

На правах рукописи

АЛИПОВ ДАУЛЕТ ЕРЛАНОВИЧ



**РАЗРАБОТКА НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ
ПРИСАДОК И ДОБАВОК, УЛУЧШАЮЩИХ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2020

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Баулин Олег Александрович

Официальные оппоненты: **Егазьянц Сергей Владимирович**
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова» / ведущий научный сотрудник
кафедры химии нефти и органического катализа
химического факультета

Бубеннов Сергей Владимирович
кандидат химических наук
Институт нефтехимии и катализа – обособленное
структурное подразделение федерального
государственного бюджетного научного
учреждения Уфимский федеральный
исследовательский центр Российской академии
наук / научный сотрудник лаборатории
приготовления катализаторов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический
университет»,
г. Самара

Защита диссертационной работы состоится «25» ноября 2020 г.
в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу:
450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте:
www.rusoil.net.

Автореферат разослан « » 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В мировой практике при производстве дизельных топлив (ДТ) важнейшую роль играют добавки и присадки, повышающие цетановое число, улучшающие смазывающую способность и низкотемпературные характеристики.

В ряду используемых реагентов и композиций в настоящее время отечественные материалы не превышают 30%, что определяет важность и актуальность разработки и создания продуктов и материалов из доступного нефтехимического сырья, способных успешно заменить импортные аналоги.

Этим определяется актуальность выполненных исследований, направленных на получение отечественных цетаноповышающих присадок и добавок, улучшающих смазывающую способность и вязкостно-температурные характеристики дизельного топлива.

Степень разработанности

Большой вклад в развитие химии и технологии присадок к дизельным топливам внесли работы Ахметова А.Ф., Рахимова М.Н., Кондрашевой Н.К., Капустина В.М., Тонконогова Б.П. и многих других исследователей.

Целью работы является разработка способов получения и применения новых присадок и добавок на основе отечественных продуктов нефтехимии. Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

- разработка метода нитрования смеси кубовых остатков производства бутиловых спиртов, масляных альдегидов, 2-этилгексанола, 2-этилгексановой кислоты, этилена, пропилена и этилбензола;
- определение влияния длины цепи кислотной части ряда сложных эфиров на смазывающую способность дизельного топлива;
- усовершенствование методов каталитической изомеризации *n*-парафинов дизельной фракции с целью улучшения низкотемпературных характеристик дизельного топлива.

Научная новизна

1. Из смеси побочных продуктов ряда процессов нефтехимии (производство спиртов, альдегидов, кислот, алкилбензолов и др. – КОН-92) впервые выделена фракция 87 °С (НК) – 195 °С, нитрование которой приводит к цетаноповышающей присадке для дизельного топлива.
2. Получены и охарактеризованы присадки, содержащие 2-этилгексилнитрат. Установлена эффективность их использования в качестве цетаноповышающих добавок к дизельным топливам.
3. Определено влияние длины цепи и строения кислотной части сложных этиловых эфиров ряда двухосновных кислот на смазывающую способность ДТ. Показано, что высококипящие фракции КОН-92 (260 – 300 °С) снижают величину СДПИ дизельного дистиллята, получаемого на ПАО АНК «Башнефть».
4. Впервые установлено, что алюмосиликатные цеолиты Pt/ZSM-5 и Pt/ZSM-23 обеспечивают более высокие показатели конверсии сырья (более 95% мас. при 360 °С) в реакциях гидроконверсии *n*-алканов по сравнению с силикоалюмофосфатом Pt/SAPO-11 (80% мас.) при одинаковых условиях процесса. Это позволило получить изопарафины, увеличение содержания которых приводит к понижению температуры застывания ДТ.

Теоретическая и практическая значимость

Разработанные методы повышения качества ДТ рекомендованы для использования ОАО «Газпром нефтехим Салават» при организации производства новых цетаноповышающих присадок к дизельным топливам.

Методики повышения качества ДТ используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «УГНТУ» при преподавании дисциплины «Химическая технология топлива и углеводородных материалов» для бакалавров по направлению 18.03.01.

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в изучении получения соединений способных повышать цетановое число дизельных топлив, реакцией нитрования фракции кубовых остатков нефтехимических производств.

Оценивалось влияние добавок сложных эфиров ряда двухосновных кислот и фракций КОН-92 на величину СДПИ дизельных топлив.

Изомеризация *n*-гексадекана в изогексадеканы изучалось в газовой фазе в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. Конверсия нормального углеводорода в углеводороды изостроения определялась с использованием метода ГЖ-хроматографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения состава смеси побочных продуктов нефтехимических производств (КОН-92) и ее фракции 87°С (НК) – 195°С.
2. Результаты нитрования этой фракции, свойства полученных нитросоединений, включая эффективность их использования в качестве цетаноповышающей присадки к ДТ.
3. Результаты работ по изучению влияния добавок этиловых, бутиловых эфиров ряда двухосновных кислот и фракций КОН-92 на смазывающую способность ДТ.
4. Итоги изучения каталитической изомеризации *n*-гексадекана на Pt-содержащих цеолитах.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность представленных результатов обеспечивалась применением апробированных, а также оригинальных методов и методик. Экспериментальные исследования были осуществлены на оборудовании, прошедшем государственную поверку.

Основные результаты работы доложены и обсуждались на: 64-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2014 г.); IV Всероссийской конференции «Молодежная наука в развитии регионов» (г. Пермь, 2014 г.); V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи-2015» (г. Уфа, 2015 г.); VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2015» (г. Уфа, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопере-работка-2016» (г.

Уфа, 2016 г.); Международной студенческой научно-практической конференции «SCIENCE, YOUTH AND CULTURE» (г. Королев, 2016 г.); 67-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2016 г.); IX Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2016» (г. Уфа, 2016 г.); X Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2017» (г. Уфа, 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса: интеграция теории и практики» (г. Оренбург, 2017); XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019» (г. Уфа, 2019 г.).

Достижения и награды: материалам диссертационной работы был присужден диплом за I место в номинации «Энергетические технологии» Конкурса на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений Республики Башкортостан.

Публикации

По результатам диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них 3 статьи проиндексированы в базах данных Scopus и Web of Science, 14 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, основных выводов и приложений; изложена на 92 страницах, включая 12 таблиц, 26 рисунков, 2 приложения. Список литературы содержит 90 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов работы, указана их апробация.

В **обзоре литературы** (глава 1) описаны современное состояние и перспективы производства ДТ, требования, предъявляемые к качеству ДТ и основные способы улучшения характеристик ДТ.

В главе 2 «**Обсуждение результатов**» изложены основные результаты, полученные при синтезе и применении цетаноповышающих присадок к дизельному топливу; дана оценка влияния сложноэфирных и др. добавок на смазывающую способность дизельного топлива; предложены пути усовершенствования каталитической изомеризации *n*-алканов.

В главе 3 «**Экспериментальная часть**» описаны методики получения исходных материалов для получения цетаноповышающей присадки и методы определения цетанового числа дизельного топлива; указан метод определения смазывающей способности топливных композиций; описано исследование свойств цеолитных катализаторов и приведен анализ продуктов гидроизомеризации *n*-гексадекана.

1 Получение и характеристики исходных материалов для производства цетаноповышающей и противоизносных присадок

Известно, что продукты нитрования спиртов могут использоваться в качестве присадок, повышающих цетановое число дизельных топлив.

В этой связи, нами был рассмотрен кубовый остаток нефтехимии КОН-92, в состав которого входят простые и сложные эфиры, а также ряд спиртов C_4-C_8 , в качестве исходного сырья для получения цетаноповышающих и противоизносных присадок.

КОН-92 производится из отходов получения бутиловых спиртов, 2-этилгексанола, масляных альдегидов, 2-этилгексановой кислоты, этиленапропилена и этилбензола¹.

Молекулярный состав КОН-92 несмотря на то, что эта композиция является смесью ряда побочных продуктов меняется незначительно. Основные

¹ Кубовой остаток нефтехимии КОН-92 ТУ 38 АО «Сибур-Химпром».

вещества, содержащиеся в КОН-92 (данные ГЖ-хроматографии): виниловый эфир пропионовой кислоты (9%), 5-гексен-3-ол (9%), 2-метил-5-гексен-3-ол (10%), изопрпениловый эфир 2-метил-пропановой кислоты (11%), аллиловый эфир 3-метил-бутановой кислоты (7%), 4,6,8-триметилнонен (8%), 2,2-диметил-октанол-1 (7%), пентиловый эфир гексиловой кислоты (11%). Физико-химические характеристики КОН-92 приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства КОН-92

Наименование показателя	Значение
Фракционный состав, °С:	
- температура начала кипения, не ниже	140
- 50 % перегоняется при температуре	190
- 96 % перегоняется при температуре	255
- температура конца кипения, не выше	270
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не менее	75
Содержание воды, % мас., не более	0,2
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , в пределах	840-880

Продукты нитрования спиртов – нитраты, как известно, при добавке от 0,5 до 2 % об. повышают цетановое число. Этому также способствует присутствие простых и сложных эфиров. В этой связи для нитрования мы использовали фракцию КОН-92 87 °С (НК) – 195 °С, в которой в основном концентрируются спирты и эфиры. Ее состав (данные ГЖ-хроматографии): виниловый эфир пропионовой кислоты (14%), 5-гексен-3-ол (14%), 2-метил-5-гексен-3-ол (17%), изопрпениловый эфир 2-метил-пропановой кислоты (18%), аллиловый эфир 3-метил-бутановой кислоты (13%), 4,6,8-триметилнонен (14%). В качестве стандарта для оценки эффективности присадки мы использовали гидроочищенное ДТ, поскольку основной объем ДТ, который

предусматривается производить на отечественных заводах, должен отвечать стандарту ЕВРО-5.

Описано использование ряда кислородсодержащих соединений в качестве противоизносных присадок к ДТ. Для оценки эффективности применения компонентов КОИ-92 в качестве противоизносных присадок мы провели его атмосферное фракционирование на 10% об. фракции (Таблица 2).

Таблица 2 – Температура выкипания 10% об. фракций КОИ-92

Номер 10%-ной фракции	Температура выкипания фракции, °С
1	87–162
2	162–206
3	206–223
4	223–236
5	236–245
6	245–262
7	262–275
8	275–288
9	288–298

В дальнейшем эти фракции были использованы в концентрации 0,5–1,5 % об. в качестве добавок к ДТ ПАО АНК «Башнефть» с целью возможного снижения величины СДПИ. Также в качестве присадок, снижающих СДПИ, использовали диэтиловые эфиры щавелевой, адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот и диэтилфталаты. Применялись коммерчески доступные сложные эфиры, физико-химические характеристики которых соответствовали известным данным.

2 Получение и свойства цетаноповышающей присадки на основе фракции 87 °С (НК) – 195 °С

Цетановое число является важнейшим показателем качества дизельного топлива, так как влияет на пусковые свойства топлива, а также на эмиссию вредных выбросов с отработавшими газами.

Синтез цетаноповышающей присадки к ДТ нитрованием фракции КОН-92 проводили в конической трехгорлой колбе (250 мл, Рисунок 1), снабженной термометром для контроля температуры, бюреткой для дозирования нитрующей смеси и сырья, механической мешалкой для перемешивания получаемого целевого продукта. Для поддержания низкой температуры процесса использовали охлаждающую баню со снегом.



Рисунок 1 – Лабораторная установка синтеза присадки
нитрованием фракции КОН-92

Синтез присадки для повышения цетанового числа дизельных топлив осуществлялся следующим образом: в колбу при температуре от 0 до 8 °С загружали 1,6 г мочевины. Карбамид использовали в данном случае для стабилизации процесса в реакционной смеси. Далее при охлаждении и

перемешивании нитрующую смесь дозировали со скоростью 4-5 мл/мин в объеме 35,0 мл в течение 7–9 мин. После дозирования нитрующей смеси в реактор, где температура процесса поддерживался в интервале от 0 до 8 °С, постепенно начинали дозировать сырье – фракцию НК-195 °С, выделенную из кубового остатка бутиловых спиртов, со скоростью 4–5 мл/мин в количестве 26,0 мл. При дозировании сырья наблюдалось незначительное повышение температуры, что подтверждает прохождение реакции нитрования и получения алкилнитратсодержащего продукта. Температура на протяжении этапа дозирования не превышала 8 °С.

Реакционную смесь, непрерывно перемешивая, выдерживали в течение 1,0-1,5 ч при температуре от 0 до 8 °С. После перемешивания полученный продукт отстаивался, при этом наблюдалось образование двух слоев жидкости. Верхний слой представляет собой органическую жидкость светло-желтого цвета, а нижний – смесь отработанных неорганических кислот. Далее нижний слой смеси отработанных кислот отделяли и нейтрализовали 10% мас. водным раствором NaOH. Далее полученный нейтрализованный слой солей использовали для трехкратной промывки верхнего органического слоя от непрореагировавших в ходе реакций неорганических кислот (лакмусовая бумага в органическом верхнем слое показывает кислую среду).

Нами получена присадка (выход 40% об. на взятую фракцию НК-195 °С) и проведены исследования ее влияния (Рисунок 2) на цетановое число гидроочищенной фракции 175-310°С ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».

Отметим, что ранее Л.К. Минибаевой² было описано получение цетаноповышающей присадки нитрованием побочных продуктов производства бутиловых спиртов. Этот реагент в концентрациях 0,1–0,4 % мас. повышал цетановое число ДТ ОАО «Газпром нефтехим Салават» на 3 пункта (Рисунок 2). Представленная нами присадка примерно в 2 раза эффективнее в тех же

²Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Влияние присадок Clariantdodicet 5073, Innospecci0801, Infineumzenteumr 668 на показатели качества дизельного топлива // Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 97-105.

концентрациях (дизельные дистилляты ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и ОАО «Газпром нефтехим Салават» по физико-химическим характеристикам и молекулярно-групповому составу близки).

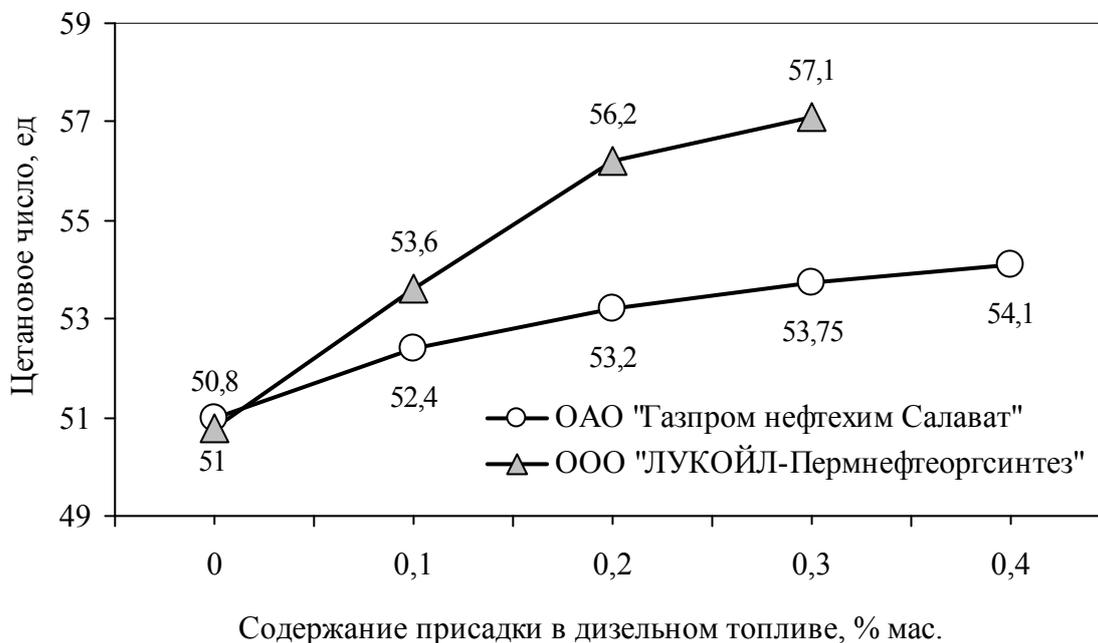


Рисунок 2 – Зависимость цетанового числа от концентрации присадки в дизельном топливе ОАО «Газпром нефтехим Салават», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

3 Оценка влияния разработанных добавок на смазывающую способность (величину СДПИ) дизельных дистиллятов

Известно, что производство дизельного топлива, соответствующего требованиям современных экологических классов, невозможно без использования присадок. Наиболее распространенными являются противоизносные, депрессорно-диспергирующие присадки и промоторы воспламенения. Зачастую присадки могут оказывать многофункциональное влияние, например, известны присадки, модифицирующие низкотемпературные и противоизносные свойства дизельного топлива, а также промотор воспламенения и модификатор противоизносных свойств.

С целью разработки и производства отечественных присадок стал их дефицит. Поэтому в данной работе были проведены исследования влияния углеводородного скелета в молекулах сложных эфиров на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) гидроочищенного дизельного топлива ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». Для этого были выбраны сложные эфиры двухосновных предельных кислот: диэтилоксалат, диэтиладипат, диэтиловый эфир азелаиновой кислоты, диэтиловый эфир себациновой кислоты (Рисунок 3). Величина СДПИ исходного дизельного дистиллята 634 мкм.

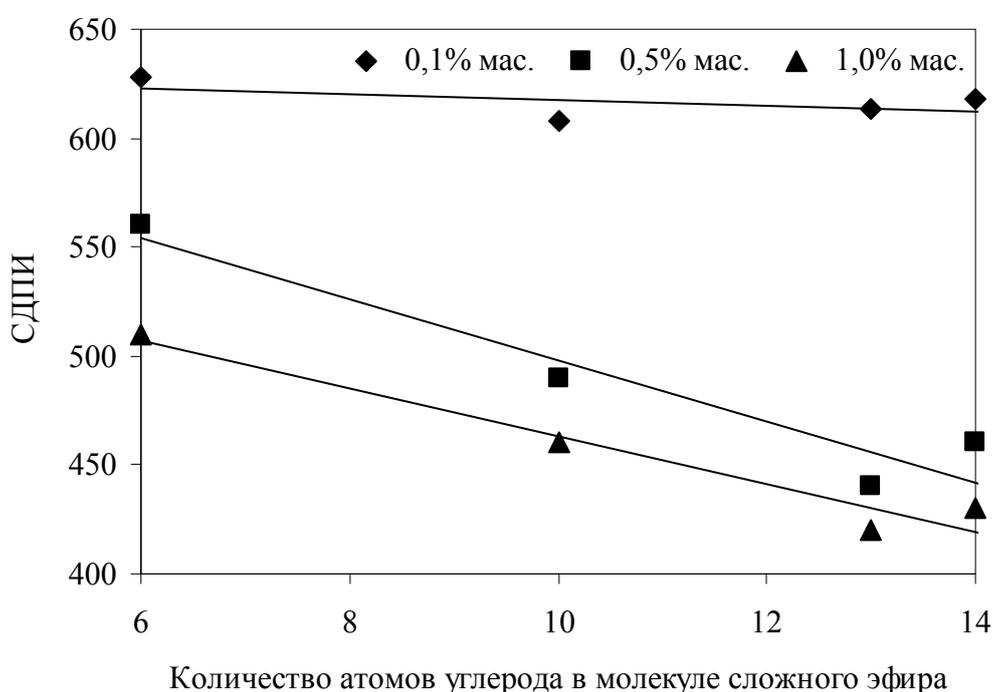


Рисунок 3 – Значения СДПИ топливных композиций, содержащих в качестве присадок диэтиловые эфиры щавелевой, адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот

Отметим, что добавки в концентрациях до 0,1% мас. практически не влияют на значения СДПИ.

Диэтиловые эфиры ряда двухосновных кислот в концентрации 0,5–1 % мас. проявили способность снижать СДПИ до 420–450 мкм, то есть на 33–35 %. Этот эффект максимален для диэфиров с числом атомов углерода в молекулах 13 и 14 (Рисунок 3). Диэфиры *o*-фталевой кислоты в концентрации 0,5% мас. не

приводят к заметному снижению величины СДПИ (наблюдаемый эффект не превышает 3%). Мы связываем положительное воздействие диэтиловых эфиров на величину СДПИ с присутствием в молекулах несколько метиленовых групп между сложноэфирными центрами, что увеличивает подвижность и совместимость молекул присадки.

Мы провели тестирование 10% об. фракций КОН-92 в качестве присадок к ДТ. Продукт КОН-92 значительно доступнее сложных эфиров двухосновных карбоновых кислот, что важно при разработке присадок к ДТ ПАО АНК «Башнефть», объем производства которого значительно больше, чем в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». Для испытаний была выбрана дизельная фракция 173–350 °С после гидроочистки, полученная на ПАО АНК «Башнефть»³. Каждая из фракций КОН-92 смешивалась с дизельным топливом (объемное соотношение 1:99) и для полученной топливной композиции определялась величина СДПИ (Рисунок 4).

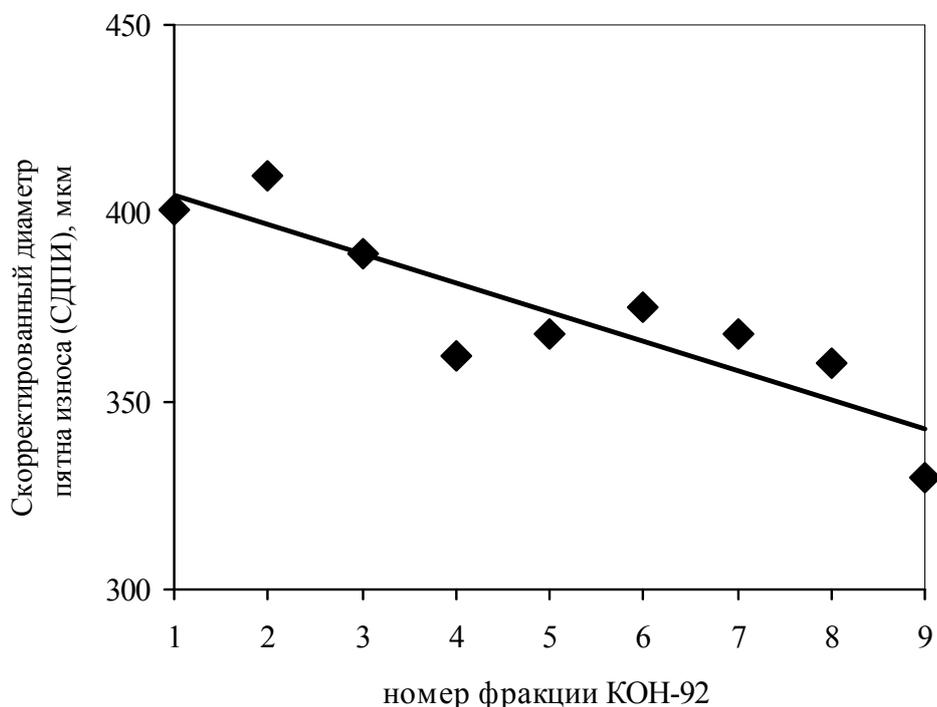


Рисунок 4 – Значения СДПИ топливных композиций, содержащих 1% об. фракций КОН-92

³СДПИ дистиллята 500 мкм.

Отметим, что наблюдается монотонное снижение величины СДПИ с переходом от легкокипящих фракций к высококипящим.

При этом лучшие результаты (СДПИ менее 360 мкм, снижение на 25–30 %) были получены при использовании фракций, выкипающих в пределах 260–300 °С. Они содержат, в основном, сложные эфиры с линейным и разветвленным углеродным скелетом (Рисунок 5).

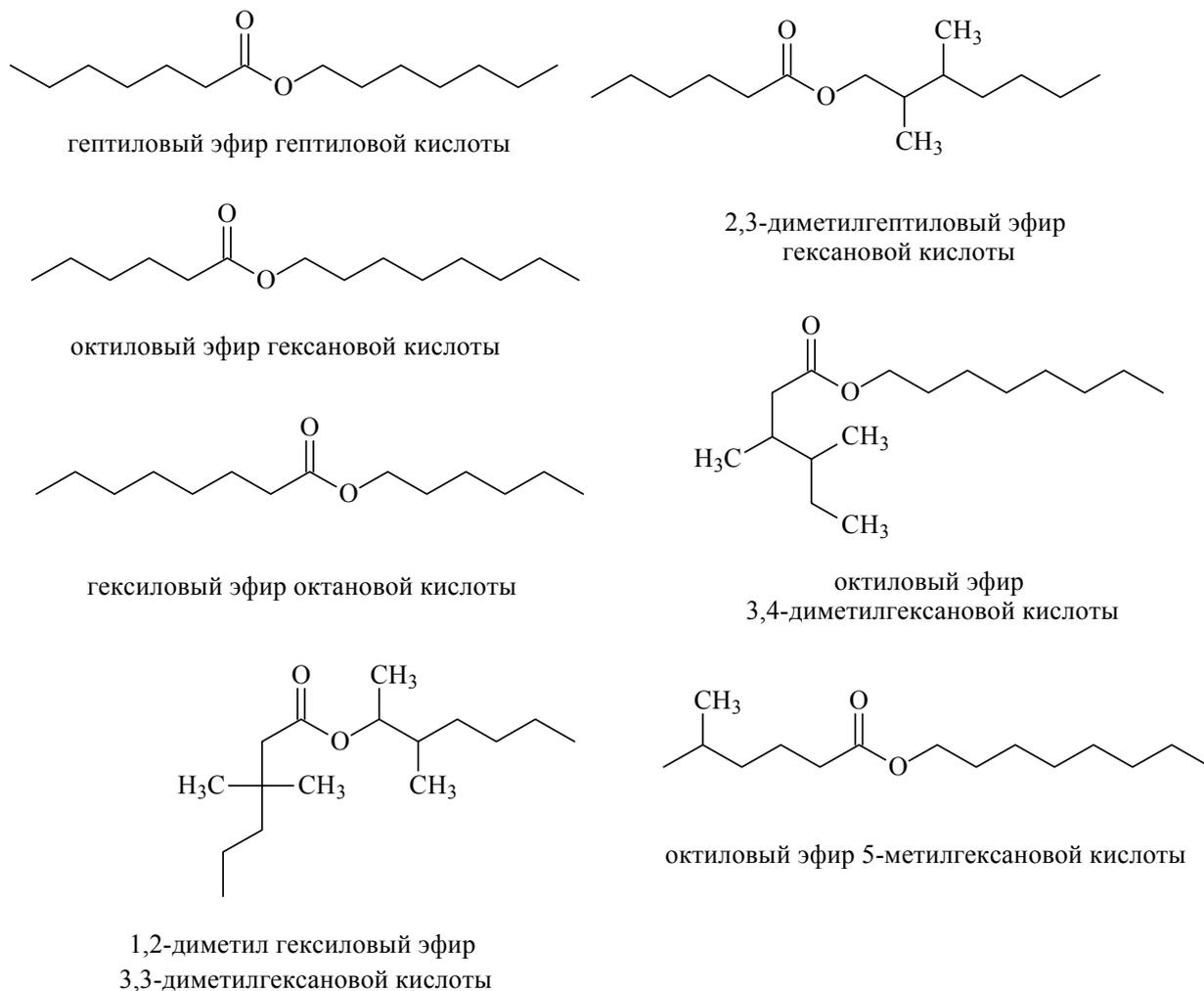


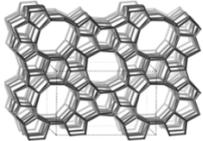
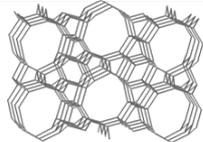
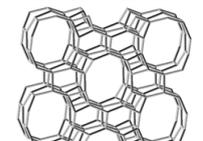
Рисунок 5 – Основные компоненты фракций ($t_{кип} = 260–300$ °С)
нефтехимического продукта КОН-92

Мы связываем обнаруженный позитивный эффект совокупным действием смеси эфиров нормального и изостроения.

4 Совершенствование каталитической изомеризации нормальных парафинов с целью снижения температуры застывания дизельного топлива

Нами были выбраны цеолитные материалы (Таблица 3), которые обладают структурой и свойствами, наиболее подходящими для применения их в качестве кислотного компонента бифункционального катализатора в процессе изодепарафинизации (гидроизомеризации) дизельного топлива.

Таблица 3 – Основные характеристики ZSM-5, ZSM-23, SAPO-11⁴

Название	Структурный тип	Пространственная структура каналов	Количество членов в кольцевом канале	Диаметр каналов, Å	Схематическое изображение структуры каналов цеолита
ZSM-5	MFI	трехмерная	10	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	
ZSM-23	MTT	одномерная	10	4,5 × 5,2	
SAPO-11	AEL	одномерная	10	6,5 × 4,0	

Известно, что выбранные цеолиты (ZSM-5, ZSM-23, SAPO-11) являются кислотными компонентами классических катализаторов гидродепарафинизации, и их используют в процессе изодепарафинизации дизельных фракций. Нами для гидроизомеризации были использованы цеолитные материалы с нанесенной на них платиной (0,5% мас.).

⁴Walendziewski, J. *Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts* / J. Walendziewski, B. Pniak // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 250. P. 189-199.

Из данных термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) для образцов цеолитов (Рисунок 6) следует, что Pt/ZSM-5 и Pt/ZSM-23 содержат два типа кислотных центров: слабые – с максимумом десорбции при температуре около 200 °С и сильные – с максимумом около 400 °С. Pt/SAPO-11 силико-алюмофосфат включает слабые кислотные центры – с максимумами десорбции при около 150 и 300 °С, и незначительное количество сильных кислотных центров около 350 °С.

Для облегчения анализа полученных в процессе гидроизомеризации продуктов при испытании выбранных образцов катализаторов вместо фракции летнего дизельного топлива было использовано модельное сырье – гексадекан производства АО «Реахим». Его физико-химические характеристики соответствовали литературным данным.

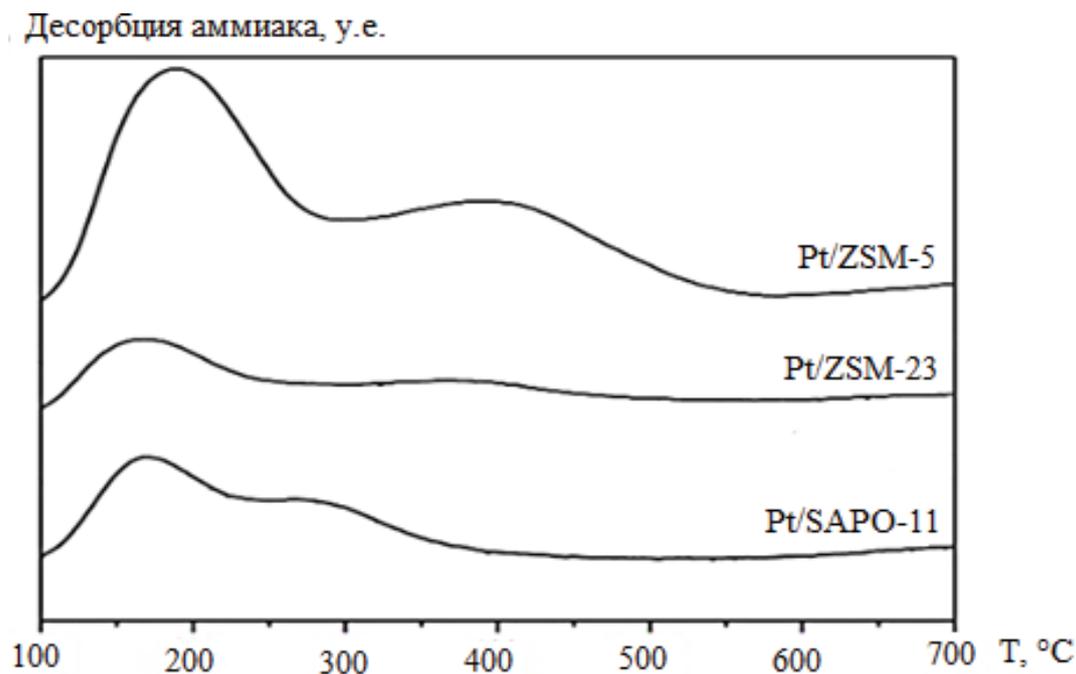
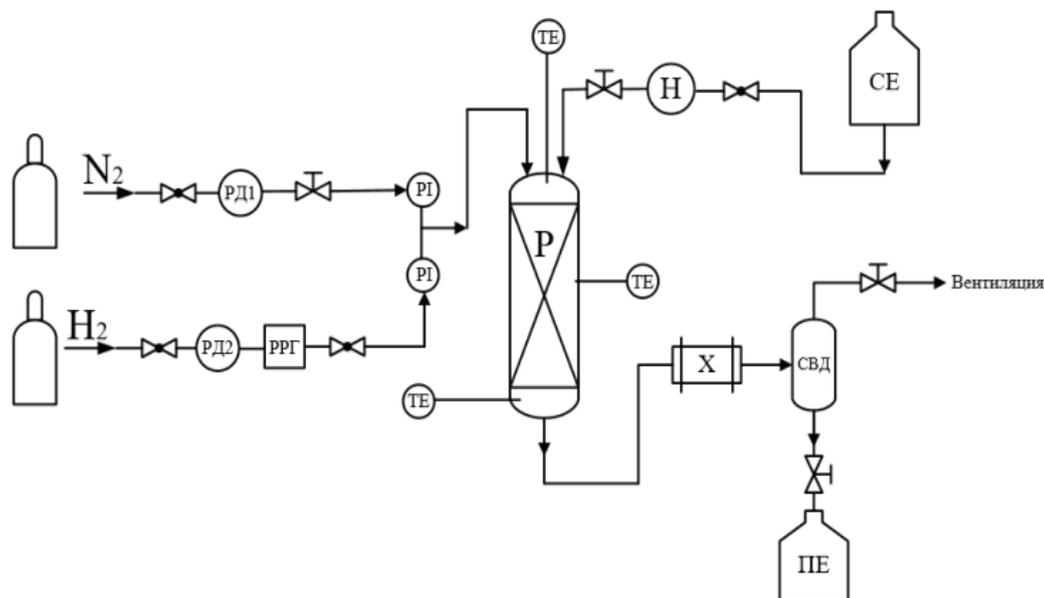


Рисунок 6 – Спектры ТПД NH_3 для кислотных компонентов катализаторов

Исследование процесса гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии Pt-содержащих катализаторов проводили на проточной лабораторной установке в условиях повышенного давления (10 МПа) и максимальной температуре

(700 °С). Блок состоял из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представлял собой трубу из нержавеющей стали объемом 10 см³ с внутренним диаметром 12 мм (Рисунок 7).



*РД1, РД2 – регулятор давления; РРГ – регулятор расхода газа; Р – реактор;
Н – жидкостной насос высокого давления; СЕ – сырьевая емкость;
ПЕ – продуктовая емкость; СВД – сепаратор высокого давления*

Рисунок 7 – Схема лабораторной каталитической установки

Конверсию (X) *n*-гексадекана, селективность (S) по *изо*-гексадеканам и выход (Y) *изо*-гексадеканов вычисляли следующим образом:

$$X = \frac{N_0 - N}{N_0} \cdot 100\%; \quad S = \frac{N_i}{N_0 - N} \cdot 100\%; \quad Y = \frac{N_i}{N_0} \cdot 100\%,$$

где N_0 и N – количество *n*-гексадекана в сырье и в продуктовой смеси, % мас.;
 N_i количество *изо*-гексадеканов, % мас.

Обоснование выбора параметров проведения процесса гидроизомеризации

При испытании синтезированных катализаторов начальная температура процесса составляла 300 °С. Уменьшение времени контакта, а, следовательно, увеличение объемной скорости снижает долю реакций нежелательного крекинга образовавшихся изоструктур. Обычно процесс гидроизомеризации

протекает при объемных скоростях подачи сырья 1–4 ч⁻¹. Незначительное повышение давления (1–2 МПа) мало влияет на степень превращения исходных соединений. В данном случае эксперименты проводили при давлении 4 МПа, что соответствует среднему значению при промышленном получении низкозастывающих дизельных топлив.

Соотношение H₂/*n*-алкан, равное 600 нм³/м³, часто применяется для гидроизомеризации, однако в наших экспериментах мы использовали повышенное соотношение 1200 нм³/м³ (Таблица 4). Это позволяло подавлять реакции коксообразования, вероятность протекания которых в лабораторных условиях выше по сравнению с промышленными.

Таблица 4 – Параметры процесса гидроизомеризации *n*-гексадекана на катализаторах Pt/ZSM-5, Pt/ZSM-23 и Pt/SAPO-11

Параметр	Значение
Температура, °С	300; 360; 400
Давление, МПа	4
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1
Соотношение H ₂ / <i>n</i> -гексадекан, нм ³ /м ³	1200

Перед началом каталитических испытаний катализатор прошел стадии сушки и активации. Сушка катализатора проводилась в токе азота 3 ч при температуре 450 °С со скоростью подъема температуры 10 °С/ч. После установки переключались на ток водорода, температуру снижали до 300 °С и при соотношении H₂/*n*-C₁₆ не менее 1200 нм³/м³ образцы выдерживали в течение 6 ч. После чего начиналась подача сырья, эксперимент длился 6 ч, при каждой температуре процесса с отбором проб продуктов реакции каждые 2 ч.

Полученные данные по изомеризации в интервале температур 300–400 °С представлена на Рисунках 8 и 9.

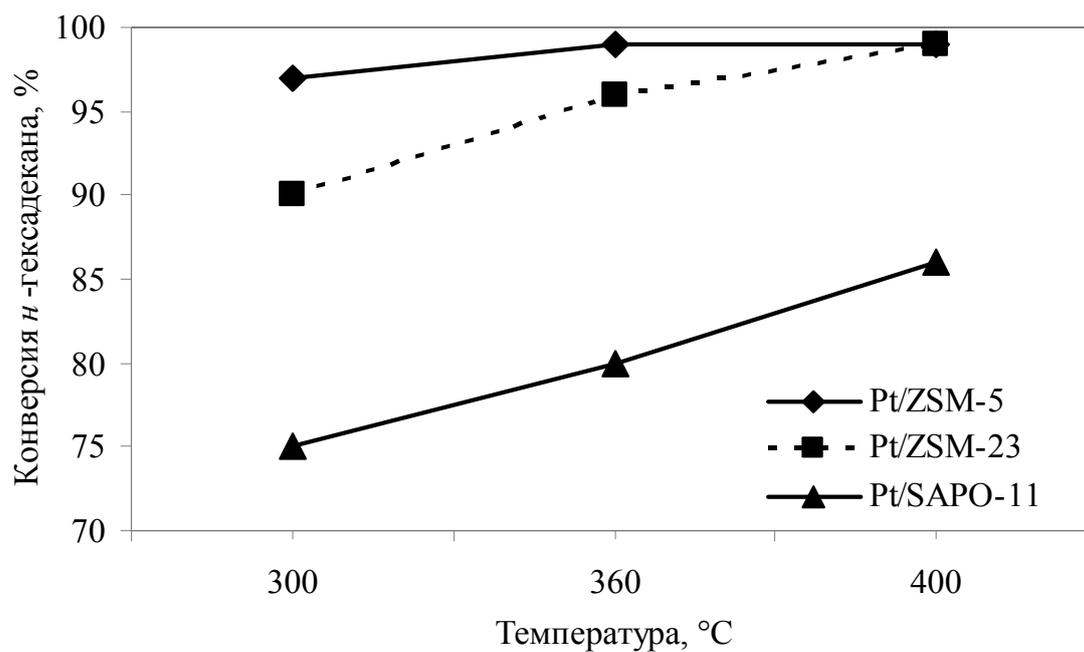


Рисунок 8 – Зависимость конверсии *n*-гексадекана от температуры процесса

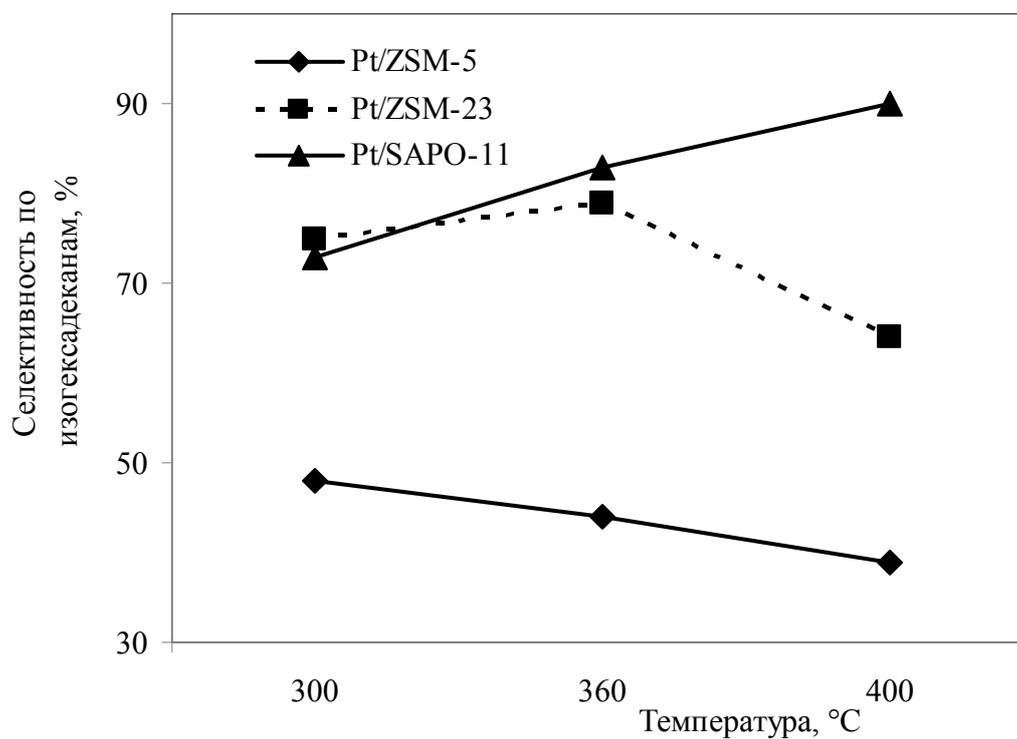


Рисунок 9 – Зависимость селективности образования изогексадеканов от температуры процесса

Катализаторы Pt/ZSM-5, Pt/ZSM-23 при температуре выше 360 °С теряют активность (Таблица 5), а Pt/SAPO-11 позволяет увеличить конверсию и селективность до 90% при повышении температуры от 360 до 400 °С.

Таблица 5 – Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана на изученных цеолитах

Образец катализатора	Температура, °С	Конверсия <i>n</i> -гексадекана, % мас.	Селективность по изогексадеканам, % мас.
Pt/ZSM-5	300	97	38
	360	99	44
	400	99	39
Pt/ZSM-23	300	90	75
	360	96	79
	400	99	64
Pt/SAPO-11	300	75	83
	360	86	90
	400	88	81

Установлено, что цеолиты Pt/ZSM-5 и Pt/ZSM-23 показали высокие значения конверсии при данных условиях проведения процесса (Таблица 5). Высокую активность образцов этих цеолитов можно объяснить наличием большого числа сильных кислотных центров. Максимальное значение конверсии гексадекана на Pt/SAPO-11 составило 86% по массе при 400 °С, что объясняется меньшим количеством сильных кислотных центров чем у образцов катализатора с цеолитами.

Таким образом, наиболее высокие значения конверсии в процессе изодепарафинизации показали цеолиты Pt/ZSM-5 и Pt/ZSM-23.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны и реализованы способы получения из доступных продуктов нефтехимии присадок, повышающих цетановое число и противоизносные характеристики дизельных топлив.
2. В результате нитрования фракции 87 °С(НК) – 195 °С побочных продуктов производства бутанолов, масляных альдегидов, 2-этилгексанола, 2-этилгексановой кислоты и этилбензола (КОН-92), получена смесь алкилнитратов, нитроспиртов и алкиловых эфиров азотной кислоты, выход которой на взятое сырье составляет 40%. Установлено, что синтезированная композиция в концентрации 0,2–0,3 % мас. повышает цетановое число дизельного топлива ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» на 6 пунктов.
3. Установлено, что добавка этиловых и бутиловых эфиров ряда органических двухосновных кислот (концентрация 0,1–0,5 % мас. к дизельному дистилляту ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез») снижает величину СДПИ с 634 до 420 мкм. Высококипящие фракции (260–300 °С) КОН-92 при добавлении 1% об. к гидроочищенной фракции ПАО АНК «Башнефть» понижают величину СДПИ с 500 до 340 мкм.
4. На примере *n*-гексадекана установлено, что использование катализаторов Pt/ZSM-5 и Pt/ZSM-23 позволяет проводить гидроизомеризацию *n*-алканов с конверсией 95% мас. при 360 °С. В этих условиях силикоалюмофосфат обеспечивает выход целевых изоалканов более 80%.
5. Катализаторы Pt/ZSM-5, Pt/ZSM-23 при температуре гидроизомеризации выше 360 °С теряют активность. Платиносодержащий алюмосиликат Pt/SAPO-11 эффективен в эксплуатации в интервале температур 360–400 °С и обеспечивает селективность образования изогексанов 80–90 %.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Alipov D.E. Bifunctional additive and its influence on operational and ecological performance of diesel fuels / D.E. Alipov, G.M. Zinnatullina, O.A. Baulin, M.N. Rakhimov, Sh.T. Aznabaev // SCOPUS, Socar Proceedings.– 2016.– №1.– Pp.58-64.
2. Alipov D.E. Lubricity improvement of diesel fuels / D.E. Alipov, A.V. Mamlieva, V.O. Berkan, G.M. Zinnatullina, O.A. Baulin, M.N. Rakhimov // SCOPUS, PONTE International Journal of Sciences and Research.– 2017.– Vol. 73, №12/SI.– Pp.142-148.
3. Алипов Д.Е. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Д.Е. Алипов, Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, А.Ю. Спащенко, Р.Т. Шайхутдинова // SCOPUS, SOCAR Proceedings.– 2018.– №2.– С.77-81.
4. Алипов Д.Е. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив / Д.Е. Алипов, Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, Ф.А. Шахова, А.И. Мухамадеева, Е.М. Карпенко, Э.Т. Гумерова, А.Ю. Спащенко // Нефтегазовое дело.– 2014.– Т.12, №2.– С.92-99.
5. Алипов Д.Е. Исследование влияния *орто*-фталатов и сложных эфиров на смазывающую способность дизельного топлива / Д.Е. Алипов, А.В. Мамлиева, В.О. Беркань, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Известия Самарского научного центра РАН.– 2016.– Т.18, №4-6.– С.1075-1079.
6. Алипов Д.Е. Использование отходов производства растительных масел для получения компонентов биодизеля / Д.Е. Алипов, Н.К. Досказиева, Л.И. Байтлесова // Нефтегазовое дело.– 2016.– Т.14, №1.– С.254-257.
7. Алипов Д.Е. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации *n*-алканов / Д.Е. Алипов, В.О. Беркань, Ш.Т. Азнабаев, Г.М. Сидоров // Башкирский химический журнал.– 2017.– Т.24, №1.– С.67-72.
8. Алипов Д.Е. Влияние фракции кубового остатка ректификации бутиловых спиртов на смазывающую способность дизельного топлива / Д.Е. Алипов, Л.К. Минибаева, В.В. Янышев, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // 64-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: тез. докл. конференции.– Уфа: УГНТУ, 2013.– С.99-101.
9. Алипов Д.Е. Биотестирование как метод определения токсичности присадок к дизельному топливу / Д.Е. Алипов, О.А. Баулин, Г.М. Зиннатуллина, Н.Г. Жукова, Ф.А. Шахова // Материалы IV Всероссийской конференции «Молодежная наука в развитии регионов».– Пермь, 2014.– С.125-128.
10. Алипов Д.Е. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив / Д.Е. Алипов, Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, Ф.А. Шахова, А.И. Мухамадеева, Е.М. Карпенко, Э.Т. Гумерова, А.Ю. Спащенко // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.– 2014.– №2(275).– С.43-51.
11. Алипов Д.Е. Применение соединений эфирного типа в качестве компонентов экологически чистых дизельных топлив / А.М. Еремеева, Н.К. Кондрашева, К.С. Нелькенбаум // VIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2015».– Уфа: УГНТУ, 2015.– Т.1.– С.362-363.
12. Алипов Д.Е. Новые экологические требования к легким и тяжелым бункерным топливам / В.А. Рудко, А.А. Шайдулина, Р.Р. Коноплин, Н.К. Кондрашева // V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи-2015» / УГНТУ.– Уфа.– 2015.– С.99-102.

13. Алипов Д.Е. Улучшение противоизносных свойств гидроочищенного дизельного топлива / А.М. Еремеева, Н.К. Кондрашева, К.С. Нелькенбаум // V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи-2015» / УГНТУ.– Уфа.– 2015.– С.106-109.
14. Alipov D.E. Synthesis of cetane boost additive for diesel fuel / D.E. Alipov, A.V. Mamlieva, V.O. Berkan, O.A. Baulin, Yu.G. Andrianova // «Science, youth and culture».– Королев, 2016.– С.223-225.
15. Алипов Д.Е. Методы газовой хроматографии при анализе малых объемов углеводородных веществ на примере лабораторной установки ПКУ-2 / Д.Е. Алипов, И.Г. Лапшин, И.А. Мустафин, В.С. Сальников // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2016».– Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2016.– С.148-150.
16. Алипов Д.Е. Исследование влияния *орто*-фталатов и сложных эфиров на смазывающую способность дизельного топлива / Д.Е. Алипов, А.В. Мамлиева // 67-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: тез. докл. конференции.– Уфа: УГНТУ, 2016.– С.120.
17. Alipov D.E. The method for increasing the cetane number of diesel fuel / D.E. Alipov, A.V. Mamlieva // 67-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: тез. докл. конференции.– Уфа: УГНТУ, 2016.– С.397-398.
18. Алипов Д.Е. Разработка присадок, улучшающих смазывающие и окислительные свойства дизельного топлива / Д.Е. Алипов, А.М. Еремеева, Н.К. Кондрашева, К.С. Нелькенбаум // IX Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2016».– Уфа: УГНТУ, 2016.– Т.1. – С.184-185.
19. Алипов Д.Е. Разработка технологии улучшения качества моторного топлива / Д.Е. Алипов, А.М. Еремеева, Н.К. Кондрашева, К.С. Нелькенбаум // X Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2017».– Уфа: УГНТУ, 2017.– Т.1.– С.87-88.
20. Алипов Д.Е. Исследование смазывающей способности *орто*-фталатов / Д.Е. Алипов, А.В. Мамлиева, В.О. Беркань // Международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие нефтегазового комплекса: интеграция теории и практики».– Оренбург: РГУНГ им. И.М. Губкина, 2017.– С.192-194.
21. Алипов Д.Е. Применение кубовых остатков нефтехимии в качестве противоизносных компонентов дизельных топлив / Д.Е. Алипов, А.Р. Амиров, О.А. Баулин // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXXII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2019».– Уфа: УГНТУ, 2019.– С.59-60.