В ходе эксперимента было установлено, что образец 2 отличается более широким фракционным составом, что говорит о его лучшей приемистости к депрессорно-диспергирующим присадкам. В то же время данный образец не обладает необходимыми низкотемпературными свойствами, а именно не соответствовал требованиям ГОСТ 32511–2013 (таблица 11).

Для получения смесового ДТ-А необходимо было установить соотношение более легкого компонента и более тяжелого и проверить его на приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам. Определено соотношение компонентов



для получения арктического дизельного топлива компаундированием (таблица 11). Соотношение составило 36/64 для образцов 2 и 1 соответственно.

Таблица 10 – Показатели качества исходных компонентов для получения смесового топлива

Показатель	Образец 1	Образец 2
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	808,4	847,7
Фракционный состав, °С:		
температура начала перегонки	167	192
10 % перегоняется при температуре	178	227
50 % перегоняется при температуре	196	268
90 % перегоняется при температуре	264	317
95 % перегоняется при температуре	293	332
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	52	59
Температура помутнения, °С	Минус 37	Минус 29

Таблица 11 – Показатели качества смесового ДТ-А-К5\*

Показатель	Образец 1
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	822,4
Фракционный состав, °С:	
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, °С	56
Температура помутнения, °С	Минус 35

П р и м е ч а н и е . Образцы 2 и 1 смешивались в соотношении 36/64.

Далее для доведения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) до требуемого значения «не выше минус 44 °С» следовало вовлечь депрессорно-диспергирующую присадку Dodiflow 5817 фирмы Clariant (Dodiflow), уже испы-

танную ранее [21] и показавшую лучший результат. Её необходимое количество для получения ДТ-А экспериментально было определено (таблица 12).

Таблица 12 – Предельная температура фильтруемости ДТ-А-К5 с различным содержанием Dodiflow

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

Таким образом, экспериментально было получено арктическое дизельное топливо, удовлетворяющее всем требованиям ГОСТ 32511–2013, в том числе по одному из основных показателей «Предельная температура фильтруемости» для 4 класса. Для получения более низкого значения данного показателя необходимо экспериментально выявить рациональное соотношение компонентов, являющихся сырьем каталитической депарафинизации, затем изменить соотношение легкого и тяжелого компонентов и концентрацию вовлекаемых присадок.

### **2.3. Результаты исследования с применением линейного метода наименьших квадратов**

Представлены результаты исследования с применением линейного метода наименьших квадратов (рисунок 14), позволяющего оптимизировать компонентный состав дизельных топлив и численно охарактеризовать рациональное содержание нормальных парафинов, при котором улучшается приемистость топлива к присадке и достигаются требуемые показатели качества при минимальном ее вовлечении.

Рациональное содержание n-парафинов позволит улучшить приемистость топлива к присадке и обеспечит стабильность работы двигателя и холодного хра-

нения топлива. Данное содержание парафинов определено для исследуемого дизельного топлива.

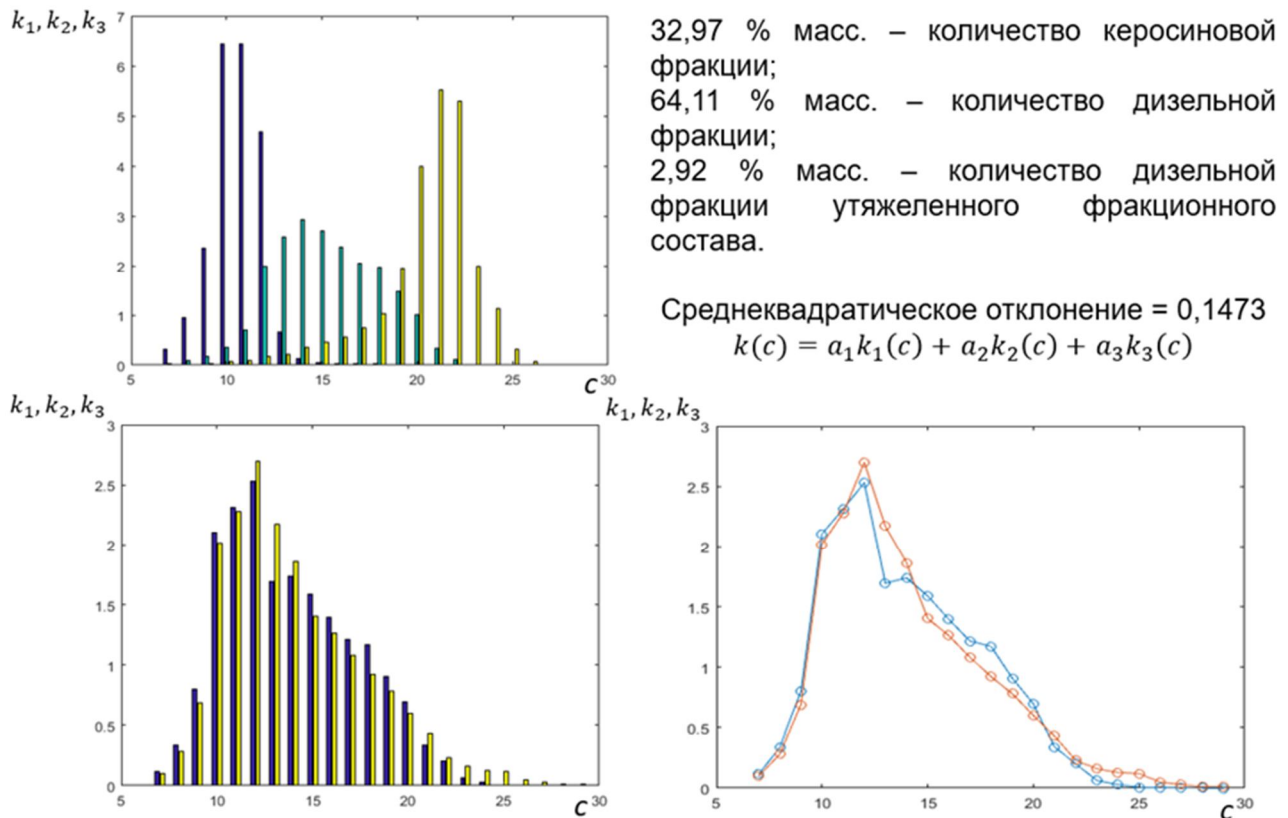


Рисунок 14 – Результаты исследования с применением линейного метода наименьших квадратов

Установлено, что соотношение 2,69 % доли образца в смесевом топливе определяет количество высокозастиывающих н-парафинов в области  $C_{18}$ – $C_{22}$ . Ухудшение приемистости дизельного топлива к низкотемпературной присадке проявляется при увеличении содержания высокозастиывающих н-парафинов в области  $C_{18}$ – $C_{22}$  более 2,69 %, снижении доли хвостовых н-парафинов в области  $C_{23}$ – $C_{\text{конец цепи}}$  менее 0,49 % масс.

### Выводы по второй главе:

1. Определено, что соотношение доли образца дизельной фракции утяжеленного фракционного состава в смесевом топливе 2,69 % устанавливает количество высокозастиывающих н-парафинов в области  $C_{18}$  –  $C_{22}$ . Ухудшение прие-

мистости дизельного топлива 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.

2. Экспериментально, с помощью созданной 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. Для получения более высокого значения данного показателя необходимо экспериментально выявить рациональное соотношение компонентов, являющихся сырьем каталитической депарафинизации, затем изменить соотношение легкого и тяжелого компонентов и концентрацию вовлекаемых присадок.

### 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УЛУЧШЕНИЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

#### 3.1. Исследование эффективности ДДП в различных условиях

Проведены сравнительные испытания низкотемпературных свойств базового дизельного топлива ЕВРО, класс 2 с вовлечением низкотемпературных присадок производства разных фирм для выявления границ применимости присадок. При введении в дизельное топливо ДДП образуется дисперсная система, которая имеет относительную термодинамическую устойчивость. Присадки позволяют в течение определенного времени сохранять неизменной структуру системы, размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы.

Испытуемое базовое дизельное топливо имело следующие показатели качества (таблица 13).

Таблица 13 – Показатели качества базового дизельного топлива

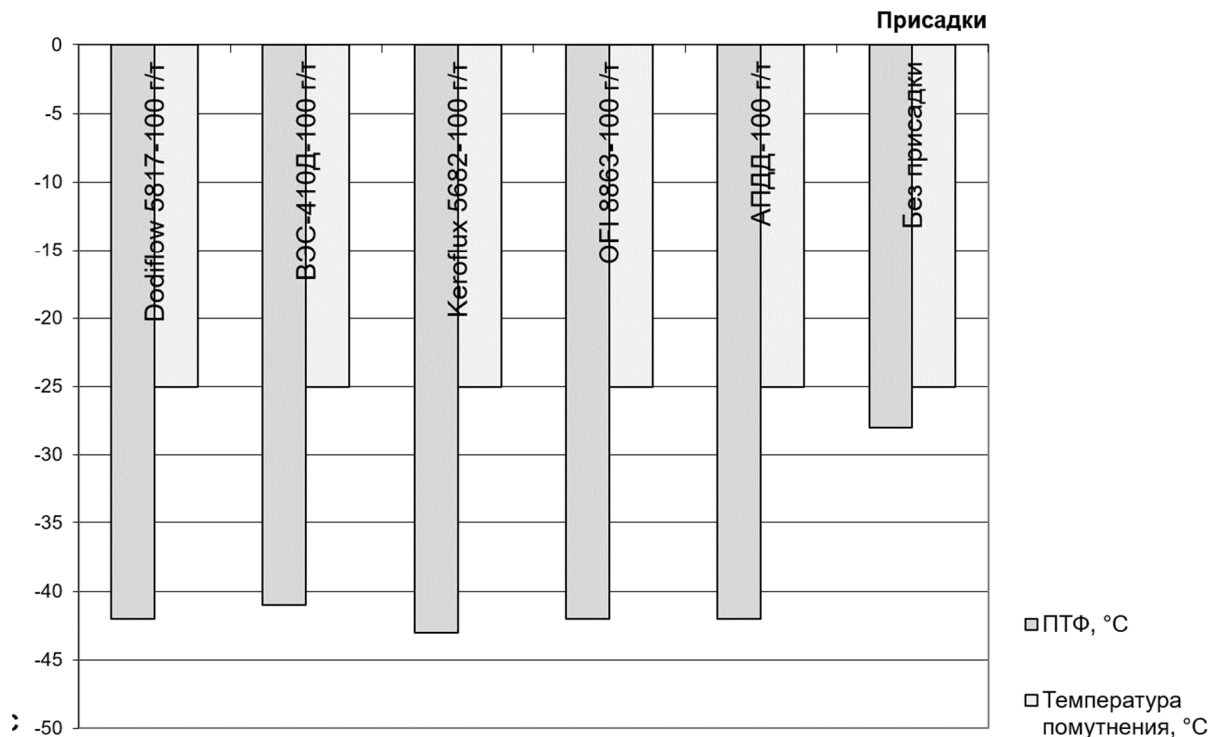
Показатель	Базовое топливо ЕВРО класс 2	Норма по ГОСТ 32511–2013 класс 2
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 15 °С	830–840	800–840
Фракционный состав, °С: выход, % об., до 180 °С выход, % об., до 340 °С	3,0–4,0 97,0–98,0	не более 10 не менее 95
Пределы выкипания, °С	350–360	–
Температура помутнения, °С	от минус 25 до минус 26	не выше минус 22
Предельная температура фильтруемости, °С	от минус 25 до минус 45	не выше минус 32

Срок годности присадок – 1 год. Концентрация присадок в смеси с топливом составляла 150 г/т (таблица 14) как наиболее распространенная дозировка, обеспечивающая необходимую предельную температуру фильтруемости.

На рисунке 15 представлены низкотемпературные свойства топлива при его взаимодействии с присадками.

Таблица 14 – Испытуемые присадки

Образец топлива с испытуемой присадкой	Описание присадки
1	Dodiflow 5817 (Clariant) – депрессорная присадка для средних дистиллятов в смеси с диспергатором парафинов, имеющая в своем составе смесь полимеров в высококипящих углеводородах
2	ВЭС-410Д (ОАО «АЗКиОС») – депрессорная присадка, представляющая 30%-ный раствор полимерного продукта в нефтяной фракции
3	Keroflux 5682 (BASF) – депрессорно-диспергирующая присадка, состоящая из полиэтиленового воска модифицированного производного этилендиаминтетрауксусной кислоты (тетраамида) в растворителе 5–10 % масс., нафталина 3–5 % масс., сольвента нефти 25–40 % масс.
4	OFI 8863 (Innospec) – раствор смеси органических сополимеров в ароматическом растворителе
5	АПДД (РФ) – раствор смеси полимеров в высококипящих углеводородах
6	Проба сравнения – базовое топливо без присадки

Рисунок 15 – Влияние присадок на низкотемпературные свойства топлив ( $t_{\text{помут}}$ , ПТФ)

В ходе исследований установлена, что все испытанные присадки обеспечивают топливу требуемые ГОСТ 32511–2013 для класса 2 показатели качества.

Для каждой пробы была оценена седиментационная устойчивость по методике СТО 11605031-041–2010 (метод ВНИИ НП) [24]. Седиментационная устойчивость дисперсных систем определяется главным образом размерами частиц дисперсной фазы.

Все образцы выдержали испытания по данной методике: предельная температура фильтруемости 20 % верхней фазы и 20 % нижней фазы не отличались более чем на 2 °С.

Отдельно были исследованы присадки фирмы Петро-Хэчуа (КНР), которые понижают предельную температуру фильтруемости до требуемой – «не выше минус 32 °С», но не выдерживают испытания на седиментационную устойчивость. После шестнадцати часов при нахождении топлива ниже температуры помутнения кристаллы парафинов были распределены в топливе неравномерно, в нижнем слое образовался осадок парафинов белого цвета.

Проведенные через два месяца проверочные испытания для всех образцов дали следующие результаты (рисунок 16).

Образцы 1, 2, 4 обеспечили топливу требуемые ГОСТ 32511–2013 для класса 2 показатели качества.

Присадки 3 и 5 не обеспечили требуемые показатели качества через 2 месяца холодного хранения после их поступления в наше распоряжение.

Для каждого образца была также проверена седиментационная устойчивость по методике ВНИИ НП:

образец 1 – выдержал все испытания;

образец 2 – топливо нестабильно, через 16 ч расслоилось, осадок 10 мм;

образец 4 – топливо нестабильно, предельная температура фильтруемости нижней и верхней фазы отличались более чем на 2 °С от исходной.

При хранении все низкотемпературные присадки расслоились, однако после нагревания до температуры 50 °С вновь стали однородными.

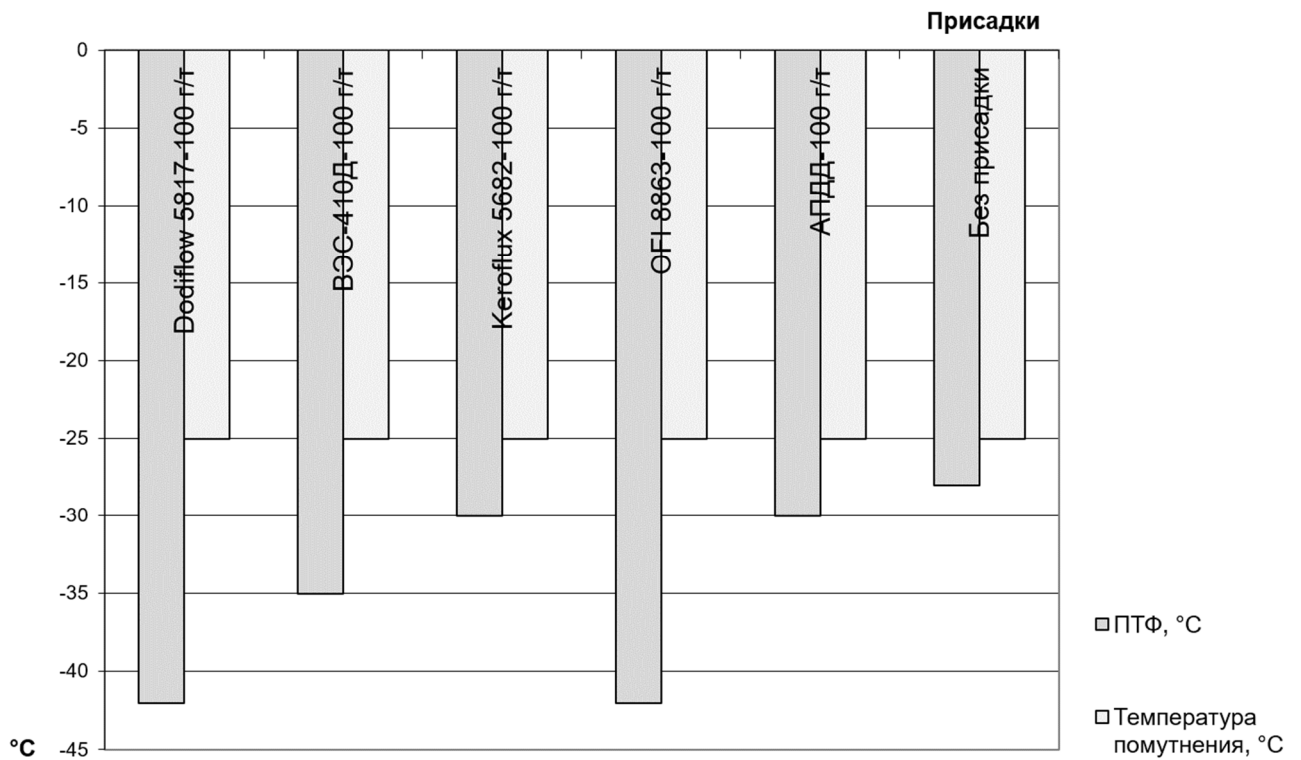


Рисунок 16 – Влияние присадок на низкотемпературные свойства топлив в условиях проверочных испытаний

Установлено, что углеводороды могут быть расположены по убыванию восприимчивости к депрессорам следующим образом: парафины, ароматические углеводороды, изопарафины и нафтены.

Хорошая восприимчивость парафинов к депрессорам вызвана механизмом действия данных присадок. Они должны взаимодействовать с кристаллизующимися парафинами. Присутствие же самих парафинов в топливе значительно ухудшает его низкотемпературные свойства, так как они имеют высокую температуру застывания. Для каждого топлива существует рациональное содержание парафинов, при котором действие депрессоров проявляется наилучшим образом. Если парафинов слишком много, то эффективность любых присадок снижается.

Проведен сравнительный анализ эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок производства зарубежных и российских фирм при концентрации в топливе 150 г/т (таблица 15). Первичные испытания не выявили отклонений низкотемпературных свойств базового топлива с присадками от



требований ГОСТ 32511–2013, седиментационная устойчивость по методике СТО 11605031-041–2010 удовлетворительная. Проверочные испытания с теми же присадками, проведенные через два месяца (при холодном хранении присадок), показали превышение предельной температуры фильтруемости по сравнению с нормой для присадок Keroflux 5682 (BASF) и АПДД (РФ). Топлива с присадками ВЭС-410Д (ОАО «АЗКиОС») и OFI 8863 (Innospec) не выдержали испытания на седиментационную устойчивость.

Таблица 15 – Сравнительный анализ эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок

Депрессорно-диспергирующие присадки	Первичные испытания		Проверочные испытания	
	Соответствие низкотемпературных свойств требованиям ГОСТ 32511–2013	Седиментационная устойчивость по СТО 11605031-041–2010	Соответствие низкотемпературных свойств требованиям ГОСТ 32511–2013	Седиментационная устойчивость по СТО 11605031-041–2010
Dodiflow 5817, Clariant	+	+	+	+
ВЭС-410Д, ОАО «АЗКиОС»	+	+	–	–
Keroflux 5682, BASF	+	+	+	–
OFI 8863, Innospec	+	+	+	–
АПДД, РФ	+	+	–	–

Торговая информация о присадках представлена в прил. А (с. 118).

Наилучшим образом по представленным данным зарекомендовала себя присадка Dodiflow 5817. Надо отметить, что компания Клариант – основной поставщик депрессорных присадок. Она присутствует на российском рынке депрессоров с 1997 г. Предыдущие исследователи [25] также отмечали эффективность использования Dodiflow 5817 для производства зимнего дизельного топлива. Депрессорно-диспергирующие присадки не универсальны, к каждому дизельному топливу подбирают индивидуальную. Это объясняется необходимостью соответ-

ствия размеров и геометрии молекул полимера присадки размерам средней молекулы парафинов топлива.

Были проведены исследования фракции керосиновой гидроочищенной и дизельной гидроочищенной фракций производства АО «АНПЗ ВНК» для получения топлива дизельного арктического 4 класса по ГОСТ 32511–2013 (таблица 16).

Таблица 16 – Качество исходных компонентов для получения топлива

Компонент	Показатель							
	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Фракционный состав, °С					Температура вспышки в з/т, °С	Температура помутнения, °С
		НК	10 %	50 %	90 %	95 %		
Фракция г/о керосиновая	808,4	167	178	196	264	293	52	Минус 37
Фракция г/о дизельная	847,7	192	227	268	317	332	59	Минус 29

Определено рациональное соотношение каждого компонента для получения арктического дизельного топлива компаундированием (таблица 17).

Таблица 17 – Показатели качества ДТ-А-К5 (соотношение 36/64)

Компонент	Показатель							
	Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	Фракционный состав, °С					Температура вспышки в з/т, °С	Температура помутнения, °С
		НК	10 %	50 %	90 %	95 %		
ДТ-А-К5	822,4	168	184	221	302	314	56	Минус 34

При вовлечении депрессорно-диспергирующей присадки, применяемой на нефтеперерабатывающем заводе, в настоящее время можно улучшить такой низкотемпературный показатель, как предельная температура фильтруемости (таблица 18).

Таблица 18 – Предельная температура фильтруемости ДТ-А-К5

Компонент	Показатель		
	100 г/т Dodiflow 5817	200 г/т Dodiflow 5817	300 г/т Dodiflow 5817
ДТ-А-К5	Минус 37	Минус 41	Минус 54

Процесс взаимодействия между присадкой-депрессором и углеводородами дизельного топлива происходит по адсорбционному механизму [26]. Для подтверждения этого авторы провели исследование [26] по зависимости поверхностного натяжения дизельного топлива от содержания в нем различных присадок, в том числе и депрессорных.

Исходя из полученных результатов был сделан вывод о том, что при увеличении концентрации присадок в дизельном топливе, независимо от их функционального назначения и химической природы, поверхностное натяжение на границе раздела фаз дизельного топлива в присутствии присадок всегда уменьшалось. Поверхностное натяжение – это работа по образованию единицы новой поверхности. Соответственно, чем меньше значение этого показателя, тем большей устойчивостью будет обладать данная гетерогенная система [27].

Авторами было проведено экспериментальное исследование [26], свидетельствующее о том, что присадки – поверхностно-активные вещества – стабилизируют топливную дисперсную систему (ТДС) по механизму, аналогичному механизму стабилизации классических дисперсных систем с помощью ПАВ [27]. По такому механизму происходит повышение стабильности ТДС. С увеличением полярности дизельного топлива его стабильность при холодном хранении увеличивается. В ходе экспериментов с окислительным обессериванием прямогонной дизельной фракции при повышенной температуре установлено, что окисление увеличивает полярность топлива, что способствует улучшению его сорбционной активности. Необходимо обратить внимание на то, что все химические соединения, используемые в качестве присадок, обладают свойствами ПАВ. По этой причине присадки ПАВ легко адсорбируются на границе раздела фаз ТДС, ориентируясь при этом таким образом, что их полярная часть оказывается обращенной в сторону полярной фазы ТДС, а неполярная – в сторону неполярной фазы. Благодаря процессам адсорбции и специфической ориентации присадок ПАВ, поверхностное натяжение на границе раздела фаз ТДС понижается, что свидетельствует о повышении стабильности ТДС [27].

Проведено исследование поверхностного натяжения образцов дизельной гидроочищенной фракции без присадок и с вовлечением различных депрессорно-диспергирующих присадок. Качество образцов представлено в таблице 19.

Таблица 19 – Качество образцов для исследования

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3	
	Дизельное топливо летнее, сорта С, экологического класса К5 (ДТ-Л-К5)	Дизельное топливо зимнее, класса 2 экологического класса К5 (ДТ-З-К5)	Фракция дизельная гидроочищенная	
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2,83	1,97	–	
Содержание влаги по Фишеру, мг/кг	Менее 30	Менее 30	Отсутствует	
Содержание механических примесей, %	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	842,7	827,8	846,9	
Содержание серы, мг/кг	8,2	8,6	8,5	
Температура вспышки в з/т, °С	62	58	59	
Температура помутнения, °С	–	Минус 23	Минус 15	
Температура фильтруемости, °С	Минус 16	Минус 37	–	
Фракционный состав, °С	НК	–	170	184
	10 %	–	189	218
	50 %	–	230	273
	90 %	–	313	333
	95 %	–	330	346

Исследовано взаимодействие присадок в ДТ на спектрофотометре LEKI SS2107, который измеряет оптическую плотность или коэффициент пропускания образца на заданной длине волны. Принцип действия основан на измерении отношения интенсивности излучения, прошедшего через объект и пустую кювету. Для разложения излучения в спектр в приборе используется монохроматор с дифракционной решеткой. В качестве источников излучения используются галогенная и дейтериевая лампы, а в качестве приемника – фотодиод. Спектральный диапазон от 325 ≈ 1000 нм, предел допускаемой абсолютной погрешности установки длин

волн  $\pm 2$  нм, воспроизводимость установки длин волн  $\pm 1$  нм, дискретность установки длин волн 1 нм, диапазон измерения оптической плотности  $-0,3 \approx 2,5$  Б.

Как видно из таблицы 19, данные образцы различны по составу и физико-химическим показателям, а также по способу их получения. Компоненты образцов 1 и 2 подвергались гидроочистке, содержат противоизносную присадку Байкат и цетаноповышающую присадку Экоцетол в количестве 0,02 и 0,04 % масс соответственно, компонент образца 2 подвергался депарафинизации и содержит Dodiflow 5817 в количестве 0,015 % масс. Прямогонный компонент образца 3 проходил гидроочистку и депарафинизацию, не содержит присадок.

Далее в образцы 1–3 вовлекались ДДП различной концентрации, разных производителей и определялось поверхностное натяжение (таблица 20). Поверхностное натяжение определялось стагмометрическим методом.

Таблица 20 – Зависимость поверхностного натяжения на границе раздела фаз ТДС от содержания в ней присадок различной химической природы

Образец	Концентрация, % масс	Поверхностное натяжение, Дж/м <sup>2</sup>	Разность поверхностного натяжения, Дж/м <sup>2</sup>
Образец 1	0,02; 0,04	42,57	–
Образец 2	0,02; 0,04; 0,015	41,15	–
Образец 2 + Dodiflow 5817	0,03	42,59	+1,44
Образец 2 + Dodiflow 5817	0,10	44,10	+2,95
Образец 2 + Keroflux 5718	0,03	41,97	+0,82
Образец 2 + Keroflux 5718	0,10	42,58	+1,43
Образец 2 + HFG-Z2	0,03	42,01	+0,86
Образец 2 + HFG-Z2	0,10	42,68	+1,53
Образец 3	0,00	59,16	–
Образец 3 + Dodiflow 5817	0,03	58,83	–0,33
Образец 3 + Dodiflow 5817	0,10	58,45	–0,71
Образец 3 + Keroflux 5718	0,03	58,30	–0,86
Образец 3 + Keroflux 5718	0,10	57,25	–1,91
Образец 3 + HFG-Z2	0,03	56,65	–2,51
Образец 3 + HFG-Z2	0,10	54,85	–4,31

Из эксперимента видно, что при вовлечении ДДП различных производителей в зимнее дизельное топливо, уже содержащее пакет присадок (противоизносная присадка Байкат – 0,02 % масс, цетаноповышающая присадка – 0,04 % масс, Dodiflow 5817 – 0,015 % масс), значение поверхностного натяжения увеличивается. Но в сравнении со стандартной жидкостью изначально значение поверхностного натяжения имеет разность  $\Delta\sigma = 31,60 \text{ Дж/м}^2$ . Следовательно, можно предположить, что полученные данные показывают, что межмолекулярные взаимодействия (ММВ), проявляющиеся в ТДС, в том числе и с присадками, являются ответственными за эффективность этих присадок в топливах. При увеличении поверхностного натяжения система становится менее стабильной, возможно, потому, что данные зимнее и летнее топлива уже являются устойчивыми дисперсными системами и соответствуют современным требованиям по всем физико-химическим характеристикам. Воздействие на ТДС и дополнительное введение ДДП уменьшает стабильность дисперсной системы и, вероятно, ухудшает качество топлива.

Способность присадок различной химической структуры и функционального назначения, в том числе и многофункциональных, понижать поверхностное натяжение ТДС свидетельствует о едином механизме их действия в ДТ, который связан с повышением стабильности топлив. Учитывая, что все присадки обладают свойствами ПАВ, механизм действия присадок в ТДС рассмотрели, исходя из классических представлений химии дисперсных систем и поверхностных явлений, как механизм стабилизации дисперсных систем с помощью поверхностно-активных веществ [26].

В таблице 20 показано изменение поверхностного натяжения при введении ДДП в дизельную фракцию, которая является только компонентом для последующего приготовления товарного топлива. Так как фракция изначально не содержала присадок, введение ДДП понизило поверхностное натяжение и, следовательно, повысило стабильность топлива.

Результаты исследований показали существование межмолекулярного взаимодействия между углеводородами ДТ и ДДП. Вероятно, смешение максимумов

объясняется большей полярностью молекул сополимеров присадок в растворах с ДТ. Эти взаимодействия проявляются сильнее, чем в смеси присадок в керосине или ДТ, разбавленном додеканом.

Таким образом, сопоставив результаты и экспериментальные данные, описанные в [26], можно ещё раз сказать о едином механизме работы присадок в ДТ, независимо от химической структуры и различного функционального назначения. Это классический механизм, аналогичный механизму действия ПАВ в дисперсных системах, связанный с повышением стабильности гетерогенной ТДС в присутствии присадок ПАВ.

Рекомендации по эффективному подбору низкотемпературной присадки представлены в виде совокупности приборно-измерительного блока с расширенной ресурсной базой и информационно-аналитического блока с возможностью мониторинга качества сырья (рисунок 17).

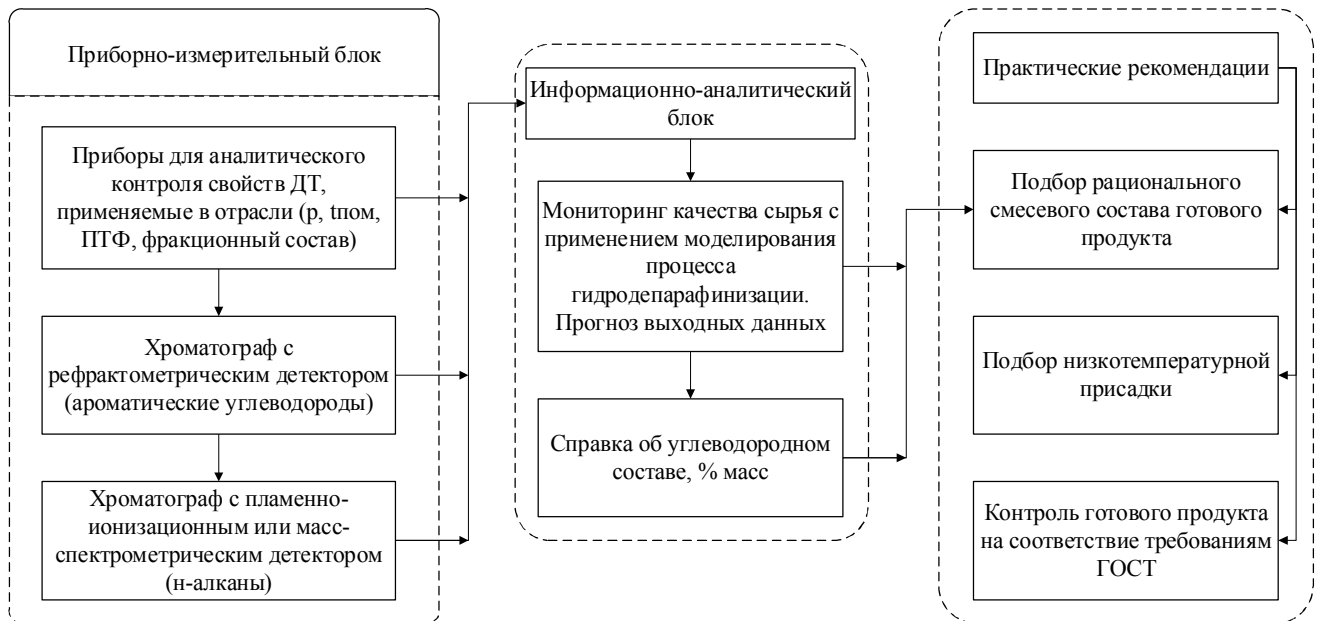


Рисунок 17 – Информационно-измерительный комплекс, предназначенный для совершенствования низкотемпературных свойств ДТ

Рекомендации по эффективному подбору низкотемпературной присадки, система методов контроля низкотемпературных свойств дизельных топлив внед-

рены в учебный процесс кафедры «Топливообеспечение и ГСМ» Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

### **3.2. Метрологическое обеспечение процесса контроля качества**

Для соответствия нефтепродуктов требованиям нормативных документов, определяющих эксплуатационные и физико-химические характеристики, обеспечения сохранности качества при приеме, хранении, транспортировании и исключения реализации потребителям несоответствующей продукции определена цель лабораторий: гарантировать высокое качество проведения испытаний и оперативной выдачи информации, а также функционирования системы менеджмента качества.

Основные задачи лабораторий:

- своевременное и качественное проведение испытаний с точностью, установленной нормативной документацией;
- гарантирование заявленного качества работ, технического и организационного обеспечения проведения испытаний;
- повышение квалификации персонала и проведение необходимого обучения;
- своевременное проведение корректирующих и предупреждающих мероприятий в области контроля качества испытаний;
- создание и поддержание благоприятного психологического климата, осуществление мотивации работников для эффективной деятельности лаборатории.

Работа системы менеджмента качества реализуется за счет:

- четкого разделения ответственности, прав и обязанностей в организационной структуре лаборатории;
- соответствия организации работ требованиям законодательной нормативной базы основополагающих стандартов, руководящих нормативных документов и методических разработок Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, Технического регламента Таможенного союза «О требованиях



к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011), утвержденного решением Комиссии Таможенного союза № 826 от 18.10.2011 г.; Технического регламента Таможенного союза «Безопасность автомобильных дорог» (ТР ТС 014/2011), утвержденного решением Комиссии Таможенного союза № 827 от 18.10.2011 г.;

- соответствия квалификации, нагрузки персонала лабораторий, обладающего достаточным опытом и компетентностью, с возложенными объемами выполнения испытаний;

- наличия необходимой инфраструктуры (помещений, оборудования, оргтехники, средств коммуникации и т. п.) и соответствующих условий проведения испытаний;

- наличие политики и процедур обеспечения доверия к компетентности лабораторий (процедур внутреннего аудита, принятия корректирующих и предупреждающих действий);

- соответствия основополагающим стандартам, обеспечивающим функциональность системы приобретения, обновления, учёта и регистрации СИ, ИО, вспомогательного оборудования и сопутствующих МПЗ;

- осуществления внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний по процедурам, регламентированным в ГОСТ Р ИСО 5725–6;

- участия в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) по оценке результатов испытаний в соответствии с рекомендациями ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009, ГОСТ Р ИСО 5725–6.

В современных лабораториях разработана, внедрена и поддерживается система менеджмента качества в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Система менеджмента качества должна распространяться на все места осуществления деятельности лаборатории в области ее аккредитации, а также на места осуществления временных работ.

При проведении аналитического контроля необходимо учитывать субъективные и объективные источники неопределенностей [56], способные повлиять на достоверность конечного результата. Неправильный отбор проб, ошибки при пробоподготовке и другое часто приводят к искажению информации о составе анализируемых проб даже при самом тщательном выполнении процесса испытания и последующей процедуре контроля стабильности получаемых результатов. В связи с этим внедрение автоматизированных средств измерений, анализаторов, применяемых наряду с «ручным» оборудованием для определения таких показателей качества и свойств нефтепродуктов, как фракционный состав, низкотемпературные характеристики и прочие, не оправдало ожиданий повышения точности методов испытаний [56].

В настоящее время вклад для достижения достоверности получаемых результатов обеспечивают в равных пропорциях как правильность и корректность выполняемых измерений, так и правильный отбор проб. Увеличение точности методов испытаний, ужесточение требований к выполнению испытаний не приведут к нужному результату без применения более точных методов отбора проб.

### **3.3. Прогнозирование процесса каталитической депарафинизации производства дизельного топлива**

В АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» функционирует установка гидроочистки дизельного топлива, совмещенная с процессом гидродепарафинизации (секция 300/1 комбинированной установки ЛК-6Ус), рисунок 18.

Реактор гидродепарафинизации имеет комбинированную загрузку. Сверху в реактор Р-301 помещен катализатор гидродепарафинизации, на котором происходит реакция расщепления и гидрирования углеводородов нормального строения с целью снижения температуры застывания дизельной фракции с образованием лёгких углеводородов, далее загружен катализатор гидроочистки, выполняющий функцию гидрирования.

Секция гидроочистки дизельного топлива 300/1 входит в состав комбинированной установки ЛК-6Ус и предназначена для гидродепарафинизации, повышения хладотекучести и гидроочистки дизельного топлива от сернистых соединений. Состав секции 300/1 приведен на рисунке 18.

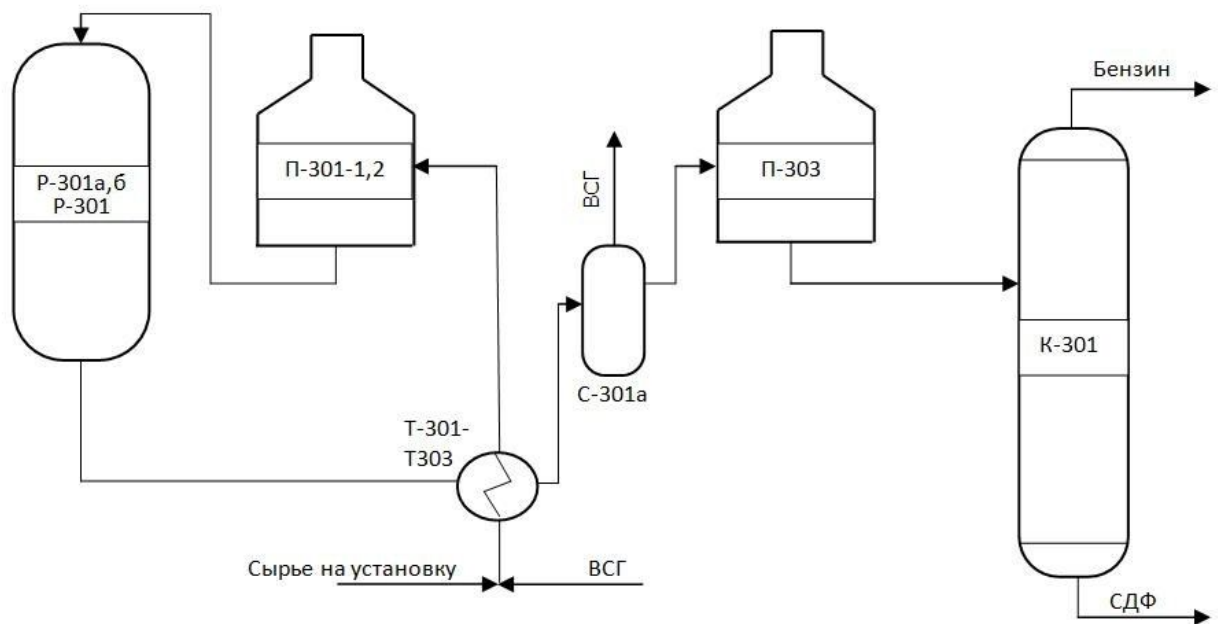


Рисунок 18 – Схема гидроочистки дизельного топлива, совмещенная с процессом депарафинизации

На рисунке 18 изображен реакторный блок Р-301, где совмещены процессы: гидроочистки и гидродепарафинизации, а также блоки очистки циркуляционного водородсодержащего газа С-301а; стабилизации дизельного топлива с извлечением бокового погона (компонента ДТЗ – дизельное топливо зимнее) К-301; стабилизации отгона бензина; очистки углеводородных газов. Входом является «Сырье на установку», а выходом – «СДФ».

В результате технологического процесса получают отдельные нефтяные фракции, качество которых должно соответствовать требованиям, предъявляемым к компонентам товарных продуктов, после вторичных процессов на комбинированной установке ЛК-6Ус. Готовой продукцией секции 300/1 является компонент

дизельного зимнего топлива (боковой погон колонны К-301 гидроочищенный) и дизельная гидроочищенная фракция (куб колонны К-301).

Анализы сырьевых потоков на установке гидроочистки дизельного топлива, совмещенной с процессом гидродепарафинизации, получают средствами заводской лаборатории. При мониторинге сырья, поступающего на технологическую установку и получаемого на выходе, определяются различные показатели качества. Выделим основные, влияющие на низкотемпературные свойства дизельных топлив: плотность при температуре 15 °С; фракционный состав (температуры начала кипения, перегонки 50 и 96 %, конца кипения); температура помутнения.

В процессе работы установки происходит сбор и накопление данных о ходе технологического процесса. Существует необходимость в обработке накопленной информации с целью мониторинга и последующего принятия решений об управлении технологическим процессом [51].

В работе предлагается применить методы теории непараметрических систем для обработки и анализа накопленных данных. На практике это поможет в определении текущего состояния технологических потоков на входе и выходе установки (отклонений от средних характеристик), выявлении недостоверных данных, прогнозировании показателей качества готовой продукции на выходе установки и в оперативной корректировке технологического режима.

Процессы, протекающие в установке гидроочистки и гидродепарафинизации, относятся к классу дискретно-непрерывных, т. е. таких, которые протекают во времени непрерывно, но контроль переменных осуществляется в дискретные моменты времени. При составлении модели учитывали данные, полученные с установки один раз в сутки.

Данный процесс относится к безынерционным с запаздыванием, так как частота измерений технологических переменных значительно превышает постоянную времени процесса. Это означает, что переходный процесс в системе протекает за значительно меньший интервал времени, что и требуют некоторые технологические переменные. Сложные взаимосвязи технологических переменных не могут

быть адекватно описаны параметрическими зависимостями. Статистические характеристики измерений неизвестны, однако будем полагать, что в измерениях отсутствует систематическая ошибка, дисперсия случайной ошибки измерения ограничена. В таких условиях целесообразно использовать модели типа «черный ящик» с применением, например, непараметрического подхода к ним. Если информации априорной достаточно, то желательно провести предварительную параметризацию модели исследуемого объекта. В случае если априорной информации об исследуемом процессе недостаточно, то естественно использовать непараметрические модели, которые не требуют предварительной параметризации [52].

Рассмотрим фрагмент схемы идентификации процесса гидродепарафинизации (рисунок 19), составляющей часть исследуемой модели. Надо отметить, что на рисунке 19 не учитываются переменные, присущие реактору Р-301.

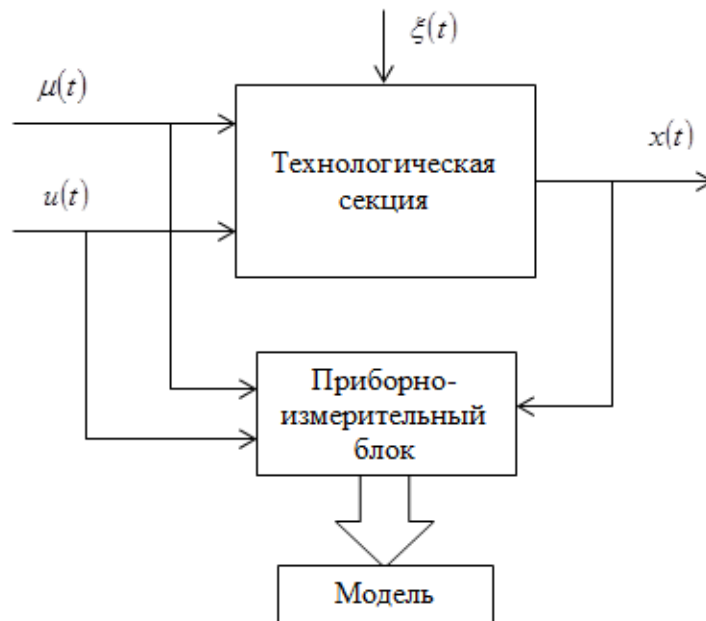


Рисунок 19 – Фрагмент системы моделирования дискретно-непрерывного процесса

На рисунке 19 приняты следующие обозначения:  $u(t) = (u_1(t), u_2(t), u_3(t), u_4(t), u_5(t))$ , где  $u_1(t)$  – плотность при температуре 15 °С, кг/м<sup>3</sup>, фракционный состав, °С;  $u_2(t)$  – температура начала кипения, °С,  $u_3(t)$  – температура выкипания 50 %,  $u_4(t)$  – температура выкипания 96 %,  $u_5(t)$  – температура конца кипения, °С;  $x(t) = (x_1(t), x_2(t), x_3(t), x_4(t), x_5(t), x_6(t))$ , где  $x_1(t)$  – плотность при температуре 15 °С,

кг/м<sup>3</sup>, фракционный состав, °С:  $x_2(t)$  – температура начала кипения,  $x_3(t)$  – температура выкипания 50 %,  $x_4(t)$  – температура выкипания 96 %,  $x_5(t)$  – температура конца кипения,  $x_6(t)$  – температура помутнения;  $\mu(t) = (\mu_1(t), \dots, \mu_n(t)) \in \Omega(\mu) \subset R^n$  – входные неуправляемые (но контролируемые) параметры ведения технологического процесса;  $\xi(t)$  – случайное возмущение, действующее на объект;  $\hat{x}(t)$  – выход модели;  $(t)$  – непрерывное время.

В связи с тем, что характер зависимости вышеназванных переменных с точностью до вектора параметров неизвестен, то в дальнейшем используются методы непараметрического оценивания. В частности, рассмотрим задачу непараметрического оценивания функции регрессии по наблюдениям. Обозначим обучающую выборку, полученную на реально функционирующем объекте, в виде  $(u_i, \mu_i, x_i, i = \overline{1, s})$ . Задача непараметрического оценивания функции регрессии по наблюдениям выглядит следующим образом:

$$x_s^\lambda(u) = \frac{\sum_{i=1}^s \prod_{j=1}^n x_i^\lambda \Phi\left(\frac{u_j - u_{ij}}{c_{sj}}\right) \prod_{g=1}^p \Phi\left(\frac{\mu_g - \mu_{ig}}{c_{sg}}\right)}{\sum_{i=1}^s \prod_{j=1}^n \Phi\left(\frac{u_j - u_{ij}}{c_{sj}}\right) \prod_{g=1}^p \Phi\left(\frac{\mu_g - \mu_{ig}}{c_{sg}}\right)}, \quad \lambda = \overline{1, k}, \quad (1)$$

где  $k$  – количество выходов процесса, колоколообразные функции  $\Phi\left(\frac{u_j - u_{ij}}{c_{sj}}\right)$ ,

$\Phi\left(\frac{\mu_j - \mu_{ij}}{c_{sg}}\right)$  и параметры размытости  $c_{sj}, c_{sg}$  удовлетворяют некоторым условиям сходимости [29]:

$$\begin{aligned} \Phi(\cdot) < \infty, \quad c_s^{-1} \int_{\Omega(u)} \Phi(c_s^{-1}(u_j - u_{ij})) du = 1, \\ \lim_{s \rightarrow \infty} c_s^{-1} \Phi(c_s^{-1}(u_j - u_{ij})) = \delta(u_j - u_{ij}), \quad c_s > 0, \quad \lim_{s \rightarrow \infty} c_s = 0, \\ \lim s \prod_{j=1}^n c_s = \infty, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $x_s(u)$  – непараметрическая оценка функции регрессии по  $u, u \in \Omega(u)$ .

Таким образом, формула (1) позволяет найти прогноз выходных переменных объекта по известным входным  $u, \mu$ .

В результате измерения входных-выходных переменных процесса может быть сформирована обучающая выборка  $u_i, \mu_i, x_i, i = \overline{1, s}$ . С вычислительной точки зрения целесообразно входные переменные  $u, \mu$  центрировать и нормировать, чтобы в дальнейшем из соображений простоты использовать скалярный параметр размытости. По исходным данным легко увидеть, что входные переменные процесса принимают значения из следующих интервалов:

$$u_1(t) \in [-5,83; 2,29], u_2(t) \in [-2,11; 3,25], u_3(t) \in [-3,44; 2,54],$$

$$u_4(t) \in [-2,84; 2,55] \text{ и } u_5(t) \in [-4,34; 2,55],$$

а выходные переменные из интервалов

$$x_1(t) \in [838,3; 848], x_2(t) \in [178; 214], x_3(t) \in [264; 275],$$

$$x_4(t) \in [318; 345], x_5(t) \in [342; 355], x_6(t) \in [-31; -10].$$

Примем колоколообразную функцию  $\Phi(\cdot)$  в виде

$$\Phi\left(\frac{u_j - u_{ij}}{c_s}\right) = \begin{cases} 1 - \left| \frac{u_j - u_{ij}}{c_s} \right|, & \left| \frac{u_j - u_{ij}}{c_s} \right| \leq 1, \\ 0, & \left| \frac{u_j - u_{ij}}{c_s} \right| > 1. \end{cases} \quad (3)$$

Для оптимизации модели проводим процедуру скользящего экзамена [30]. Настраиваемым будет параметр размытости  $c_s$ , который в данном случае примем разным для каждой компоненты вектора выхода (значение  $c_s$  было определено в результате многочисленных экспериментов с целью уменьшения среднеквадратической ошибки  $\delta$ ). Среднеквадратическое отклонение  $j$  компоненты выхода объекта  $x_j$  от соответствующего значения прогноза этой компоненты рассчитывается по формуле (4).

$$\delta = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^s (x_j - x_s(u_i))^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^s (x_j - \bar{x})^2}}. \quad (4)$$

Так для каждой компоненты выхода был определен свой параметр размытости. На нижеследующем рисунке 20 показаны зависимости ошибки аппроксимации от параметров размытости.

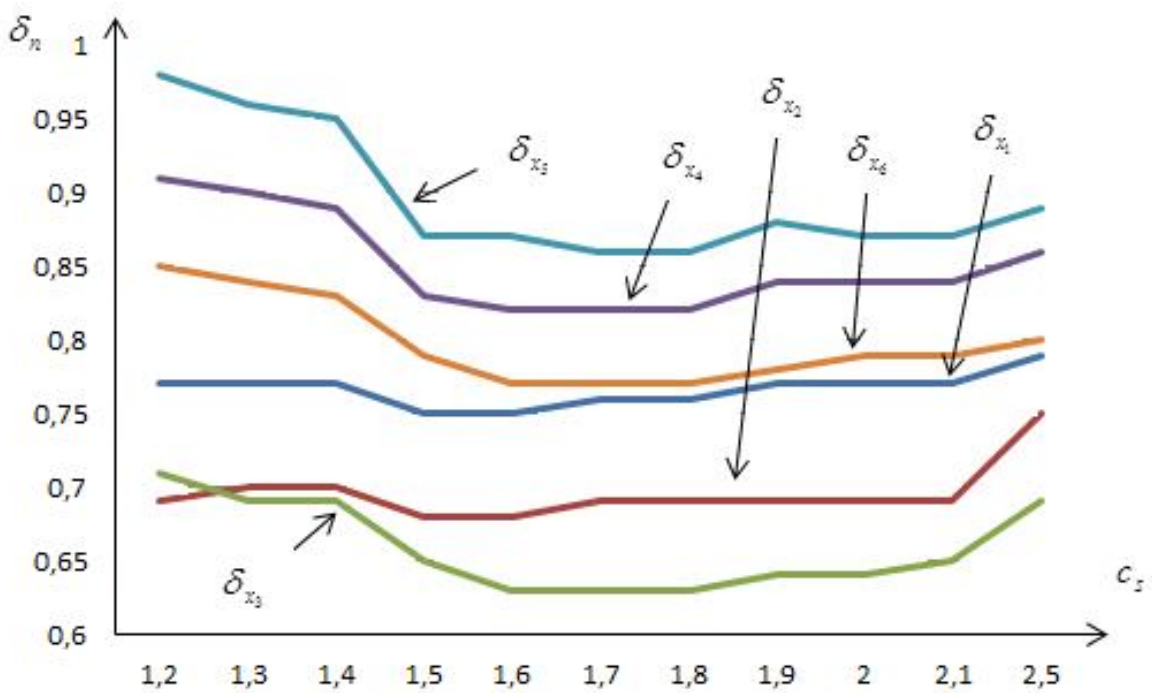


Рисунок 20 – Зависимость ошибки прогноза от параметра размытости

На рисунке 20 показано поведение среднеквадратической ошибки  $\delta$  для всех компонент вектора выходных переменных  $\delta_i$ ,  $i = \overline{1,6}$ . Вышеприведенные графики иллюстрируют точность прогноза выходных компонент вектора  $x(t)$ ,  $x_1(t)$ ,  $x_2(t)$ ,  $x_3(t)$ ,  $x_4(t)$ ,  $x_5(t)$ , и  $x_6(t)$  от соответствующих параметров размытости  $c_s$ . Анализ результатов расчетов, приведенных на рисунке 29, позволяет сделать вывод о довольно грубых прогнозах выхода, из-за имеющихся дефектов (неточностей, ограниченности) при формировании обучающей выборки.



Для простоты представления результатов расчета на графики были выведены значения прогноза выходных переменных  $x_s(u)$  по соответствующим входным, предъявленным для экзамена.

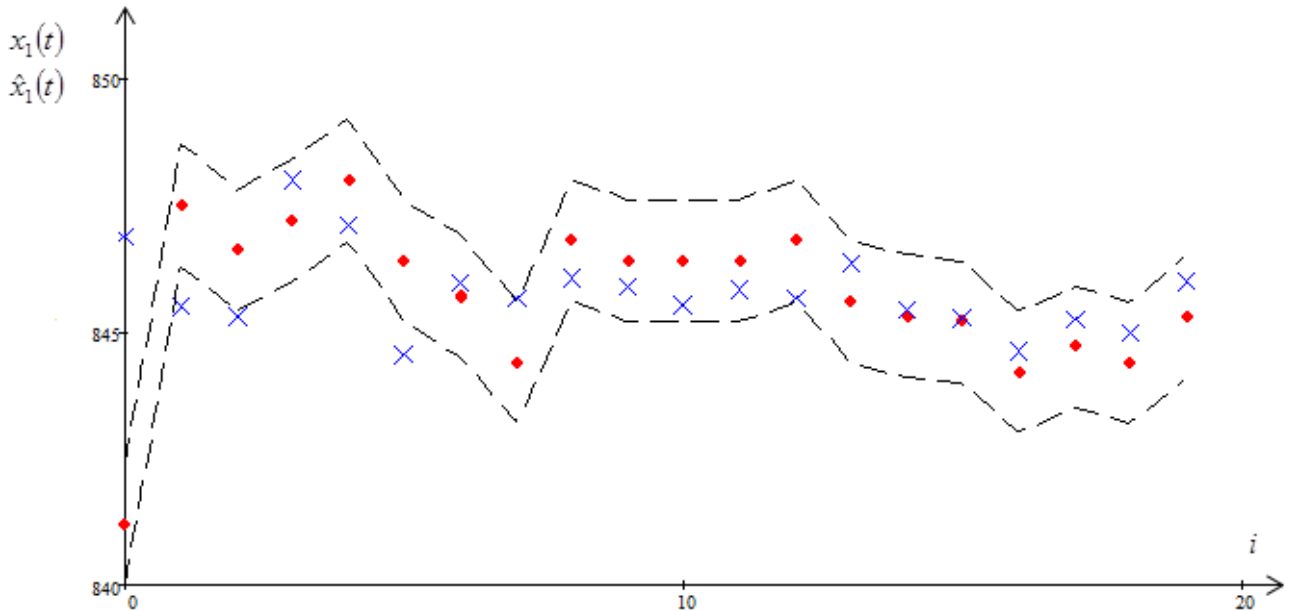


Рисунок 21 – Прогноз выхода  $x_1(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ , ошибка прогноза  $\delta = 0,75$

Здесь по оси ординат показаны значения выхода объекта и модели, а по оси абсцисс номера элементов экзаменующей выборки. Точками обозначены реальные значения выхода объекта, а крестиками значения модели. Согласно ГОСТ Р 51069–97 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» показатели точности метода, полученные статистическим исследованием межлабораторных результатов испытаний, могут отклоняться, для  $x_1(t)$  это значение составляет  $1,2 \text{ кг/м}^3$ , как показано на рисунке 21 пунктирными линиями. Для полученных значений выявили границы допустимых значений, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода. Поэтому, проанализировав приведенный рисунок, можно сделать заключение о достаточно удовлетворительном прогнозе компоненты выхода  $x_1$  по известным значениям входных переменных.

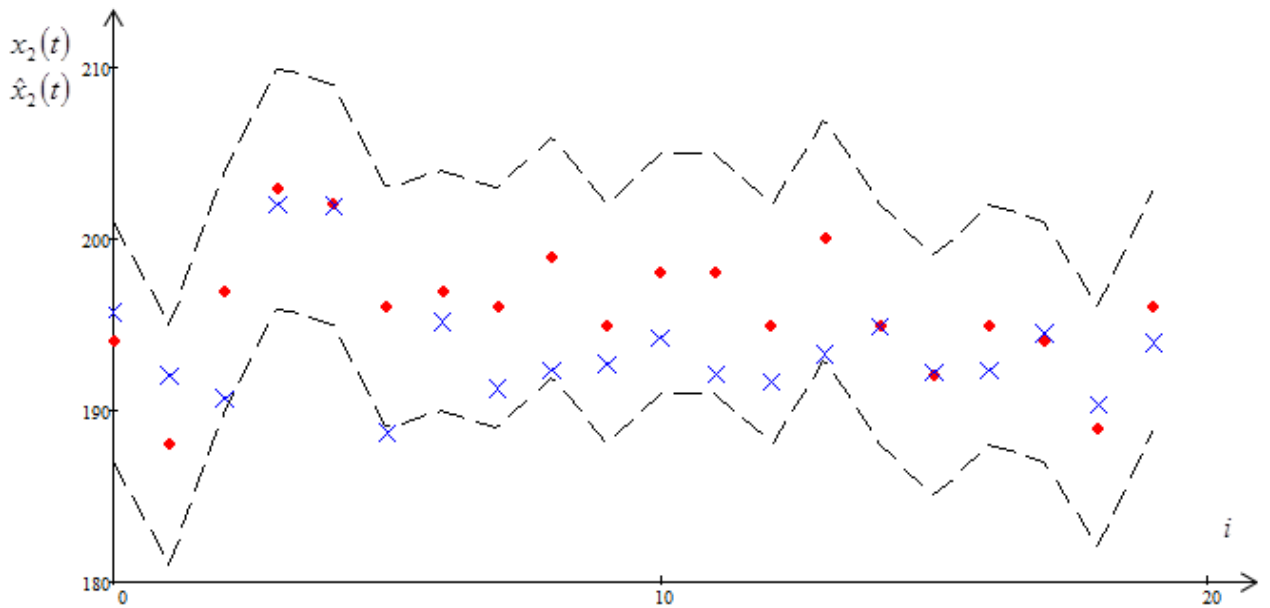


Рисунок 22 – Прогноз выхода  $x_2(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ , ошибка прогноза  $\delta = 0,68$

На рисунке 22 по оси ординат показаны значения выхода объекта и модели, а по оси абсцисс номера элементов экзаменуемой выборки. Согласно ГОСТ 2177–99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» значения для выхода  $x_2(t)$  не должны превышать  $7^\circ\text{C}$ , как показано на рисунке 22 пунктирными линиями. Для полученных значений выявили допустимые границы, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода. Анализируя рисунок 22, можно делать заключение о том, что модель дает достаточно хороший результат.

Согласно ГОСТ 2177–99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» расхождения для компоненты вектора выхода  $x_3(t)$  не должны превышать  $3^\circ\text{C}$ , как показано на рисунке 23 пунктирными линиями. Здесь тоже можно отметить, что прогноз достаточно удовлетворительный. Для полученных значений выявили границы допустимые границы, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода.

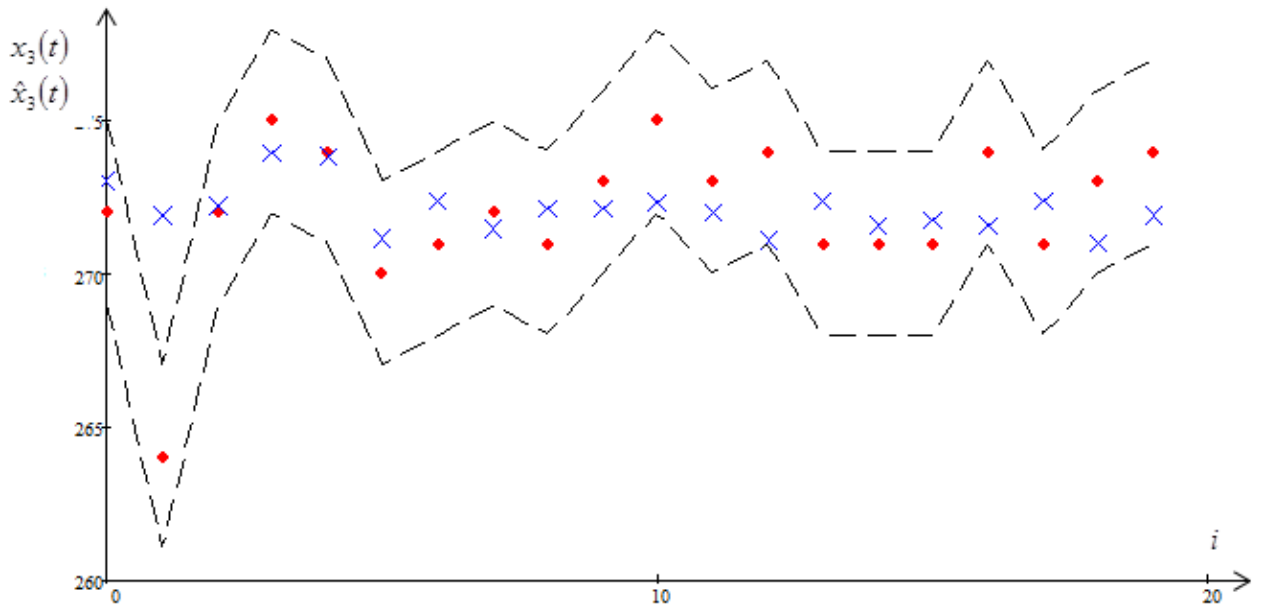


Рисунок 23 – Прогноз выхода  $x_3(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ ,  
ошибка прогноза  $\delta = 0,63$

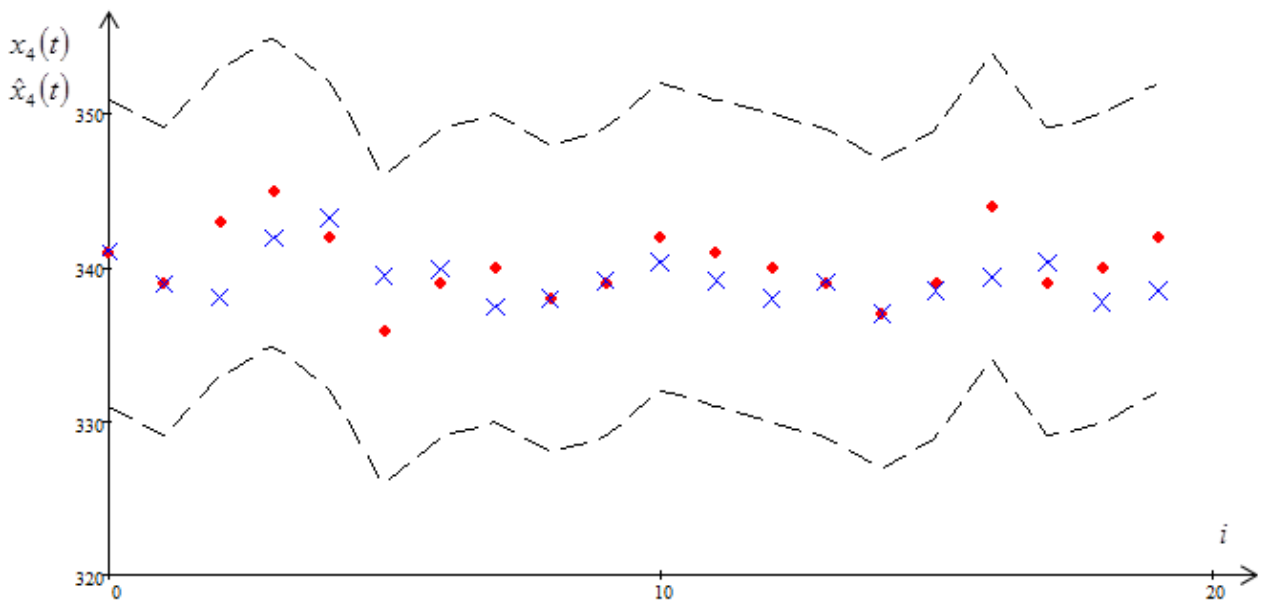


Рисунок 24 – Прогноз выхода  $x_4(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ ,  
ошибка прогноза  $\delta = 0,82$

Согласно ГОСТ 2177–99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» для компоненты вектора выхода  $x_4(t)$  расхождение не должно превышать  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Для полученных значений выявили допустимые границы, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода. Проанализиро-

вав рисунок 24, можно сказать, что прогноз является достаточно точным, все полученные значения модели не превышают границы пунктирной линии на рисунке 24.

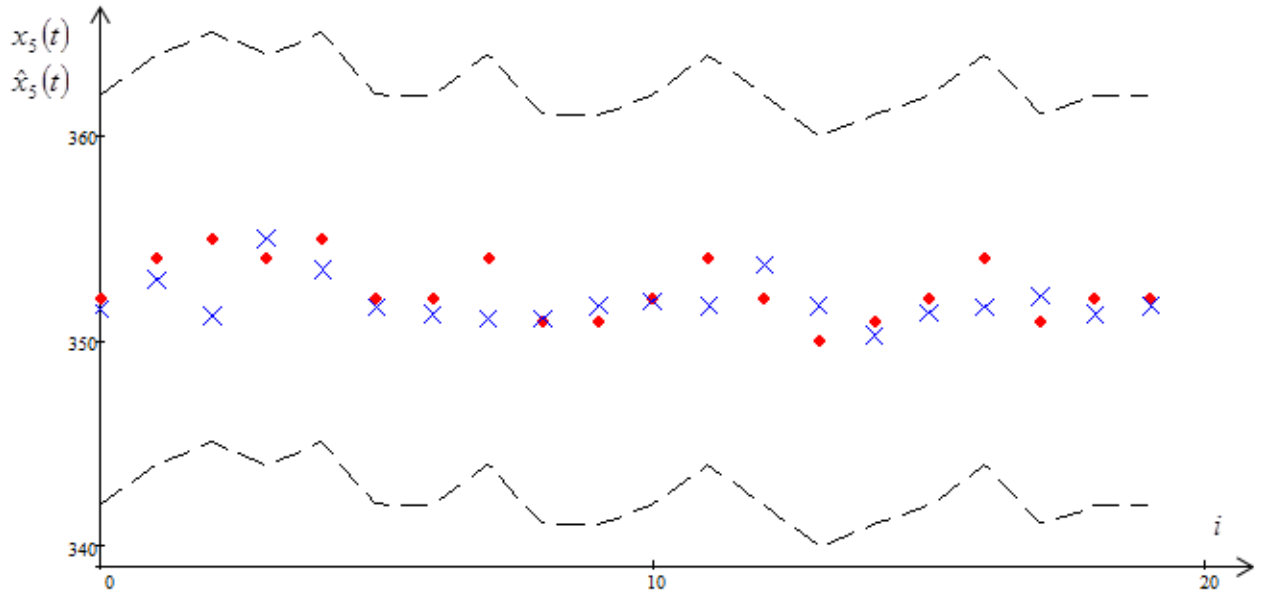


Рисунок 25 – Прогноз выхода  $x_5(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ , ошибка прогноза  $\delta = 0,86$

На рисунке 25 можно увидеть ситуацию, описанную выше. Согласно ГОСТ 2177–99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» для компоненты вектора выхода  $x_5(t)$  расхождение не должно превышать  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Для полученных значений выявили допустимые границы, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода. Поэтому можно сказать, что прогноз является достаточно точным, все полученные значения модели не превышают границы пунктирной линии на рисунке 25.

Согласно ЕН 23015 «Методы определения температуры помутнения и начала кристаллизации» для компоненты вектора выхода  $x_6(t)$  расхождения точности измерения не должны превышать  $1\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 26). Поэтому, проанализировав приведенный рисунок, можно сделать вывод о достаточно удовлетворительном прогнозе, но не все полученные значения модели попадают в область допустимых значений. Для полученных значений выявили допустимые границы, а именно пределы, соответствующие значениям воспроизводимости метода. В связи с тем,

что значения были получены в одной лаборатории, на одном оборудовании, но разными исполнителями, для каждого метода были определены значения внутри-лабораторной прецизионности. Но для наглядности и лучшего анализа полученных результатов за границы допустимых значений были взяты значения повторяемости (сходимости) методов.

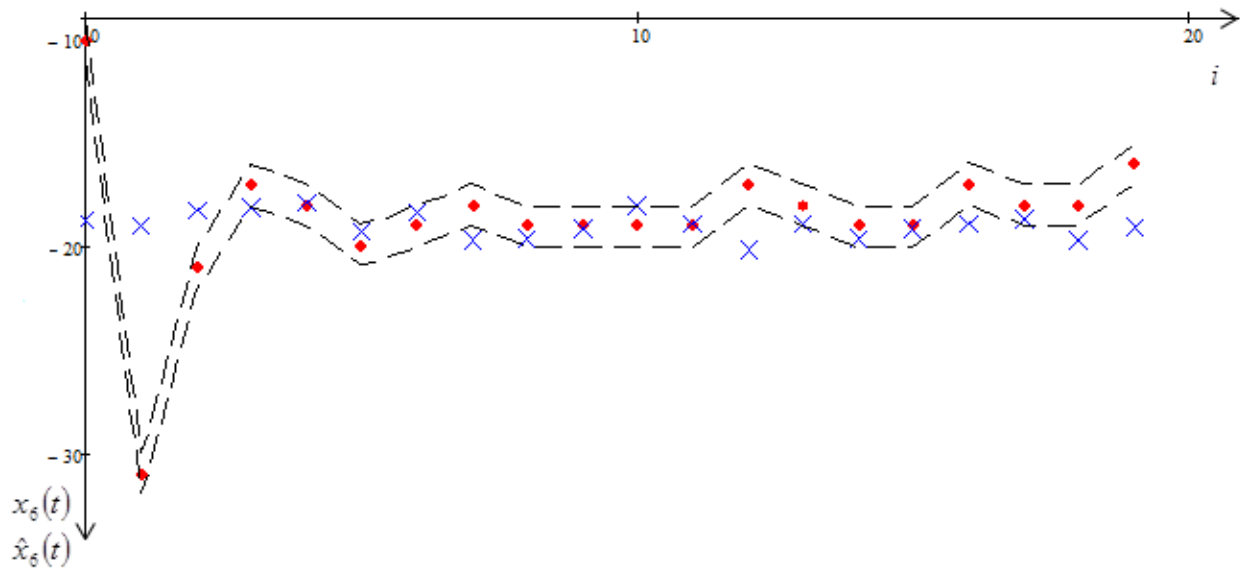


Рисунок 26 – Прогноз выхода  $x_6(u)$  при соответствующих входных переменных  $u$ , ошибка прогноза  $\delta = 0,77$

Таким образом, анализируя результаты проведенной процедуры построения модели, можно считать прогнозы в некоторых случаях удовлетворительными, а в других – недостаточно точными. Неточность объясняется неучтенными переменными технологического процесса (температура и давление в реакторе Р-301, концентрация, расход водородосодержащего газа и др.) и иных средств измерения. Математическое моделирование процессов является перспективным направлением при хорошо настроенных непараметрических моделях и может быть эффективно использовано в системах компьютерного управления процесса каталитической гидродепарафинизации по различным каналам.

Для моделирования процесса гидродепарафинизации целесообразно использовать непараметрические модели, поскольку мы не располагаем априорной информацией в нужном объеме.

На основании проведенной процедуры можно утверждать, что в некоторых случаях прогноз показывает хорошие результаты, т.е. очень близкие к измеренным значениям, а в некоторых – неудовлетворительные. Отсюда следует, что элементы обучающих выборок в пространстве входных-выходных переменных могут быть расположены как в виде сгущений (скоплений) в некоторой области, так и пропусков.

Тем не менее можно считать, что при более точной обучающей выборке, которая, возможно, будет получена при помощи включения в нее иных технологических показателей, могут быть вполне удовлетворительные модели. А это, в свою очередь, открывает путь к построению компьютерных систем управления и оптимизации процесса каталитической гидродепарафинизации.

#### **Вывод по третьей главе.**

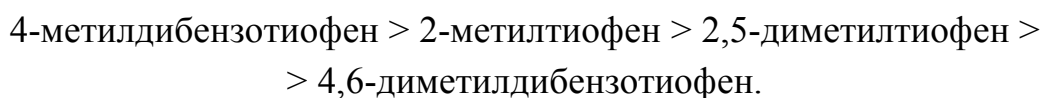
Установлено снижение эффективности ДДП после их хранения в течение двух месяцев и ухудшение воздействия исследуемых присадок на низкотемпературные свойства ДТ. Даны практические рекомендации, позволяющие своевременно выявлять причины увеличения дозировок ДДП при производстве ДТ.

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

### 4.1. Современные методы окислительного обессеривания

В диссертационной работе был проведен обзор современных методов окислительного обессеривания моторных топлив, которые позволят получать дизельное топливо с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами, удовлетворяющими современным требованиям. В результате были отобраны следующие методы:

**Окислительное обессеривание на гетерогенных катализаторах.** Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили гетерогенные системы, состоящие из разнообразных твердых носителей (соли, оксиды, активированный уголь, цеолиты) и пероксидных окислителей (пероксид водорода или алкилгидропероксиды). Так, в работе [28] изучено окисление пероксидом водорода на ванадиевом катализаторе модельных сернистых соединений: 2-метилтиофена, 2,5-диметилтиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена. На примере модельного дизельного топлива, приготовленного из гексадекана и указанных сернистых соединений, было установлено уменьшение окислительной активности сернистых соединений в следующей последовательности:



Избыток окислителя вызывает повышенное образование воды, что, в свою очередь, тормозит окислительное обессеривание. Авторы справедливо делают вывод о необходимости ограничения количества добавляемого в реакционную смесь пероксида водорода.

Трет-бутилгидропероксид использовался в качестве селективного окислителя различных сераорганических соединений (метилфенилсульфида, дифенилсульфида, 4-метилдибензотиофена, 2,5-диметилтиофена) на гетерогенных катализаторах CoAPO-5 (APO-алюминофосфат, Cu/Al = 0,15) и 15 % MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. Скорость окисления сернистого соединения растет с увеличением электронной плотности на атоме серы и существенно выше на кобальтовом, чем на молибденовом катализаторе.

При высоких степенях превращения сернистых соединений сульфоны являются единственными продуктами окисления, тогда как при низких также образуются небольшие количества сульфоксидов. По данным спектроскопии в УФ и видимой областях частицы, участвующие в окислительно-восстановительной реакции, контролируют также лимитирующую стадию всего процесса [29]. Из других твердых носителей, использованных для окисления тиофеновых соединений пероксидом водорода, можно отметить силикат титана (TS-1) [28]. На ход окисления тиофена при температуре 60 °С влияет наличие кристаллической структуры TS-1 и обработка носителя HCl. Оксиды марганца и кобальта, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также катализируют окисление воздухом сернистых соединений, присутствующих в дизельном топливе, при температурах 130–200 °С и атмосферном давлении [30]. При последующей экстракции продуктов окисления полярным растворителем содержание серы в дизельном топливе снижается до 40–60 ppm. Сравнение с данными по гидрообессериванию показывает, что наиболее активные сернистые соединения в этом процессе также проявляют высокую активность и в окислительном обессеривании.

Высокая степень удаления серы (98 %) была достигнута в мягких условиях действием пероксида водорода в присутствии полимолибдатов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31]. Контроль за приготовлением катализатора методами ИК, КР, РСА, <sup>31</sup>P и <sup>27</sup>Al ЯМР показал, что в процессе синтеза происходит разложение катализатора, на его поверхности образуются гепта- и октамолибдаты, а также фосфат-ионы [31]. Эффективным катализатором окислительного обессеривания дизельного топлива газолена является раствор 0,06 % Ag/TS-1, приготовленный методом



пропитки. В его присутствии при действии водного раствора пероксида водорода содержание серы в топливе снизилось с 136,5 до 18,8 мг/л после 4-часовой обработки [32].

Из титансодержащих катализаторов, активных в окислительном обессеривании дизельного топлива пероксидом водорода, можно также отметить предложенный китайскими авторами Ti/HMS, который проявляет высокую активность в окислении диметилбензотиофена [33]. Степень удаления дибензотиофена из модельной смеси с нормальным октаном составила 90 %, а содержание серы в дизельном топливе было снижено при 333 К с 226 до 23 ppm при мольном соотношении  $H_2O_2/S = 4:1$ .

Молибденсодержащие катализаторы являются одной из самых эффективных гетерогенных систем для окислительного обессеривания дизельного топлива. Ряд таких каталитических систем был предложен мексиканскими учеными [34], которые исследовали окислительное обессеривание действием пероксида водорода в присутствии  $Mo/\gamma-Al_2O_3$ . Активность катализатора в удалении серы зависит главным образом от присутствия гепта- и октамолибдатов на его поверхности и от добавления фосфатов. Использование такого катализатора при 333 К позволяет снизить содержание серы в топливе с 320 до 10 ppm. Одной из ключевых стадий предлагаемого авторами механизма окислительного обессеривания является образование гидропероксимолибдатных фрагментов на поверхности катализатора с последующим их взаимодействием с производными дибензотиофена и окислением последних до сульфонов [34].

Распространенным носителем для гетерогенного окислительного обессеривания является активированный уголь [14, 15]. Его применение позволяет удалить из газообразного топлива сероводород при температуре 150 °С окислением кислородом воздуха [35], а также осуществить окислительное обессеривание дизельного топлива действием пероксида водорода [36]. Чем выше адсорбционная способность активированного угля, тем выше его активность в окислении дибензотиофена, добавление муравьиной кислоты ускоряет окисление. Использование такой системы позволяет понизить содержание серы в дизельном топливе с 800 до

142 ppm. Дополнительная адсорбционная обработка топлива активированным углем понижает содержание в нем серы до 16 ppm.

Активированный уголь для окислительного обессеривания дизельного топлива пероксидом водорода был также использован в работе [37], где авторам удалось удалить 98 % серы с потерями, не превышающими 3,5 %. Эффективными в окислении дибензотиофенов и окислительном обессеривании кислородом воздуха дизельного топлива являются системы из ионов металла и альдегидов [38, 39]. Ацетаты кобальта(II), никеля(II) или марганца(II) в присутствии нормальных октаналя и гексаналя обеспечивают 99%-ную конверсию дибензотиофена в сульфон за 15 мин при температуре 40 °С. Сочетание окисления с адсорбцией на  $Al_2O_3$  или  $SiO_2$  и экстракцией полярным растворителем позволяет достичь удаления серы из топлива более 97 % [38]. Приготовленные из ацетатов кобальта и марганца нанесенные катализаторы  $Co/Al_2O_3$  и  $Mn/Al_2O_3$  в присутствии альдегидов обеспечивают достаточно высокую активность в окислении дибензотиофена (до 62 %) системой «кислород/альдегид» [39], в то же время никелевый катализатор  $Ni/Al_2O_3$ , также приготовленный из ацетата никеля, не проявил активности в этой реакции.

**Адсорбционные методы окислительного обессеривания.** Эффективность окислительного обессеривания углеводородного топлива существенно повышается, когда за процессом окисления следует адсорбция продуктов окисления на твердом адсорбенте. Так, гетерогенная система на основе модифицированного алюмосиликата была использована в качестве адсорбента для обессеривания и дезазотирования модельного топлива, составленного из тетрадекана и ксилолов и содержащего дибензотиофен, анилин, индол и карбазол. Адсорбция N- и S-содержащих соединений на поверхности адсорбента происходит с образованием комплексов с переносом заряда и подавляется присутствием в топливе ароматических углеводородов. Максимальная степень удаления азот- и серосодержащих соединений 62,5 % была достигнута сочетанием окисления с процессом адсорбции продуктов окисления на поверхности адсорбента. Использование силикагеля для адсорбции продуктов окисления прямогонной дизельной фракции и газойля ката-

литического и термического крекинга пероксидом водорода в присутствии смеси серной и уксусной кислот позволило снизить содержание серы в топливе с 482 до 50 ppm.

Адсорбционное обессеривание модельных дизельных топлив с содержанием органической серы 500 мг/г в виде тиофена, тетрагидротиофена и 4,6-диметилбензотиофена было осуществлено в статической системе и в проточном реакторе на цеолите, обработанном раствором гексафторогаллатом аммония и содержащем ионы галлия. По данным авторов этой работы, арены и олефины тормозят адсорбцию сернистых соединений, величина которой для тиофена меньше, чем для тетрагидротиофена и 4,6-диметилдibenзотиофена.

Окислительное обессеривание легкого газойля с содержанием серы 39 ppm в присутствии гетерогенного катализатора 16 %  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  было осуществлено действием трет-бутилгидропероксида. Окислительная активность сернистых соединений в топливе возрастает, когда соотношение O/S увеличивается до 15, при дальнейшем росте соотношения она слабо снижается. Для каждого индивидуального соединения – дибензотиофена, 4,6-диметилдibenзотиофена и  $\text{C}_3$ -дibenзотиофена – окисление представляет собой реакцию первого порядка с энергией активации  $\sim 32$  кДж/моль. Последующая адсорбционная обработка обессеренного окислением топлива снижает содержание серы до 5 ppm и ниже. Деазотирование с помощью этой методики позволяет уменьшить содержание азота в топливе с 13,5 до 0,8 ppm.

Сочетание пероксидного окисления сернистых соединений в моторном топливе в присутствии гетерогенных носителей с последующим адсорбционным удалением продуктов окисления описано также в ряде патентов [40]. В качестве гетерогенных катализаторов использовали твердые кислотные катализаторы и/или активированный уголь, катализаторы содержали оксид переходного металла. Кислотный катализатор выбирают из следующей группы соединений: сульфат циркония, сульфат алюминия, сульфатированный оксид олова, оксид железа, молибдат циркония и молибдат оксида олова [40]. Метод адсорбционного обессеривания на адсорбенте  $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  был использован для удаления серы из реак-

тивных топлив с исходным содержанием серы 736 и 380 ppm. Предварительное удаление из топлива следов 2,3,7-триметилбензотиофена улучшило адсорбционную способность адсорбента в 2,5 раза. Авторы работы достигли эффективной адсорбционной емкости адсорбента без создания дополнительного давления при элюировании растворителя через слой адсорбента в 10 мг S/г при размере его частиц 0,15–0,25 мм.

Эффективность окислительного обессеривания, представляющего собой сочетание каталитического окисления сернистых соединений молекулярным кислородом в присутствии гетерогенного катализатора и адсорбции на активированном угле в мягких условиях ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), была также продемонстрирована в работе [40]. Более активными, по данным авторов, являются бензотиофены с объемными алкильными заместителями: преимущество такой системы – отсутствие необходимости проводить окисление в двухфазной системе «вода – моторное топливо».

Для обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 1786 ppm при 373 К был использован алюмосиликатный адсорбент МСМ-41 с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (100, 50 и 30). Адсорбционная способность сернистых соединений уменьшается с возрастанием мольного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в адсорбенте, а эффективность удаления серы составляет 95 % на адсорбенте с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  на начальной стадии и дополнительно 75 % после совокупного объема истечения 17 мл элюента. Повышение температуры является негативным фактором, а присутствие ионов  $\text{Cu}^+$  положительно воздействует на процесс адсорбции вследствие образования  $\pi$ -комплексов между сернистыми соединениями и ионами меди. Пероксидное окисление модельных сернистых соединений – тиофена, 2-метилтиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена, окислительное обессеривание дизельного топлива были проведены действием трет-бутилгидропероксида в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  в статическом реакторе. Этот катализатор обладает высокой активностью, но постепенно дезактивируется из-за выщелачивания металла и адсорбции сульфонов. Аналогичная методика бы-

ла использована для обессеривания сырой нефти. Она основана на применении смеси алкилгидропероксида, кислоты и порошкообразного оксида железа. В ходе процесса образуется пероксокислота и гидроксильные радикалы, присутствие которых обусловлено наличием оксогидроксида железа, обладающего, по мнению авторов работы, особым сродством к углеводородной среде.

**Окислительное обессеривание в жидкой фазе.** Для жидкофазного окислительного обессеривания наиболее распространенным окислителем является пероксид водорода, который используется в сочетании с соединениями различных переходных металлов. Была применена двухфазная система с межфазным переносчиком, представляющим собой связанные с железом тетраамидомакроциклические лиганды Fe – TAML. Реакцию проводят в слабощелочной среде с использованием трет-бутанола в качестве растворителя для солюбилизации дибензотиофенов и продуктов их окисления. Метод позволяет удалить после дополнительной обработки силикагелем до 75 % серы из исходного топлива. В ходе процесса происходит окисление алкилбензо- и алкилдибензотиофенов системой Fe/TAML/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которая ускоряет адсорбцию сернистых соединений на силикагеле. Окислительная система из Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и уксусной кислоты также пригодна для обессеривания дизельного топлива в двухфазных условиях, при температуре 70 °С менее чем за один час общее содержание серы в модельном образце топлива, содержащем дибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен, снизилось с 1100 до 40 ppm. Для окислительного обессеривания легкого газойля с содержанием серы 1,35 %, вакуумного газойля с содержанием серы 2,17 % и модельных сернистых соединений – производных тиофена, бензотиофена и дибензотиофена была использована смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты, содержание серы снизилось до 0,01 % масс. Экстракционное удаление сернистых соединений диметилформамидом более эффективно для продуктов окисления, чем для исходных производных тиофена. Аналогичная окислительная система «пероксид водорода в присутствии 96%-ной муравьиной кислоты в стехиометрическом количестве по отношению к сернистым соединениям» была использована для очистки дистиллятов маловязких и средневязких масляных

фракций сернистой западно-сибирской нефти. После дополнительной очистки оксидата N-пирролидоном содержание серы в масляных фракциях снижалось в три раза.

Высокую активность в окислении сульфидов дизельной фракции нефти 30%-ным пероксидом водорода проявили пероксокомплексы молибдена, содержащиеся в координационной сфере в качестве лигандов по две молекулы сульфоксида. Максимальная глубина превращения сульфидов в сульфоксиды составляла 78 %, если в качестве источника металла использовался нафтенат молибдена. Недостатком этого метода является безвозвратная потеря катализатора в результате его частичного растворения в органической фазе. Близка по эффективности окисления сульфидов масляных фракций до сульфоксидов система из 30%-ного пероксида водорода и различных органических и минеральных кислот, из которых наиболее активна муравьиная кислота.

Для окисления дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена была использована смесь изомасляного альдегид/кислорода без металлического катализатора. Эффективность этой системы в сочетании с экстракцией полярным растворителем была продемонстрирована на примере окислительного обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 448 ppm. Этим способом в двухфазной системе содержание серы было снижено до 77 ppm, а при дальнейшем пропускании образца окисленного топлива через колонку с силикагелем содержание серы в нем было доведено до 31 ppm.

Для окислительного обессеривания дизельного топлива успешно использовали систему из пероксида водорода и кислого катализатора – муравьиной или уксусной кислоты с последующей экстракцией продуктов окисления ацетонитрилом. Проведение окисления при температуре 50 °С и атмосферном давлении обеспечивает удаление до 92 % находящейся в топливе серы. Простая экстракция топлива ацетонитрилом без предварительного окисления не позволяет удалить более 45 % серы, при этом также экстрагируется и часть ароматических углеводов. Скорость окисления дибензотиофена до сульфона растет с повышением температуры, при температуре 20 °С остается неокисленным до 70 % дибензо-

тиофена за 90 мин, тогда как при температуре 80 °С – только 6 %. Однако такую повышенную температуру авторы не рекомендуют, поскольку при этом окисляются многие полезные компоненты топлива. Муравьиная кислота оказывает больший эффект на процесс окисления, чем соляная и уксусная кислоты. Сочетание окисления и экстракции позволяет снизить содержание серы в дизельном топливе при температуре 50 °С и атмосферном давлении со 1044 до 100 ppm, степень удаления серы составляет 92 %. Авторы предлагают применять этот метод глубокого обессеривания как дополнение к гидроочистке для максимально полного удаления серы. Тот же подход был использован и при обессеривании вакуумного газойля, когда для окисления был взят пероксид водорода в смеси с уксусной кислотой, далее продукты окисления экстрагировали водным раствором ацетонитрила. При 50–100-кратном избытке пероксида водорода остаточное количество серы в газойле через 6 часов составляло 57 %, достигая минимального значения через 30 часов. Максимальная степень обессеривания (89 %) была достигнута при сочетании окисления с процессом экстракции водным 84%-ным раствором ацетонитрила. Сравнивая эффективность процессов гидроочистки и окислительного обессеривания, авторы отмечают преимущество последнего: значительно более мягкие условия и большую реакционную способность к окислению вакуумного газойля по сравнению с более легкими фракциями.

Высокой степени очистки дизельного топлива от сернистых соединений можно достичь в мягких условиях в эмульсионной системе «вода в масле», составленной из дизельной фракции, 30 % пероксида водорода и электрофильного катализатора  $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4 [H_2NaPW_{10}O_{36}]$ . С помощью этого метода в сочетании с экстракцией можно снизить содержание серы с 500 до 1 ppm в дизельном топливе, а в прямогонном газойле – с 312 до 1 ppm. В этом случае амфифильный компонент служит не только катализатором окисления, но и эмульгатором, стабилизирующим капли эмульсии.

Другой вариант двухфазной безводной системы из ацетонитрила и смеси октана и декана был использован для окисления бензотиофена до бензотиофенсульфона. Изучение равновесия в этой системе показало ее потенциальную при-

менимость для количественного окисления сернистых соединений и окислительного обессеривания различных видов моторных топлив. Сочетание окисления и последующей экстракции эффективно и на первой стадии очистки дизельного топлива при действии 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{W}_x/\text{ZrO}_2$ , содержащего 15 % вольфрама. Проведение первой стадии в статическом реакторе при 333 К и атмосферном давлении с последующей экстракцией полярным растворителем продуктов окисления позволяет снизить содержание серы в дизельном топливе с 320 до 90 ppm.

Интересна система существенного снижения содержания серы в топливе только экстракцией. Пятикратная экстракция модельного топлива с исходным содержанием серы 400 ppm смесью 70 % ДМФА и 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии комплекса  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$  переводит последний при взаимодействии с тиофеновыми производными (Tf) в комплекс  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Tf})^{2+}$ . При этом содержание серы в топливе снижается до 25 ppm.

Двухфазная система, состоящая из моторного топлива, смеси муравьиной кислоты,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и четвертичной аммониевой соли в качестве межфазного катализатора, была использована для обессеривания дизельного топлива. Авторы полагают, что, если количество межфазного катализатора превышает 0,0019 моль/л, четвертичная аммониевая соль может переносить полярный фрагмент окислителя  $[\text{HCOO}^-]$  в неполярную органическую фазу; в процессе переноса образуется комплекс  $[\text{HCOO-Q-x}]$ , который уменьшает полярность окислителя и кажущуюся энергию активации процесса. На основе кинетических данных был сделан вывод о псевдопервом порядке реакции.

## 4.2. Новейшие методы окислительного обессеривания

### Обессеривание ионными жидкостями.

Для обессеривания различных видов моторных топлив был предложен метод экстракции сернистых соединений ионными жидкостями (ИЖ). Особенно эффективны ионные жидкости, которые содержат ионы  $\text{Cu}(\text{I})$  и  $\text{Ag}(\text{I})$ , ввиду их значитель-



ной склонности к образованию  $\pi$ -комплексов с тиофеновыми производными. Для обессеривания модельного топлива использовали ионные жидкости, полученные взаимодействием 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида с безводным порошкообразным  $\text{CuCl}$ , содержащие в качестве анионов частицы  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  и  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$ , устойчивые к действию влаги и стабильные на воздухе. Эти системы показали высокую обессеривающую способность при очистке бензина. Например, после его экстракции ионной жидкостью  $\text{BMImCu}_2\text{Cl}_3$  степень удаления сернистых соединений достигала 23 %, тогда как с помощью ионной жидкости состава  $\text{BMImBF}_4$  эта же величина не превышала 11 %. Соединения с высокой комплексообразующей способностью, растворенные в бензине, тормозят экстракцию сернистых соединений ионными жидкостями и снижают степень удаления серы. Как правило, сами ионные жидкости без окислителя не позволяют достичь высокой степени удаления серы. Например, пероксвольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы  $[\text{WO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen} \text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen}]$ , где Phen – 1,10-фенантролин, иммобилизованные в ионные жидкости (1-метил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат, 1-н-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат и тетрафторборат), только экстрагируют дибензотиофен, но не активны в его окислении. Добавление 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ионную жидкость создает условия для каталитического окисления и экстракции, и степень удаления общей серы повышается до 99 %. В отсутствие ионной жидкости такие фенантролиновые комплексы не позволяют достичь степени удаления серы выше 50 %, что указывает на преимущества метода, сочетающего каталитическое окисление и экстракцию. Исследование экстракционной способности N-метил-N-метилимидазолий диметилфосфата  $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$  и N-бутил-N-метилимидазолий дибутилфосфата  $[\text{BMIM}][\text{DBP}]$  в широком диапазоне концентраций серы в дизельном топливе показало, что растворимость дибензотиофена и бензотиофена в водных растворах ионных жидкостей при температуре 25 °C меняется в следующем порядке:



При этом дибензотиофен растворяется лучше бензотиофена. Из испытанных ионных жидкостей наиболее подходит для обессеривания топлива [EMIM][DEP], которая обладает относительно высокой способностью к удалению серы, низкой растворимостью в топливе и мало влияет на другие его свойства. Интересным представляется использование для обессеривания бензинов ионных жидкостей, синтезированных из органических кислот (муравьиной, уксусной и бензойной) и азотистых оснований (анилина, пиперидина и диэтиламина). После трехкратной экстракции бензина каталитического крекинга указанными ионными жидкостями содержание серы в бензине было снижено с 240 до 30 ppm, а ароматических углеводородов – с 26 до 14 %. Ионные жидкости могут повторно использоваться для обессеривания после регенерации их из экстракта обработкой избытком низкокипящих парафинов. Высокая эффективность ионных жидкостей для обессеривания дизельного топлива была продемонстрирована на примере использования ИЖ, содержащих в качестве катиона 1-бутилметилимидазолий, а в качестве анионов – тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат. Предложенная технологическая схема, содержащая ступени экстракции и регенерации ионной жидкости, обеспечивает снижение содержания серы в дизельном топливе с 500 до 10 ppm.

### **Алкилирование.**

Эффективным методом обессеривания бензина является алкилирование низкомолекулярных тиофенов (3-метилтиофен) алкенами (2-метил-2-бутенол) в присутствии кислотных катализаторов: 12-фосфоровольфрамовой и 12-кремниевовольфрамовой кислот, нанесенных на силикагель, с последующей дистилляцией топливной фракции. Побочными процессами при таком методе являются крекинг и отравление катализатора, последнее связано с наличием в топливе небольших количеств азотсодержащих соединений и зауглероживанием катализатора.

### **Электрохимическое обессеривание.**

Глубокое обессеривание дизельного топлива может быть эффективно осуществлено при сочетании электрохимического каталитического окисления с экстракцией продуктов окисления.

Другой подход к обессериванию – использование электрохимического каталитического окисления на сложном аноде в проточном реакторе. Анод активировался оксидом церия, нанесенным на активированный уголь  $\text{CeO}_2/\text{C}$ , электролитом служил водный раствор нитрата церия, а медная пластина служила катодом в электрохимической реакции. Эффективными условиями обессеривания являются напряжение в ячейке 3,2 В, концентрация  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  0,08 моль/л, загрузка  $\text{CeO}_2$  5 % масс и объемная скорость истечения 300 мл/мин. В этих условиях содержание серы в топливе снижается с 310 до 50 ppm.

### **Плазменное обессеривание.**

Эффективным методом окислительного обессеривания является воздействие плазмы на органические соединения в жидкой фазе, особенно когда в плазму добавляется кислород. Преимуществом жидкофазного метода перед газофазным является то, что охлаждающая жидкость может обеспечить быстрое гашение первичных продуктов и подавить побочные процессы. Соотношение потока кислорода и мощности плазмы является главным фактором, воздействующим на процесс обессеривания при температуре 85 °С; при подходящих условиях степень обессеривания достигает 99 % по тиолам и 79 % – по тиофенам. Построенная кинетическая модель плазменного окислительного обессеривания показывает, что реакция плазмы в жидкой фазе является газообразной реакцией в особых условиях. В предложенном авторами работы механизме окислительного плазменного обессеривания ключевой стадией является электронный перенос на молекулу кислорода и образование тиольных и алкильных радикалов при электронном ударе по молекуле тиола, сульфида или тиофена.

### **Озонирование.**

Среди других методов окислительного воздействия на различные виды углеводородного сырья следует отметить обессеривание тяжелых фракций нефти озонированием и радиолизом. Этот метод позволяет не только разрушить конденсированные сернистые соединения и полиареновые структуры, но и получать на их основе высокоэффективные эмульгаторы. Предварительный озонлиз исход-

ного сырья может интенсифицировать процесс гидроочистки дизельных топлив. Сравнение результатов гидроочистки озонированной и неозонированной прямогонной дизельной фракции показывает эффективность предварительной обработки сырья озоном. Так, общее содержание серы в топливе после гидроочистки озонированной дизельной фракции в три раза меньше – 0,032 % масс, чем при гидроочистке неозонированной фракции – 0,099 % масс. Аналогичный результат был получен и для полициклических ароматических углеводородов, содержание которых в топливе после озонолиза и гидроочистки составляло 1,5 % против 2,2 % масс для прямогонной фракции. Предварительное озонирование бензиновой и дизельной фракций позволяет при последующей переработке на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, содержащем 70 % масс цеолита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ) и 30 % масс. оксида алюминия при температуре 320 – 460 °С получать топливо с октановым числом выше 90 и содержанием аренов 56–49 % и 61–52 % соответственно.

#### **Ультразвуковая обработка.**

Ультразвуковая обработка дизельной фракции в присутствии водного раствора пероксида водорода и четвертичной аммониевой соли в качестве межфазного катализатора снижает содержание серы в топливе до уровня менее 0,25 %. Побочного образования 2- и 3-бензотиофенсульфонов можно избежать, используя фторсодержащий межфазный катализатор. При ультразвуковой обработке дизельного топлива в присутствии водного раствора пероксида водорода образуется три слоя: окисленное дизельное топливо (верхний слой), остаток (нижний слой) и водный слой (средний). Остаток составляет менее 1 % от всего топлива и содержит около 2 % серы. При окислительном обессеривании степень извлечения серы не превышает 66 % за 2,5 часа, сочетание ультразвуковой обработки с окислительным обессериванием позволяет достигать степени удаления серы свыше 99 % за несколько минут с выходом очищенного топлива 87 %.

#### **Обессеривание в сверхкритической воде.**

Обессеривание дизельного топлива может также проводиться с использованием сверхкритической воды, которая при температурах выше 250 °С ведет себя

подобно органическим апротонным растворителям: ее плотность, диэлектрическая проницаемость и способность к образованию водородных связей существенно уменьшаются. Обессеривание сульфонов в сверхкритической воде при температуре 380 °С в течение одного часа в присутствии KF и CsF происходит практически с количественным превращением дифенилсульфона и дибензотиофенсульфона в 2-гидроксидифенил и фенол соответственно.

Представленный материал показывает, что окислительное обессеривание различных видов моторных топлив может служить как логичным дополнением к крупнотоннажному процессу гидроочистки, так и использоваться в качестве самостоятельного метода глубокой сероочистки. Принимая во внимание то, что для эффективного жидкофазного окислительного обессеривания требуются значительные количества пероксида водорода и органических растворителей для экстракции продуктов окисления, можно рассчитывать на использование этого метода лишь в масштабах, не превышающих объемы процесса гидроочистки.

### **4.3. Метод окислительного обессеривания жидкого углеводородного топлива, основанный на каталитическом окислении в присутствии молекулярного кислорода с последующей адсорбционной очисткой**

Так, соли железа Fe(III)нитрат и Fe(III)бромид использовались [41] как катализаторы окисления на модели реактивного топлива (MJF) и на реальном реактивном топливе (JP-8) при окислении молекулярным кислородом. Они эффективно превращали бензотиофены жидкого углеводородного топлива в сульфоны и/или сульфоксиды при комнатной температуре и атмосферном давлении. Топливо MJF является экспериментальной моделью (имитирование моноароматических соединений как в коммерческом реактивном топливе), а JP-8 – реальное реактивное топливо с S = 717 ppm. Экспериментальная часть состояла в том, что соли железа смешивали, затем измельчали в тонкодисперсный порошок и обозначали Fe-Fe. Далее Fe-Fe смешивали в течение пяти минут с активированным углем в соот-

ношении 1/2 или 1/3 и обозначали Fe-Fe/АСМВ – 1/2. При этом определенное количество  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{FeBr}_3$  смешивали и измельчали в тонкодисперсный порошок в ступке, а затем определенное количество активного угля (АСМВ) добавляли в смесь и таким же образом измельчали примерно пять минут. После смешивания и измельчения порошковая смесь катализаторов запечатывалась в бутылке для дальнейшего использования. Адсорбенты (АСМВ и АСС) сушили при температуре 110 °С в сушильном шкафу в течение двух часов перед использованием в экспериментальных процессах окисления и адсорбции. Аналогичным способом получали  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})/\text{АСС}(\text{Fe}/\text{АСС})$  и  $\text{FeBr}_3$ , но смесь сушили в вакуумной печи при температуре 60 °С в течение 18 часов. Адсорбенты АСМВ и АСС – это разновидности активированного угля с площадью поверхности 2202 и 899 м<sup>2</sup>/г соответственно. Наилучшие результаты показал адсорбент АСМВ активированный уголь с площадью поверхности 2202 м<sup>2</sup>/г.

Адсорбенты сушили в шкафу при температуре 110 °С в течение двух часов. Адсорбция сероорганических соединений после окисления топлива проводилась на активированном угле также при комнатной температуре и атмосферном давлении. Соли Fe(III) являются эффективными в преобразовании бензотиофеновых соединений, существующих в жидком углеводородном топливе, в сульфоны и/или сульфоксиды. Результаты показали, что молекулярный кислород участвует в окислении непосредственно. Так как активированный уголь имеет более высокую способность к адсорбции сульфонов и сульфоксидов, чем тиофеновых соединений, то можно утверждать, что двухступенчатая система Fe-Fe/АСМВ является более эффективной даже при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Окисление проводили [41] с катализатором в соотношении образец/катализатор 21:1(вес.) при температуре 25 °С в течение двух часов в присутствии O<sub>2</sub>. Адсорбцию проводили при соотношении образец/адсорбент 21:1(вес.) при температуре 25 °С в течение трех часов.

Исследователям удалось понизить содержание серы в топливе-модели (MJF) на 99,5 % и в реактивном топливе (JP-8) на 82,4 % соответственно.

#### **4.4. Разработка и обоснование метода окислительного обессеривания прямогонного дизельного топлива**

##### **Объекты исследований.**

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств и некоторых особенностей в технологии их переработки.

1. Нефть особенно ее высококипящие фракции и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между дизельным топливом и мазутом по кривой истинной температуры кипения, то есть 350–360 °С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В связи с этим перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой температуры нагрева сырья, возможно использовать практически единственный способ повышения относительной летучести компонентов – перегонку под вакуумом. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (т. е. с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум две стадии: атмосферная перегонка до мазута с отбором топливных фракций и перегонка под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть – многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и соответственной летучестью компонентов. Расчеты показывают, что значение коэффициента относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фракций нефти, а также

сужения температурного интервала кипения фракций. Этим обусловлены определенные ограничения как на четкость погоноразделения (особенно относительно высококипящих фракций), так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделения, например, индивидуально чистого углевода или сверхузких фракций нефти. Поэтому в нефтепереработке довольствуются получением следующих топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температуры:

- бензиновые – начало кипения при 140 – 180 °С;
- керосиновые – 180 – 240 °С;
- дизельные – 240 – 350 °С;
- вакуумный дистиллят – 350 – 400 °С, 400 – 450 °С и 450 – 500 °С;
- тяжелый остаток – гудрон >490 °С (>500 °С).

Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти >350 °С с получением в остатке мазута, используемого в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обуславливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания ректификационной колонны достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т. д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции ректификационной колонны необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания ректификационной колонны долж-



на быть на 2–5 % больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

Сырьем установки получения дизельного топлива является обессоленная, обезвоженная нефть.

Готовая продукция установки подготовки нефти – это:

- дизельное топливо зимнее;
- дизельное топливо арктическое.

Побочные продукты установки:

- нафта – смесь различных компонентов сырой нефти, которые выкипают в диапазоне между 15 и 180 °С;
- кубовый остаток (мазут).

#### **Дизельное топливо.**

Технологическая схема нефтеперерабатывающего завода определяется потребностью в нефтепродуктах того или иного ассортимента, качеством перерабатываемого сырья, состоянием разработки тех или иных технологических процессов. Решающим фактором является потребность в нефтепродуктах.

Следует отметить ужесточение требований к содержанию массовой доли серы и меркаптановой серы в топливе и ограничение срока пользования дизельным топливом класса ДТ-3. В соответствии с нормами Технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» [43] (утв. Постановлением Правительства РФ от 12.10.2005 № 609, с последующими изменениями и дополнениями) с 1 января 2013 года автомобильная техника, выпускаемая в обращение на территории Российской Федерации (изготовленная в Российской Федерации в условиях серийного производства и в единичных экземплярах или ввозимая на территорию Российской Федерации независимо от объема ввозимой партии и даты выпуска, которой является дата оформления паспорта транспортного средства) должна соответствовать требованиям экологического класса 5 (ЕВРО-5).

## 4.5. Теоретические основы процесса окисления

Основными классами сернистых соединений, содержащихся в дизельных фракциях, являются тиолы, диалкил- и циклоалкилсульфиды, алкиларилсульфиды, а также гетероароматические соединения – производные тиофена. Сернистые соединения, которые необходимо удалить из фракций дизельного топлива, чтобы снизить содержание серы в них с 300–500 ppm до требуемого уровня в 10–50 ppm, представлены в основном бензотиофеном, дибензотиофеном и их алкильными производными.

Окислительное обессеривание топлива позволит снизить содержание серы в исходном топливе. Осадки при окислении топлив образуются при участии серосодержащих соединений. Полученные в результате окисления полярные продукты удаляются методами адсорбции. Следует отметить, что с уменьшением концентрации серосодержащих соединений в топливных фракциях эффективность сорбции уменьшается [44].

Окисленные дизельные фракции характеризуются [45] улучшенными смазывающими и цетановыми свойствами вследствие образования в дистиллятных фракциях пероксидов, являющихся цетаноповышающими добавками, и кислородсодержащих соединений (вторичных продуктов окисления), обладающих повышенными смазывающими свойствами. Кроме того, окисленное дизельное топливо характеризуется лучшей приемистостью к присадкам.

Органические соединения серы являются природным компонентом сырой нефти. При термическом воздействии в процессе переработки нефти сера и ее соединения попадают в нефтепродукты в различных концентрациях.

Основные формы присутствия серосодержащих соединений в нефтепродуктах, следующие:

- сероводород  $H_2S$  – образуется при термическом разложении серосодержащих соединений;
- элементарная сера – продукт окисления сероводорода;
- меркаптаны R-SH;

- сульфиды или тиоэфиры R-S-R;
- дисульфиды и политиоэфиры R-S – S-R;
- тиофен C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S и его производные;
- тиофан или тетрагидротиофен C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S и его производные;
- бициклические и полициклические серосодержащие соединения;
- кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислоты – образуются в процессе очистки нефтяных дистиллятов;
- бензотиофены, различные тиофеновые соединения, такие как 2-метилбензотиофен, 5-метилбензотиофен, дибензотиофен, 1-диоксобензотиофен, 1-диоксо-2-метилбензотиофен, 1-диоксо-5-метилбензотиофен.

Присутствие этих соединений нежелательно, так как они придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу при сгорании. Соединения серы отравляют дорогостоящие катализаторы переработки нефти и, выделяя в атмосферу оксиды серы при сгорании, создают экологические проблемы.

#### **4.6. Разработка и обоснование метода окислительного обессеривания дизельного топлива**

Содержание серы в исследуемом прямогонном дизельном топливе не превышает 350 мг/кг, что соответствует третьему экологическому классу (К3), дизельное топливо ДТ-3 по ГОСТ Р 54283–2010 (дизельное топливо для автомобильных дизельных двигателей класса 3 в соответствии с приложением 2 технического регламента) [42] и по ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное. Технические условия» [46]. Для улучшения качества топлива до классов К4 и К5 по требованиям Технического регламента необходимо снизить содержание серы до 50 и 10 мг/кг соответственно.

Чтобы довести содержание серы в ДТ до требований технического регламента, для начала выделим в нём и проанализируем серосодержащие соединения.

Это позволит оптимизировать дальнейшие действия и подобрать правильную стратегию.

Для выделения и анализа серосодержащих соединений была проведена экстракция дизельной фракции серной кислотой, затем – реэкстракция разбавленного сернокислотного экстракта диэтиловым эфиром.

Экстрагированием называется процесс полного или частичного разделения смеси веществ, обладающих неодинаковой растворимостью в том или ином растворителе. Разделяемую смесь обрабатывают растворителем для извлечения из нее более легко растворимого вещества.

При экстракции жидких смесей используемый растворитель – экстрагент должен не полностью смешиваться с разделяемой смесью и образовывать отдельную фазу, отличающуюся по плотности от начальной смеси.

Процесс экстрагирования основан на свойстве веществ, обладающих разными концентрациями, при соприкосновении взаимно диффундировать друг в друга.

Образцы исследованы методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 6890, снабженного детектором селективных масс Agilent 5973 (70eV). Для разделения применяли капиллярную колонку HP-5MS (30 м×0,25 мм) с 5 % ПФМЭ Siloxane. Анализ проводили в режиме программированного изменения температуры от 50 до 100 °С со скоростью 2 °С/мин, от 100 до 300 °С – со скоростью 3 °С /мин.

Образцы жидких продуктов записывались с использованием BIORAD FTS 185 в интервале 4000–700 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для обработки спектров использовалась стандартная программа BIORAD Win-IR (3.01).

Хроматограф Agilent 6890, снабженный детектором селективных масс Agilent 5973 (70eV), представлен на рисунке 27.

Анализ ГХ/МС эфирного экстракта показал присутствие меркаптана (замещенного ароматического тиола), что представлено на рисунке 28.

Анализ ГХ/МС дизельного топлива позволил обнаружить замещенные тиофены (рисунке 29).



Рисунок 27 – Хроматограф Agilent 6890,  
снабженный детектором селективных масс Agilent 5973 (70eV)

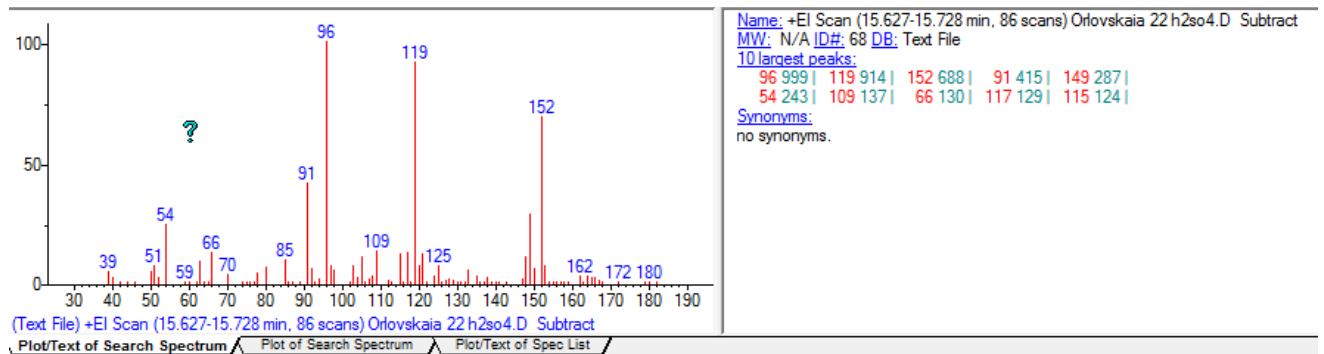


Рисунок 28 – Хроматограмма экстракта прямогонного дизельного топлива  
Ванкорского месторождения

Для повышения качества ДТ с содержанием серы, соответствующим требованиям технического регламента, можно провести его окисление, при котором меркаптаны превращаются в химически менее активные дисульфиды.

А остальные серосодержащие соединения при окислении участвуют в образовании осадков, удаляются из топлива, что уменьшает содержание общей серы в нём.

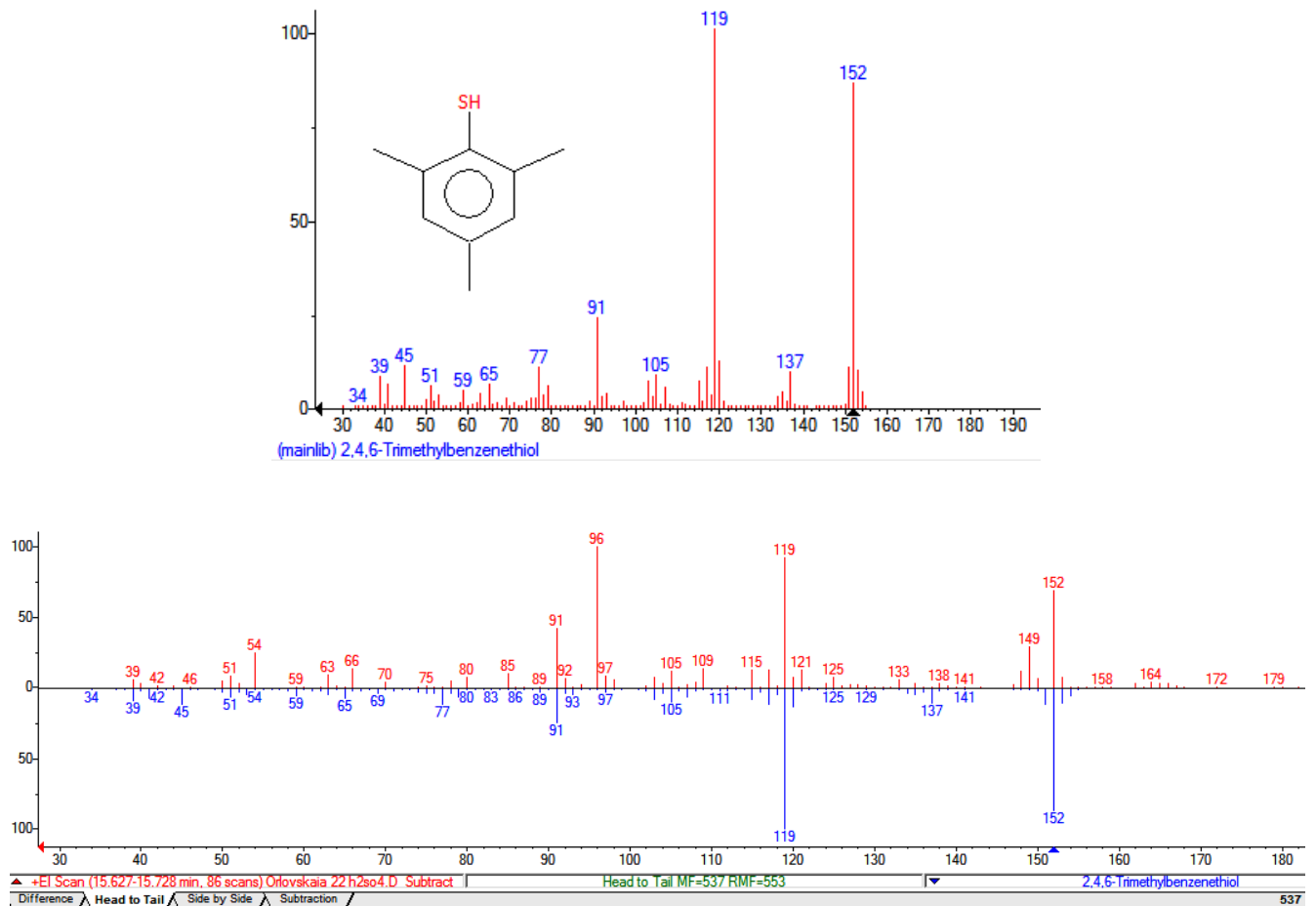


Рисунок 29 – Хроматограмма экстракта дизельного топлива Ванкорского месторождения

В процессе барботирования воздуха при повышенной температуре происходит также частичное окисление углеводородов топлива. Окисление углеводородов представляет собой сложный цепной процесс, протекающий по свободнорадикальному механизму [47].

Начальной и наиболее изученной стадией является образование гидроперекиси – первичного малостабильного продукта окисления. В процессе дальнейшего окисления гидроперекиси превращаются в молекулярные кислородсодержащие вещества – спирты, кетоны и др. Эти продукты окисления более реакционноспособны, чем исходный углеводород, и подвергаются дальнейшему окислению с большей скоростью [48]. Последовательность окислительного превращения углеводородов представлена на рисунке 30.

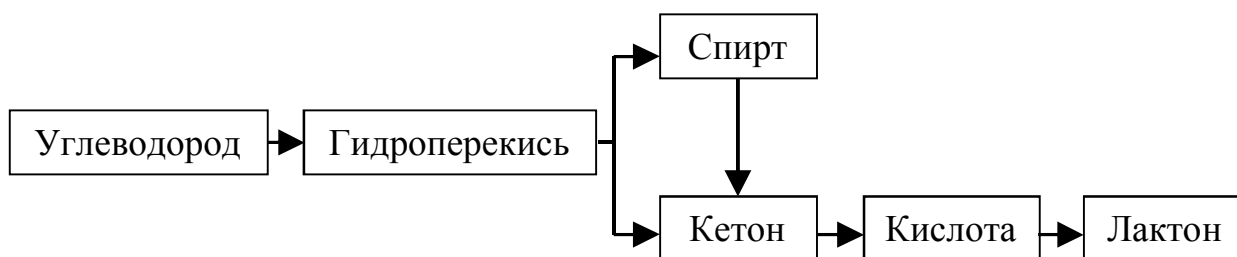


Рисунок 30 – Последовательность окисления углеводородов

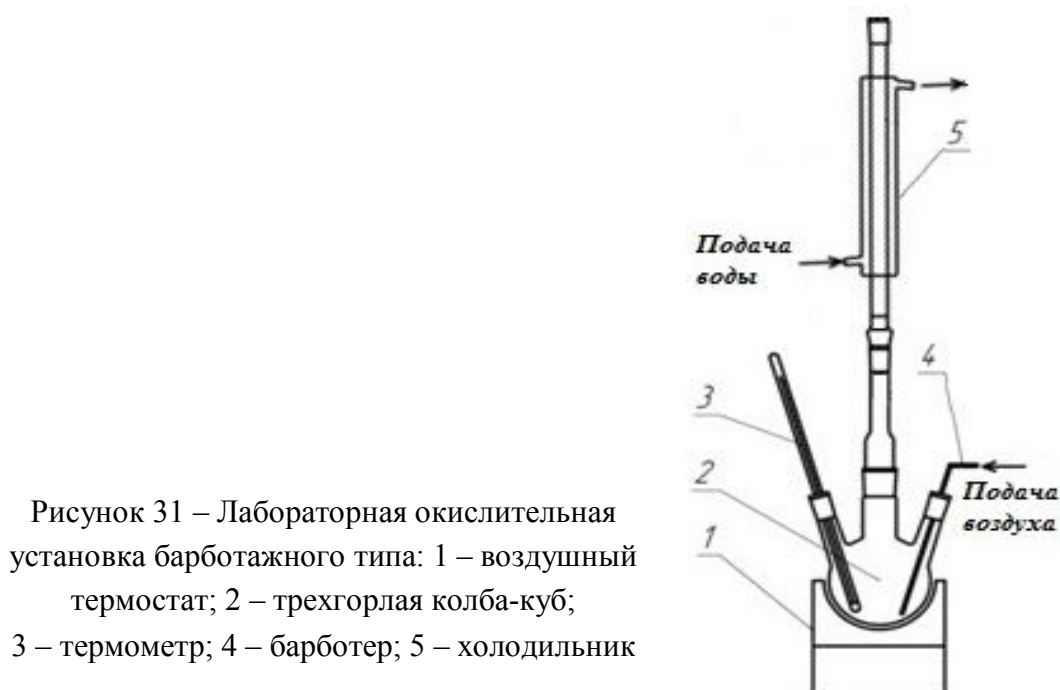


Рисунок 31 – Лабораторная окислительная установка барботажного типа: 1 – воздушный термостат; 2 – трехгорлая колба-куб; 3 – термометр; 4 – барботер; 5 – холодильник

Исходя из сказанного наиболее эффективными условиями для прямогонного ДТ являются окисление при повышенной температуре и последующая адсорбция на твёрдом сорбенте.

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). Лабораторная установка барботажного типа представлена на рисунке 31.

Структурная схема метода представлена на рисунке 32.

В процессе окисления большая часть серосодержащих соединений переходит в сульфоны и/или сульфоксиды и другие полярные соединения, что позволяет их успешно извлекать методами адсорбции.

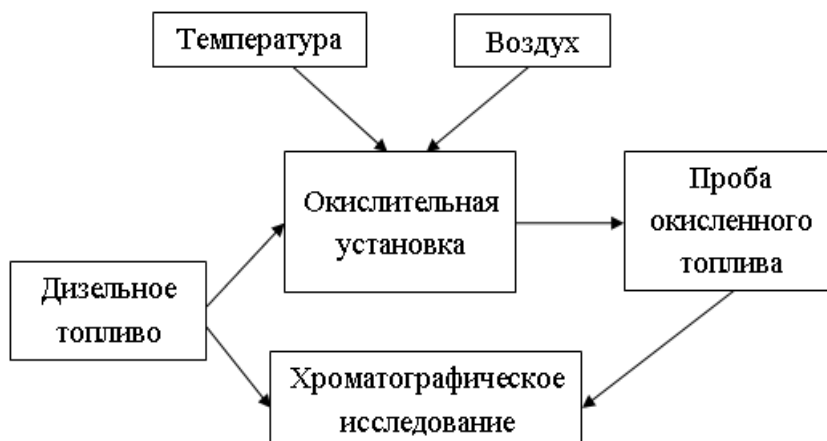


Рисунок 32 – Структурная схема метода

Согласно литературным данным [48], окисление сернистых соединений приводит к образованию сульфоксидов, дальнейшее окисление до сульфонов идет со значительно меньшими скоростями. Ряд устойчивости серосодержащих соединений в процессе окислительного обессеривания выглядит следующим образом: дибензотиофены > бензотиофены > сульфиды. Устойчивость ароматических соединений в условиях окисления, напротив, падает с ростом числа ароматических колец в молекуле: моноарены > биарены > триарены.

Глубина удаления серосодержащих соединений путем адсорбции объясняется различной природой поверхностных активных центров используемых сорбентов, а также величиной их удельной поверхности.

Адсорбция проводилась на активном древесном угле ГОСТ 6217–74 [51] марки БАУ-А, отношение массы образца к массе сорбента 4:1 в течение семи дней. Активный уголь марки БАУ-А имеет широкий диапазон пор, сильно развитую общую пористость. Величина удельной поглощающей поверхности 700–800 м<sup>2</sup> на 1 г угля. Следовательно, он обладает большой величиной удельной поверхности и активностью по отношению к полярным компонентам. Поэтому во всех исследованиях для удаления окисленных сернистых соединений применяли активный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217–74 [49].

Общая сера определялась методом ASTM D4294. Это стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах путем энергодисперсионной рентге-



нофлуоресцентной спектрометрии [50] и один из наиболее детально разработанных. Предназначен для анализа углеводородов, таких как дизельное топливо, нефть, керосин, кубовые остатки, базовое масло, гидравлическое масло, реактивное топливо, сырая нефть и другие продукты, например метанолсодержащие топлива М-85 и М-100. Диапазон определяемых содержаний от 100 мг/кг до 5 % масс.

В стандарте ASTM D4294 [50] подробно описаны сущность спектральных и матричных мешающих влияний и меры их преодоления. Спектральные влияния могут оказывать вода, алкилаты свинца, кремний, фосфор, кальций, калий и галиды, присутствующие в десятикратных концентрациях по отношению к сере или в сотых концентрациях.

Для компенсации влияний обоих типов рекомендуется готовить калибровочные смеси на растворителе, близком по матричному составу к анализируемым пробам. Рентгено-флуоресцентный анализатор серы SLFA 2100 представлен на рисунке 33.



Рисунок 33 – Рентгено-флуоресцентный анализатор серы SLFA 2100

Результаты исследований дизельного топлива приведены в таблице 21.

Адсорбция на активированном угле позволила снизить содержание серы в исходном дизельном топливе приблизительно на 35 %, а окислительное обесесе-

ривание топлива с последующей адсорбцией снизило содержание серы приблизительно на 55 %.

Межлабораторные исследования сходимости показали, что область применения метода составляет от 17 мг серы на кг продукта до 4,6 % масс. Объединенный предел количественной оценки (PLOQ) содержания серы составляет 16,0 мг/кг, однако поскольку используемая в данном методе аппаратура может иметь различную чувствительность, то его применимость при концентрациях серы ниже примерно 20 мг/кг должна устанавливаться на индивидуальной основе. Результат предела выявления составляет утроенное значение воспроизводимого стандартного отклонения, а оценка предела количественного содержания должна быть принята равной десяти воспроизводимым стандартным отклонениям.

Таблица 21 – Содержание общей серы в дизельном топливе

Образец	Содержание серы, мг/кг	Удаление серы, %
Дизельное топливо	≈215	–
Дизельное топливо + адсорбция	≈140	≈35
Дизельное топливо + окисление с дальнейшей адсорбцией	≈98	≈55

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

#### **4.7. Окисление прямогонного дизельного топлива в присутствии катализаторов окисления с последующей адсорбцией.**

##### **Сравнительные данные и выводы**

Окисление проводилось кислородом воздуха в окислительной установке барботажного типа в присутствии смеси катализаторов окисления в соотношении

топливо/катализатор 21:1 (вес.) при температуре 150 °С в течение пяти часов, использовалось 100 мл ДТ, расход воздуха 10 л/ч.

При этом использовали в качестве смеси катализаторов окисления определенное количество  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O}) + \text{FeCl}_3$  + активированный уголь в весовом соотношении 1/1, 1/2 и 1/3 соответственно. Смесь солей железа смешивали и измельчали в тонкодисперсный порошок в ступке, а затем определенное количество активного угля ГОСТ 6217–74 [49] марки БАУ-А добавляли в смесь и таким же образом измельчали примерно пять минут.

Следует отметить, что реакционная способность дибензотиофенов значительно меньше, чем у бензотиофенов [41]. Результаты показывают, что молекулярный кислород непосредственно участвует в реакции окисления соединений серы и ускоряет процесс превращения сернистых соединений в сульфоны и/или сульфоксиды. Это приводит к значительному снижению концентрации серы в обработанном топливе. Затем уже соединения сульфонов и/или сульфоксидов легко адсорбируются активированным углем.

Исследование продемонстрировало новый окислительный метод серочистки для реактивного топлива. Этот метод сочетает в себе реакции окисления соединений серы в присутствии молекулярного кислорода и солей железа(III) при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также адсорбционную серочистку обработанного окислением топлива на активированном угле.

Соли Fe(III) являются эффективными в преобразовании бензотиофеновых соединений, имеющих в жидком углеводородном топливе, в сульфоны и/или сульфоксиды в присутствии молекулярного кислорода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты показали, что молекулярный кислород участвует в реакции окисления непосредственно.

Каталитическое окисление соединений серы, присутствующих в жидком углеводородном топливе, с образованием соответствующих сульфонов и/или сульфоксидов значительно улучшает адсорбционную очистку соединений серы на активированном угле, так как он имеет более высокое сродство к адсорбции

сульфонов и сульфоксидов, чем тиофеновых соединений в связи с большей полярностью первых, чем вторых.

В данном случае Fe-Fe означает смесь катализаторов окисления, в качестве которых использовалась смесь солей Fe(III) и активированного угля марки БАУ-А.

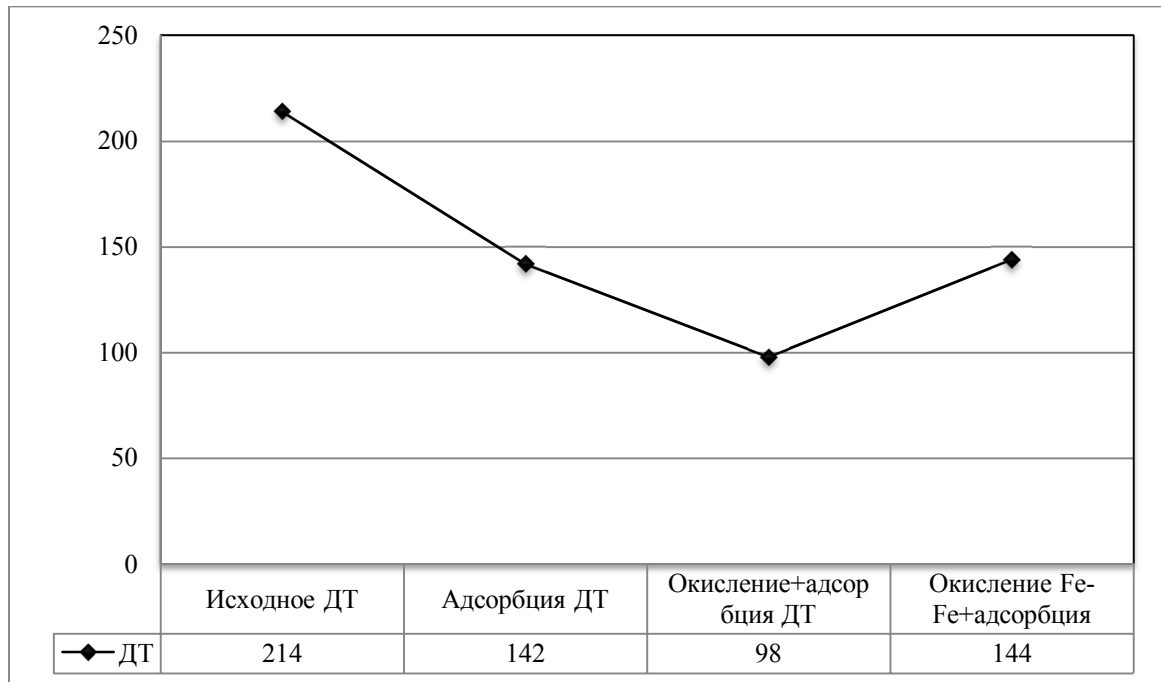


Рисунок 34 – Сравнение содержания серы в ДТ при различных испытаниях

Прямогонное топливо кроме производных бензо- и дибензотиофена могут содержать также меркаптаны и сульфиды. Окисление проводилось как каталитическое [41], т. е. уже для гидроочищенных топлив. В данной работе реакция окисления проводилась в присутствии смеси катализаторов для прямогонного топлива с исходным содержанием серы около 215 мг/кг (рисунок 34).

Исследованы экологические свойства дизельных топлив, определяющие их отнесение к экологическому классу. Известно, что окисление способствует улучшению эксплуатационных свойств обессеренного ДТ, а также приемистости к присадкам. У окисленного дизельного топлива повышается цетановое число за счет образования гидропероксидных соединений, которые выступают естественными промоторами воспламенения. Улучшаются противознозные свойства за

счет образования кислородсодержащих соединений, которые обладают повышенными противоизносными свойствами.

#### **4.8. Результаты исследования окислительного обессеривания прямогонного дизельного топлива**

Объектом исследования межмолекулярных взаимодействий являлось прямогонное дизельное топливо с содержанием общей серы не более 250 мг/кг. В связи с удаленностью объекта цеха выработки дизельного топлива Ванкорского месторождения предложено снижение содержания серы альтернативным методом, включающим окислительную десульфуризацию, адсорбцию на твердом сорбенте/пропускание через молекулярные сита, содержащие металлы. Окислительную десульфуризацию можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса. В этом процессе тиофеновые соединения эффективно превращаются в сульфоны и/или сульфоксиды, которые можно впоследствии легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. При этом значительной экономии можно добиться путем применения дешевых окислителей, таких как кислород воздуха, синглетный кислород, пероксид водорода.

Окислительное обессеривание топлива позволит снизить содержание серы в исходном топливе, так как осадки при окислении топлив образуются при участии серосодержащих соединений. В процессе окисления большая часть серосодержащих соединений переходит в сульфоны и/или сульфоксиды и другие полярные соединения, что позволяет их успешно извлекать методами адсорбции. Полученные в результате окисления полярные продукты будут удалены методами адсорбции.

Для выделения и анализа серосодержащих соединений была проведена экстракция дизельной фракции серной кислотой, затем – реэкстракция разбавленного сернокислотного экстракта диэтиловым эфиром. Образцы исследованы методом

хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 6890, снабженного детектором селективных масс Agilent 5973 (70eV). Анализ эфирного экстракта показал присутствие меркаптана (замещенного ароматического тиола), замещенных тиофенов. Окисление 2,4,6-триметилбензотиола, обнаруженного в ДТ, приведет к образованию химически менее активного дисульфида, что повысит качество топлива.

Остальные серосодержащие соединения при окислении участвуют в образовании осадков, удаляются из топлива, что уменьшает содержание общей серы в нём.

Исходя из вышесказанного наиболее рациональными условиями для данного ДТ являются окисление при повышенной температуре и последующая адсорбция на твёрдом сорбенте.

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.

Выдвинута гипотеза 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 35). По результатам установлено, что количество легкоокисляемых (кислородсодержащих и серосодержащих) соединений в топливе с окислением и адсорбцией увеличивается, а содержание серы уменьшается, но при использовании смеси катализаторов окисления, таких как соли железа. В условиях, 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 из-за состава соединений, не вступающих в реакцию со щелочью NaOH.

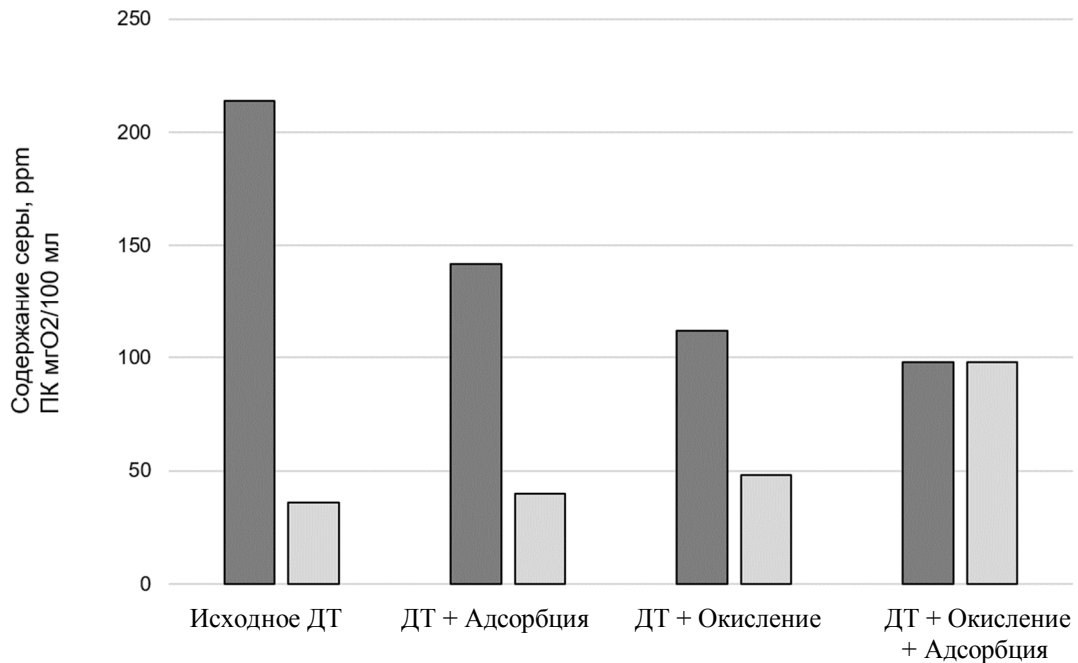


Рисунок 35 – Результаты оценки поглощения кислорода в сравнении с содержанием серы в дизельном топливе

В результате исследования свойств печного топлива были разработаны в лабораторных условиях альтернативные способы окислительного обессеривания.

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

Предложен альтернативный вариант известной технологии фильтрации на молекулярных ситах, отличающийся первоначальным окислением дизельного топлива и последующей его фильтрацией через молекулярные сита, содержащие пористые алюмокремниевые соединения.

На исходные молекулярные сита по технологии (ООО «ГорМаш. Технологии нефтепереработки»<sup>1</sup>) наносятся различные металлы. В зависимости от того, какой это металл и в каком количестве нанесен, молекулярные сита становятся способны прикреплять к себе определенные виды углеводородов, содержащих серу. Такая технология хорошо работает при удалении серы из светлых нефтепродуктов, и в результате можно получить дизельное топливо с содержанием серы не более 10 мг/кг, что соответствует всем требованиям нормативных документов. Промышленные фильтры из молекулярных сит с нанесенными металлами по своим характеристикам делятся на «грубые» и «тонкие» фильтры. Грубые фильтры обладают большой сероёмкостью, т. е. способны задержать большое количество сернистых углеводородов, прежде чем будут подвергнуты регенерации. Однако они не способны обеспечить очистку от серы до требуемых значений. Тонкие фильтры понижают содержание серы до 10 мг/кг и ниже, но обладают относительно невысокой сероёмкостью.

#### **Вывод по четвертой главе.**

Установлено снижение содержания серы в прямогонной дизельной фракции путем адсорбции на активированном угле на 35 %, окислительного обессеривания при повышенной температуре с последующей адсорбцией на 55 %, выяснен механизм эффективного удаления серосодержащих соединений.

#### **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.

---

<sup>1</sup> <http://www.oil-solutions.ru/tekhnologiya>



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 *n*-парафинов в области  $C_{18} - C_{22}$ . Ухудшение приемистости дизельного топлива 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, с. 9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иовлева, Е.Л. Получение низкозастывающих дизельных топлив на примере талаканской нефти: автореферат дис. ... канд. техн. наук / Е.Л. Иовлева. – Якутск. – 2016. – С. 14–18.
2. Гуреев, А.А. Топлива для дизелей. Свойства и применение / А.А. Гуреев, В.С. Азев, Г.М. Камфер. – М.: Химия. – 1993. – 330 с.
3. Лыткин, А.С. Повышение качества дизельных топлив пожарных и аварийно-спасательных автомобилей в чрезвычайных ситуациях для условий Крайнего Севера: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.02 / Лыткин Александр Сергеевич. – СПб., 2004. – 164 с.
4. Пучков, Н.Г. Дизельные топлива / Н.Г. Пучков. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1953. – 194 с.
5. Барамзин, С.В. Как предотвратить потери нефтепродуктов / С.В. Барамзин. – М., 1976. – 80 с.
6. Веретенникова, Т.Н. Влияние сераорганических соединений на низкотемпературные свойства дизельных топлив и их восприимчивость к присадкам / Т.Н. Веретенникова, В.Г. Николаева, Б.А. Энглин // Моторные, реактивные топлива: сб. науч. тр. Всесоюзного НИИ по переработке нефти. – 1977. – № 20. – С. 134–139.
7. Чертков, Я.Б. Сернистые и кислородные соединения дистиллятов / Я.Б. Чертков, В.Г. Спиркин. – М.: Химия, 1971. – 312 с.
8. Веретенникова, Т.Н. Исследование и улучшение низкотемпературных свойств дизельных и печных топлив с использованием депрессорных присадок: дис. .... канд. техн. наук: 05.17.0 / Веретенникова Татьяна Николаевна. – М., 1980. – 252 с.
9. Краснянская, Г.Г. Действие депрессорной присадки ВЭС-238 на дизельные топлива различного углеводородного состава / Г.Г. Краснянская, В.А. Крюнина, С.Л. Любимова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 9. – С. 12–20.

10. Лысенко, Л.З. Сборник научных трудов МИНХ и ГП / Л.З. Лысенко. – М.: МИНХ и ГП, 1979. – № 148. – С. 37–40.
11. Лебедев, С.Р. О депрессорных присадках к дизельному топливу / С.Р. Лебедев, Р.М. Березин, Я.Б. Чертков // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – № 10. – С. 52–60.
12. Гуреев, А.А. Многофункциональный характер действия депрессорных присадок в дизельных топливах / А.А. Гуреев, С.Р. Лебедев, Н.Г. Герасимова // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – № 6. – С. 28–29.
13. Абдрахманов, Н.Х. Разработка гидродинамического кавитационного аппарата для смешения систем «жидкость – жидкость»: дис. ... канд. техн. наук.: 05.04.09/ Абдрахманов Наиль Хадигович. – Уфа, 2000. – 103 с.
14. Данные информационно-аналитического центра «Кортес». URL: <http://www.kortes.com/> (дата обращения: 15.08.2016).
15. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Ч. 1 / Т.П. Кисилева и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – С. 3–8.
16. Кемалов, А.Ф. Использование вторичных продуктов нефтехимии для подготовки летних дизельных топлив к применению при отрицательных температурах / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Д.З. Валиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 641–642.
17. Хавкин, В.А. О способах производства низкозастывающих дизельных топлив / В.А. Хавкин, О.А. Дружинин, Л.А. Гуляева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 6. – С. 13–16.
18. Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками / Ю.М. Касюк и др. // Технология нефти и газа. – 2009. – № 3. – С. 3–8.
19. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р.Р. Гайнуллин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 10. – С. 257–265.
20. ГОСТ 32511–2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2013. – С. 6–11.

21. 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. – № 3. – С. 170–177.
22. Кинзуль, А.П. Совершенствование технологии производства низкозастывающих дизельных топлив / А.П. Кинзуль, С.В. Хандархаев, Н.О. Писаренко и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 8. – С. 7–11.
23. Данилов, А.М. Развитие работ в области присадок к топливам в России / А.М. Данилов, А.М. Безгина, Н.Г. Окнина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 6. – С. 31–33.
24. СТО 11605031-041–2010. Дизельное топливо с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. – М.: ОАО «ВНИИ НП», 2010.
25. Кинзуль, А.П. Совершенствование технологии производства низкозастывающих дизельных топлив / А.П. Кинзуль, С.В. Хандархаев, Н.О. Писаренко и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 8. – С. 7–11.
26. Башкатова, С.Т. Межмолекулярные взаимодействия в топливной дисперсной системе и их вклад в механизм действия присадок в дизельных топливах / С.Т. Башкатова, В.А. Винокуров, И.Н. Гришина, Ю.Б. Егоркина // Журнал РАН. Нефтехимия. – 2011. – № 5. – С. 369–375.
27. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
28. Caero L.C., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F. // Catal. Today–2005. – С. 564–569.
29. Chica A., Gatti G., Moden B., Marchese L., Iglesia E. // Chemistry. A European Journal. – 2005. – № 7. – С. 1960–1967.
30. Sampanthar J.T., Huang Xiao, Jian Dou, Teo Yin Nah, Xu Rong, Wong Pui Kwan. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2006.–№ 1–2. – С. 85–93.
31. Garsia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Murrieta F., Navarrete J., Jimenez-Cruz F. // Appl. Catal. A: General. –2006. – № 1. –С. 15–20.

32. Lingyan Kong, Gang Li, Xiangsheng Wang, Bo Wu // *Energy and Fuels*. – 2006. – № 3. – С. 896–902.
33. Yun Wang, Gang Li, Xiangsheng Wang, ChangziJin // *Ibid.* – 2007. – № 3. – С. 1415–1419.
34. Garsia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Garsia P., Murieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F. // *Appl. Catal. A: General*. – 2008. – С. 366–373.
35. Xianxian Wu, Shwartz V., Overbury S.H., Armstrong T.R. // *Energy and Fuels*. – 2005. – № 5. – С. 1774–1782.
36. Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongman Zhu // *Ibid.* – 2005. – № 2. – С. 447–452.
37. Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongman Zhu // *Carbon*. – 2005. – № 11. – С. 2285–2294.
38. Murata S., Murata K., Kiden K., Nomura M. // *Energy and Fuels*. – 2004. – № 1. – С. 116–121.
39. Dumont V., Oliviero L., Mauge F., Houalla M. // *Catal. Today*. – 2008. – № 1. – С. 195–198.
40. Анисимов, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Анисимов, А.В. Тараканова // *Российский химический журнал. ЖРХО им. Д.И. Менделеева*. – 2008. – № 4. – С. 32–40.
41. Ma X., Zhou A., Song C. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption // *Catal. Today*. – 2007. – № 1–4. – С. 276–284.
42. ГОСТ Р 54283–2010. Топливо моторное. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. – С. 1–5.
43. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденный Постановлением правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118.
44. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука. – 1984. – С. 9.

45. Томин, В.П. Поведение дизельных топлив с ультранизким содержанием серы в условиях нативного и инициированного окисления / В.П. Томин, Л.С. Хомина, О.В. Старикова, И.И. Апрелькова, В.А. Микишев // Мир нефтепродуктов. – 2011. – № 9. – С. 11–26.

46. ГОСТ Р 52368–2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2006. – С. 1–18.

47. Веретенникова, Т.Н. Исследование и улучшение низкотемпературных свойств дизельных и печных топлив с использованием депрессорных присадок: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.0 / Веретенникова Татьяна Николаевна. – М., 1980. – 252 с.

48. Шупранов, Д.А. Методы контроля качества и повышение термоокислительной стабильности углеводородных топлив: дис. ... канд. техн. наук: 15.03.13 / Шупранов Дмитрий Александрович. – Красноярск, 2011. – 21 с.

49. Большаков, Г.Ф. Влияние сераорганических соединений на окисляемость нефтяных углеводородов. Исследование влияния сераорганических соединений на окисление н-гексадекана в присутствии меди / Г.Ф. Большаков, Е.А. Глебовская, З.Г. Каплан // Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1968. – С. 460–470.

50. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2003. – 8 с.

51. ASTM D 4294–10. Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектрометрии. URL: <http://www.petroleum-tests.com/> (дата обращения 04.04.2013).

52. Костенко, А.В. Виртуальный анализатор сырьевых потоков / А.В. Костенко, А.А. Мусаев, А.В. Тураносов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – М., 2006. – № 1. – С. 1–13.

53. Медведев, А.В. Основы теории адаптивных систем: монография / А.В. Медведев; Сибирский государственный аэрокосмический университет. – Красноярск, 2015. – 526 с.

54. Эйкхофф, П. Основы идентификации систем управления / П. Эйкхофф; перевод с англ. В.А. Лотоцкого, А.С. Манделя. – М.: Изд-во «Мир», 1975. – 7 с.

55. Надарая, Э.А. Непараметрическое оценивание плотности вероятностей и кривой регрессии / Э.А. Надарая. – Тбилиси: Изд-во Тбилисского ун-та, 1983. – 194 с.

56. Кисилева, Т.П. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Ч. 1 / Т.П. Кисилева, Р.Р. Алиев, О.М. Посохова, М.И. Целютина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – С. 3–8.

57. Нехамкина, Л.Г. Метрологическое обеспечение качества нефтепродуктов / Л.Г. Нехамкина, И.В. Терешина, В.И. Борисова, О.И. Фальковская // Методы оценки соответствия. Контроль качества нефтепродуктов. – 2011. – № 6. – С. 5–9.

58. Васильев, Г.Г. Эффективность депрессорно-диспергирующих присадок в составе экологически чистого дизельного топлива / Г.Г. Васильев, И.Г. Накипова, М.М. Лобашова // Современные дизельные топлива: сб. докладов семинара. – Пермь: ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», 2008. – С. 36–47.

59. Гаврилов, Н.В. Способ получения топлива дизельного зимнего: Патент РФ №2455342 / Н.В. Гаврилов, М.М. Лобашова, В.В. Гришин // М.: Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2012.

60. Лобашова, М.М. Применение депрессорно-диспергирующих присадок при производстве современных дизельных топлив / М.М. Лобашова, Г.Г. Васильев // Новые горючие и смазочные материалы с присадками: сб. докладов. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2012. – С. 123–133.

61. Гаврилов, Н.В. Изучение эффективности действия различных типов присадок поглотителей сероводорода к топочному мазуту / Н.В. Гаврилов, М.М. Лобашова // Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов: сб. трудов I Международного форума. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. – С. 373–381.

62. Васильев, Г.Г. Применение депрессорно-диспергирующих присадок при производстве современных дизельных топлив / Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов,



М.М. Лобашова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 1. – С. 5–11.

63. Митусова, Т.Н. Влияние воды на качество дизельного топлива при холодном хранении / Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, А.С. Недайборщ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 2. – С.10–14.

64. Митусова, Т.Н. Производство и применение дизельных и котельных топлив / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, М.М. Лобашова и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 6. – С. 15–18.

65. Каминский, Э.Ф. Деароматизация средних дистиллятов. Перспективная технология улучшения экологических свойств дизельных топлив / Э.Ф. Каминский, В.Ф. Хавкин, В.М. Курганов, Л.Н. Осипов и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2000. – № 2. – С. 9.

66. Федоринов, И.А. Опыт получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN590-2005 в ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» / И.А. Федоринов, В.И. Анисимов, Ю.Г. Морошкин, Е.Ф. Дьяченко, К.А. Кислицкий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 1 – С. 10.

67. Podratz, D.J. Mixed-distillate hydrotreating reduces costs / D.J. Podratz, K. Kleemeier, W. J. Turner // Oil & Gas Journal. –1999. – Vol. 97. – №20. – С. 41.

68. Талисман, Е.Л. Получение компонентов дизельных топлив с ультранизким содержанием серы в условиях отечественных НПЗ // Е.Л. Талисман, О.В. Трофимов, В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С. 13.

69. Ёлшин, А.И. Отечественные установки гидроочистки / А.И. Ёлшин, Р.Р. Алиев, В.П. Томин, С.Г. Кращук // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 3. – С. 15.

70. Алиев, Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти / Р.Р. Алиев. – М.: Изд-во Технический редактор Гераймович Н.Л. – 2010. – 389 с.

71. Китова, М.В. Каталитическая депарафинизация нефтяного сырья на новых катализаторах с получением экологически чистых дизельных топлив: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Китова Марианна Валерьевна. – М., 2001. – 150 с.

72. Салихов, А.И. Каталитическая гидродепарафинизация дизельного топлива и бензина на цеолитсодержащих катализаторах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Салихов Александр Исмагилович. – Уфа. – 2002. – 124 с.

73. Дружинин, О.А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкозастывающих дизельных топлив: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Дружинин Олег Александрович. – Красноярск. – 2009. – 144 с.

74. Минибаева, Л.К. Исследование влияния эффективности промоторов воспламенения на показатели качества дизельного топлива / Л.К. Минибаева, Д.А. Ахмедзянов, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 1. – С. 149.

75. Егоркина, Ю.Б. Разработка технологического процесса получения многофункциональной присадки «КМ», улучшающей качество дизельных топлив до европейского уровня: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Егоркина Юлия Борисовна. – М., 2012. – 102 с.

76. Старикова, О.В. Исследование дизельных топлив с ультранизким содержанием серы в условиях нативного и инициированного окисления: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Старикова Ольга Владимировна. – М., 2011. – 113 с.

77. Синтез и исследование эффективности присадок к маслам / ред. проф. В.Н. Виноградов. – М.: Изд-во МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. – 1976. – 288 с.

78. Фиалко, В.М. Совершенствование технологии получения алкенилянтарного ангидрида и синтез присадок на его основе: дис. ... канд. тех. наук: 02.00.13 / Фиалко Владимир Михайлович. – М., 2009. – 114 с.

79. Запаров, М.М. Синтез сукцинимидных присадок для моторных масел на основе высших олефинов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.04 / Запаров Марат Минневалиевич. – Казань, 2006. – 150 с.

80. Никитина, Е.А. Моющие присадки для автомобильных бензинов – шаг за шагом. История развития / Е.А. Никитина, Д.С. Павлов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2010. – № 1. – С. 3.

81. Кузьменко, М.Ф. Технология производства сукцинимидных присадок к моторным маслам / М.Ф. Кузьменко, Р.Р. Шириязданов, И.Р. Хайрудинов,

А.Г. Ликумович, Ф.Ф. Кузьменко, А.Р. Давлетшин и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 2. – С. 27.

82. Чудиновских, А.Л. Оценка эффективности действия сукцинимидных присадок к моторным маслам / А.Л. Чудиновских, А.Н. Первушин, В.М. Якубяк, Д.С. Николин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 6. – С. 13.

83. Кузьменко, М.Ф. Сукцинимидные присадки к моторным маслам на основе олигомеров этилена / М.Ф. Кузьменко, Р.Р. Шириязданов, Э.Г. Теляшев, У.Ш. Рысаев, Ф.Ф. Кузьменко, Т.Г. Дмитриева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 9. – С. 32.

84. Евстафьев, В.П. Функциональные свойства модифицированных дисперсантов / В.П. Евстафьев, В.Д. Резников, А.Г. Павлов, А.Я. Левин, Е.М. Мещерин // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 3. – С. 27.

85. Санин, П.И. VIII Мировой нефтяной конгресс / П.И. Санин, И.В. Благовидов и др. – М., 1971. – ДС–17. – С. 93.

86. Береза, Л.И. Влияние структуры на диспергирующие свойства сукцинимидных присадок / Л.И. Береза, Б.М. Ярмолюк, А.С. Журба, И.А. Чернышев, Р.Д. Новодед // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 6. – С. 27.

87. Murthy, M.J. Compendium of experimental cetane number data / M.J. Murthy, J.D. Taylor, R.L. McCormick // National Renewable Energy Laboratory/SR-540-36805. – 2004.

88. Santana, R.C. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels / R.C. Santana, Ph. T. Do, M. Santikunaporn, W.E. Alvarez, J. D. Taylor, E. L. Sughrue, D. E. Resasco // Fuel 85. –2006. –С. 643.

89. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: справочник / ред. В.М. Татевский. – М.: Гостоптехиздат. –1960. – 412 с.

90. Иванова, Л.В. Определение массового содержания твердых парафинов в нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии / Л.В. Иванова, Г.Н. Гордадзе, В.Н. Кошелев // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2011. – № 3. – С. 61.

91. Полякова, Л.П. Физико-химические свойства и групповой углеводородный состав нефтей различных горизонтов верхнего отдела майкопской свиты нафталанского месторождения: дис. канд. хим. наук. 02.00.13/ Полякова Людмила Петровна. – М., 1997. – 104 с.
92. Сахабутдинов, Р.З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Р.З. Сахабутдинов, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Т.Ф. Космачев. – М., ВНИИОЭНГ. – 2005. – 324 с.
93. Иванова, Л.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, Е.А. Буров, О.А. Стоколос // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2010. – № 2. – С. 76.
94. Berthold, P. IR-spektrometrische Strukturgruppenanalysearomatenhaltiger Mineralolprodukte / P. Berthold, B. Staude, U. Bernhard // Schmierungstechnik. – 1976. – № 7. – С. 280.
95. Шайдуллина, Г.М. Исследование трансформации нефтяных углеводородов в условиях водного хлорирования методом двойной газовой хроматографии – время пролетной масс-спектрометрии / Г.М. Шайдуллина, А.Т. Лебедев // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1. – № 1. – С. 67.
96. Zhou H., Lu J., Cao Z., Shi J., Pan M., Li W., Jiang Q. Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene // Fuel. – 2011. – Vol. 90. – С. 3521–3530.
97. Puroh H., Arcelus-Arrillaga P., Chin K.K., Pinilla J.L., Fidalgo B., Millan M. Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages // Fuel. – 2014. – Vol. 117. – С. 408–414.
98. Froment G.F. Single event kinetic modelling of complex catalytic processes // Catalysis Reviews. – 2005. – Vol. 45. – С. 83–124.
99. Ancheyta J., Sanchez S., Rodrigues M.A. Kinetic modelling of hydrocracking of heavy oil fraction: a review // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 109. – № 1–4. – С. 76–92.
100. Vynckier E., Froment G.F. Modelling of the kinetics of complex processes based upon elementary steps, in: Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicom-

ponent Mixtures (G. Astarita and S. I. Sandler, Eds.). – Elsevier, Amsterdam. – 1991. – С. 131–161.

101. Feng W., Vynckier E., Froment G.F. Single event kinetics of catalytic cracking // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – Vol. 32. – № 12. – С. 2997–3005.

102. Schweitzer J. M., Galtier P., Schweich D. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – Vol. 54. – № 13–14. – С. 2441–2452.

103. Martens G.G., Marin G.B., Martens J.A., Jacobs P.A., Baron G.V. A fundamental kinetic model for hydrocracking of C8 to C12 Alkanes on Pt/US–Y Zeolites // *Journal of Catalysis*. – Vol. 195. – № 2. – С. 253–267.

104. Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы; пер. с англ.; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2012. – 384 с.

105. Капустин, В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2011. – С. 3–7.

106. Ho T.C. Kinetic Modeling of Large-Scale Reaction System // *Catalysis Reviews*. – 2008. – Vol. 50. – № 3. – С. 287–378.

107. Jacob S.M., Gross B., Volz S.E., Weekman V.M. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking // *AIChE Journal*. – 1976. – Vol. 22. – № 4. – С. 701–713.

108. Mohanty S., Saraf D.N., Kunzru D. Modeling of a hydrocracking reactor // *Fuel Processing Technology*. – 1991. – Vol. 29. – № 1–2. – С. 1–17.

109. Lababidi H.M.S., Al Humaidan F.S. Modeling the hydrocracking kinetics of atmospheric residue in hydrotreating process by the continuous lumping approach // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 5. – С. 1939–1949.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Торговая информация о присадках

В данной работе использовались присадки **Dodiflow 5817** – депрессорная присадка для средних дистиллятов в смеси с диспергатором парафинов, имеющая в своем составе смесь полимеров в высококипящих углеводородах. Депрессорная присадка **ВЭС-410Д** – 30%-ный раствор полимерного продукта в нефтяной фракции, который позволяет производить хранение, перекачку и эксплуатацию парафинистых нефтей и нефтепродуктов при температурах ниже их естественной температуры застывания. Присадка **Keroflux 5682** имеет химическую характеристику: полиэтиленовый воск модифицированный, производное этилендиаминтетрауксусной кислоты (тетраамид) в растворителе 5–10 % масс, нафталин 3–5 % масс, сольвент нафта 25–40 % масс. Присадка **OFI 8863** – представляет раствор смеси органических сополимеров в ароматическом растворителе. Присадка **АПДД** является смесью полимеров в высококипящих углеводородах.

Описание присадки
<b>Dodiflow 5817 (Clariant)</b> – депрессорная присадка для средних дистиллятов в смеси с диспергатором парафинов, имеющая в своем составе смесь полимеров в высококипящих углеводородах
<b>ВЭС-410Д (ОАО «АЗКиОС»)</b> – депрессорная присадка, представляющая 30%-ный раствор полимерного продукта в нефтяной фракции
<b>Keroflux 5682 (BASF)</b> – депрессорно-диспергирующая присадка, состоящая из: полиэтиленового воска модифицированного, производного этилендиаминтетрауксусной кислоты (тетраамида) в растворителе 5–10 % масс., нафталина 3–5 % масс., сольвента нафты 25–40 % масс
<b>OFI 8863 (Innospec)</b> – раствор смеси органических сополимеров в ароматическом растворителе
<b>АПДД (РФ)</b> – раствор смеси полимеров в высококипящих углеводородах

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### **Сравнение молекулярно-массового распределения парафинов в образцах дизельных топлив с использованием методов ХМС и ГХ**

Сравнение проводилось с помощью приборной базы:

- газовый хроматограф Clarus 600, газовый хроматографический метод (ГХ);
- хроматограф Agilent 7890 А, хромато-масс-спектрометрический метод (ХМС).

Газовый хроматографический метод (ГХ) заключается в том, что проба вводится в поток соответствующего газа-носителя и вместе с ним пропускается через колонки с твердыми адсорбентами или нанесенными на твердые поверхности нелетучими жидкостями. Компоненты, составляющие смесь, в соответствии с их различными коэффициентами распределения между неподвижной (твердой) и подвижной (газообразной) фазами перемещаются в колонке с различной скоростью, выходят из нее отдельными фракциями и могут быть определены в виде отдельных веществ в смеси с газом-носителем. Способ отличается очень высокой селективностью, а при использовании соответствующих детекторов – и высокой чувствительностью.

Хромато-масс-спектрометрический метод – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов пробы. Один из способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение.

В данной работе анализировали образцы 1–3 также методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890А, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000А Triple Quad (Agilent, США), при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин). Идентификацию смеси проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0.

Таблица Б1 – Результаты анализа образца 1 методом хромато-масс-спектрометрии

Парафин	Время выхода, мин	Площадь пика	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C7	3,464	35557	0,05	0,01
C8	5,858	162444	0,23	0,05
C9	9,763	629735	0,9	0,21
C10	14,491	2168169	3,11	0,71
C11	18,535	4258088	6,13	1,40
C12	21,932	5285917	7,58	1,74
C13	24,937	6595266	9,46	2,17
C14	27,673	7057873	10,13	2,32
C15	30,211	9459344	13,57	3,11
C16	32,583	7413617	10,64	2,43
C17	34,829	6840986	9,81	2,25
C18	36,949	6066993	8,7	1,99
C19	38,969	5171077	7,42	1,70
C20	41,166	3225928	4,63	1,06
C21	44,034	2538838	3,64	0,83
C22	47,898	1568155	2,25	0,51
C23	53,221	797632	1,14	0,26
C24	60,658	424569	0,61	0,14
C25	68,833	16171	0	0,01
			<b>100</b>	<b>22,89</b>

Парафин	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C18	8,7	1,99
C19	7,42	1,70
C20	4,63	1,06
C21	3,64	0,83
C22	2,25	0,51
C23	1,14	0,26
C24	0,61	0,14
C25	0	0,01
	<b>28,39</b>	<b>6,50</b>



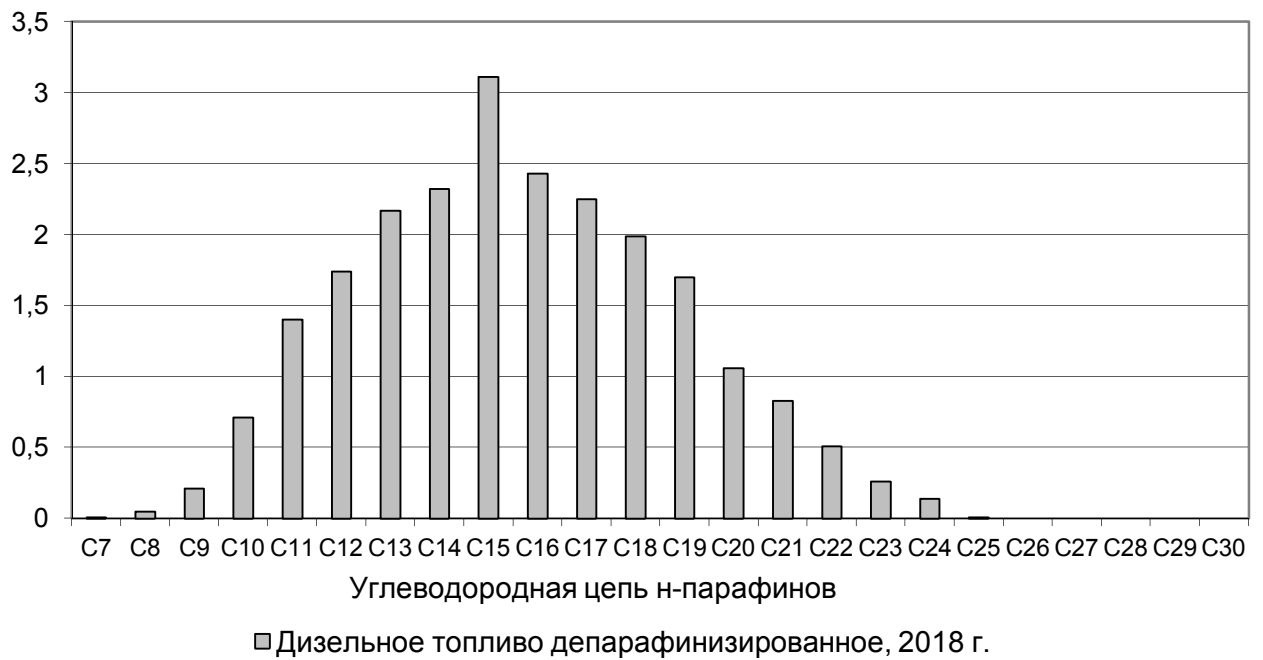


Рисунок Б1 – Результаты анализа образца 1 методом хромато-масс-спектрометрии

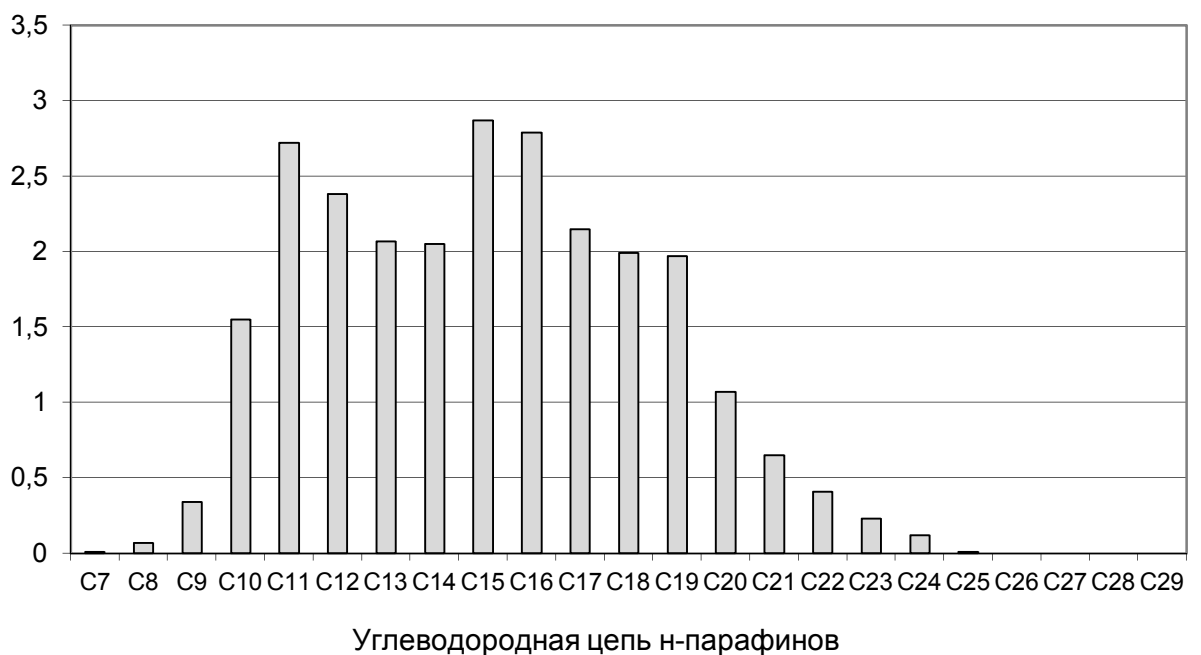
Таблица Б2 – Результаты анализа образца 2 методом хромато-масс-спектрометрии

Парафин	Время выхода, мин	Площадь пика	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C7	3,454	52549	0,06	0,01
C8	5,858	271210	0,29	0,07
C9	9,795	1243703	1,33	0,34
C10	14,59	5705368	6,08	1,55
C11	18,63	10033008	10,69	2,72
C12	21,992	8782219	9,36	2,38
C13	24,959	7644722	8,14	2,07
C14	27,682	7553537	8,05	2,05
C15	30,217	10579064	11,27	2,87
C16	32,601	10278131	10,95	2,79
C17	34,836	7926194	8,45	2,15
C18	36,966	7352143	7,83	1,99
C19	38,98	7280245	7,76	1,97
C20	41,175	3933455	4,19	1,07
C21	44,02	2416025	2,57	0,65
C22	47,884	1527080	1,63	0,41
C23	53,202	847112	0,9	0,23

## Окончание таблицы Б2

Парафин	Время выхода, мин	Площадь пика	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C24	60,656	426995	0,45	0,12
C25	68,852	19501	0	0,01
			<b>100</b>	<b>25,43</b>

Парафин	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C18	7,83	1,99
C19	7,76	1,97
C20	4,19	1,07
C21	2,57	0,65
C22	1,63	0,41
C23	0,9	0,23
C24	0,45	0,12
C25	0	0,01
C26		0,00
<b>25,33</b>		<b>6,45</b>



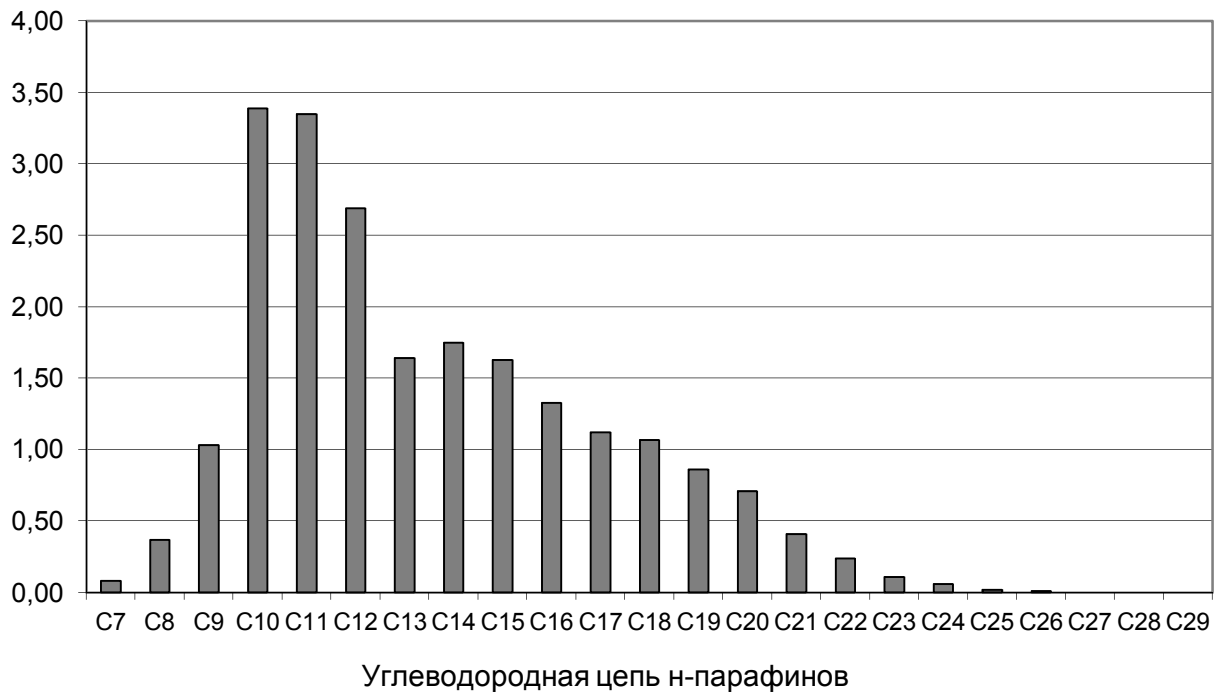
□ Дизельное топливо недепарафинизированное, январь 2016 г., метод ХМС

Рисунок Б2 – Результаты анализа образца 2 методом хромато-масс-спектрометрии

Таблица Б3 – Результаты анализа образца 3 методом хромато-масс-спектрометрии

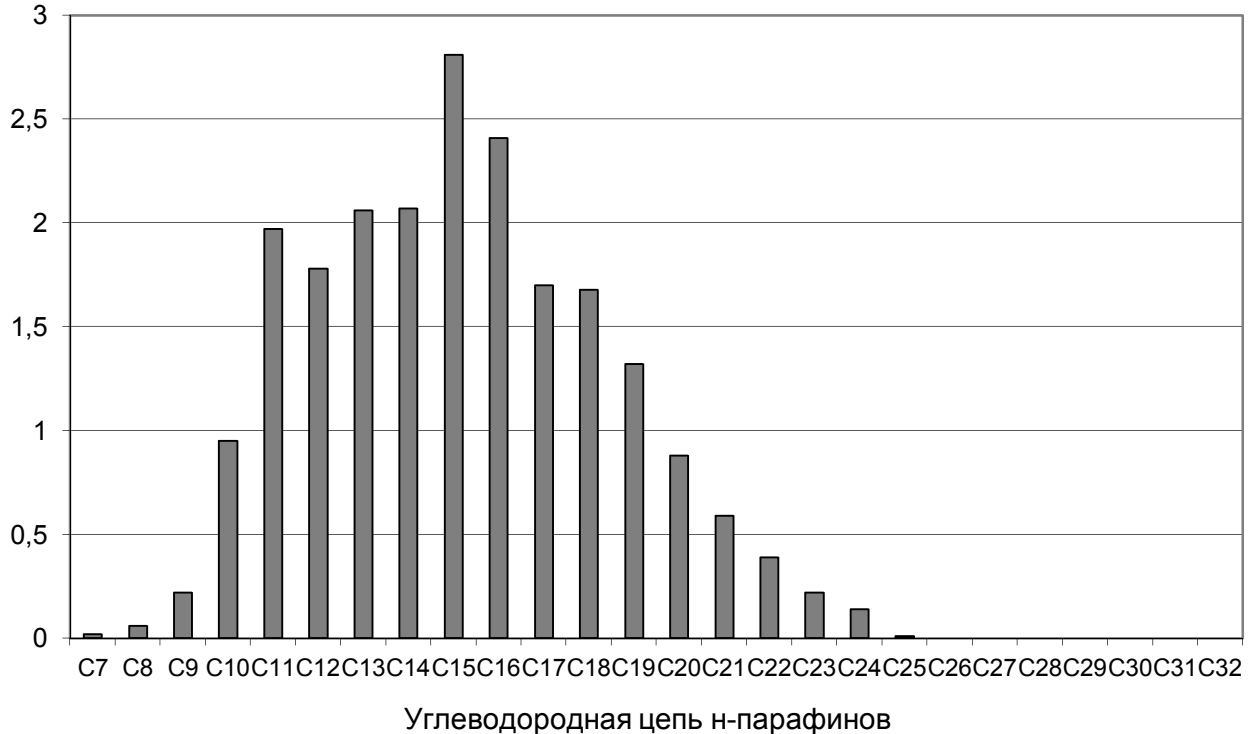
Парафин	Время выхода, мин	Площадь пика	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C7	3,462	69660	0,11	0,02
C8	5,86	179682	0,29	0,06
C9	9,766	638836	1,02	0,22
C10	14,511	2769964	4,48	0,95
C11	18,557	5729938	9,27	1,97
C12	21,939	5169073	8,36	1,78
C13	24,929	5988584	9,69	2,06
C14	27,658	6016750	9,73	2,07
C15	30,187	8169855	13,22	2,81
C16	32,558	6996135	11,32	2,41
C17	34,801	4928158	7,97	1,70
C18	36,921	4870318	7,87	1,68
C19	38,939	3849920	6,23	1,32
C20	41,134	2542561	4,11	0,88
C21	43,987	1724906	2,78	0,59
C22	47,846	1135385	1,84	0,39
C23	53,213	627654	1,02	0,22
C24	60,678	407467	0,66	0,14
C25	68,849	15773	0,03	0,01
			<b>100</b>	<b>21,28</b>

Парафин	Состав, % относительный (на сумму площадей пиков всех парафинов)	Состав, % относительный (на сумму площадей всех пиков)
C18	7,87	1,68
C19	6,23	1,32
C20	4,11	0,88
C21	2,78	0,59
C22	1,84	0,39
C23	1,02	0,22
C24	0,66	0,14
C25	0,03	0,01
	<b>24,54</b>	<b>5,22</b>



■ Дизельное топливо недепарафинизированное, январь 2016 г., метод ГХ

Рисунок Б3 – Результаты анализа образца 1 газохроматографическим методом



■ Дизельное топливо депарафинизированное, июнь 2014 г.

Рисунок Б4 – Результаты анализа образца 3 методом хромато-масс-спектрометрии