

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Повышение эффективности работы установки депарафинизации дизельных топлив зимних и арктических марок

УДК 665.753.4:665.637.73

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Веровкин Евгений Васильевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Францина Евгения Владимировна	К.Т.Н		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король Ирина Степановна	К.Х.Н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Химическая технология топлива и газа	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.04.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.Л.1), СБЮ(п. 1.1,4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), CDIO (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать новые технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.13) (ОК-9, ОК-10, ОК-13, ПК-4, 7, 10, 12 -17, 26) CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), CDIO (п. 2.2)
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) CDIO(^ 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), CDIO (п. 2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), CDIO (п. 2.4)
P9	Активно владеть иностраннным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14) , Критерий 5 АИОР (а.2.2), CDIO (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) CDIO(^ 4.7, 4.8, 3.1)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология, специализация
Химическая технология топлива и газа

Отделение школы (НОЦ) Химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Веровкин Евгений Васильевич

Тема работы:

Повышение эффективности работы установки депарафинизации дизельных топлив зимних и арктических марок

Утверждена приказом директора (дата, номер)	
---	--

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21.05.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объектом исследования является установка каталитической депарафинизации для производства дизельных топлив зимних и арктических марок. Реактор процесса депарафинизации работает в непрерывном режиме. Исходными данными для исследования являются составы сырья, поступающего на установку депарафинизации, режимы эксплуатации установки, катализатор.
---------------------------------	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>1. Обзор литературы</p> <p>1.1. Дизельные топлива, их виды и марки, области применения</p> <p>1.2. Физико-химические и эксплуатационные свойства дизельных топлив</p> <p>1.3. Современные требования, предъявляемые к качеству дизельных топлив для холодных климатических зон</p> <p>1.4. Технологии производства дизельных топлив – каталитическая депарафинизация</p> <p>1.4.1. Химизм процесса и используемые катализаторы</p> <p>1.4.2. Влияние технологических параметров на процесс</p> <p>1.5. Постановка цели и задач исследования</p> <p>2. Объект и метод исследования</p> <p>2.1. Объект исследования</p> <p>2.2. Метод исследования</p> <p>3. Экспериментальная часть</p> <p>3.1. Исследование влияния технологических режимов в реакторе и состава сырья на эффективность превращения парафинов в реакторе</p> <p>3.1.1. Исследование влияния температуры</p> <p>3.1.2. Исследование влияния давления</p> <p>3.1.3. Исследование влияния расхода сырья</p> <p>3.1.4. Исследование влияния расхода водорода</p> <p>3.2. Определение оптимальных технологических режимов для получения дизельного топлива зимних и арктических марок</p> <p>3.3. Расчет теплотворной способности дизельных топлив зимних и арктических марок для использования в условиях холодной климатической зоны</p> <p>4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p> <p>5. Социальная ответственность</p> <p>Заключение</p> <p>Список публикаций</p> <p>Список используемых источников</p>
<p>Перечень графического материала</p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>доцент Отделения социально-гуманитарных наук, к.т.н., Креницына Зоя Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>доцент Отделение контроля и диагностики, к.х.н., Король Ирина Степановна</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>доцент Отделение иностранных языков, к.ф.н., Сыскина</p>

	Анна Александровна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском языке: Обзор литературы	
На английском языке: Literature review	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	15.01.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Францина Евгения Владимировна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Веревкин Евгений Васильевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Веревкину Евгению Васильевичу

Институт	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	18.04.01 «Химическая технология»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ причин и следствия проблем, оценка коммерциализации проекта.</i>
2. <i>Инициация проекта</i>	<i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий</i>
3. <i>Планирование управления научно-техническим проектом</i>	<i>Разработка графика проведения научного исследования. Определение бюджета научно – технического исследования (НТИ)</i>
4. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Проведение оценки экономической эффективности исследования компьютерно-моделирующих программ процессов каталитической депарафинизации</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	12.03.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Веревкин Евгений Васильевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Веревкин Евгений Васильевич

Институт	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объектом исследования является установка каталитической депарафинизации для производства дизельных топлив зимних и арктических марок. Методика – удаление высокомолекулярных парафинов из дизельной фракции. Рабочая зона – моделирование установки каталитической депарафинизации в лаборатории ОХИ ТПУ. Область применения – нефтеперерабатывающая промышленность</p>
---	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность 1.1. Анализ вредных и опасных факторов, возникающих на производстве: 1.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований:</p>	<p>1.1 Вредные и опасные факторы, которые может создать объект исследования: Опасные физические факторы возникают при работе оборудования каталитической депарафинизации. В данном производстве такими факторами могут быть повышенная температура воздуха и рабочих поверхностей (реактор, контактный аппарат, теплообменное оборудование), повышенный уровень шума (трубопровод, насосы, компрессоры, десорбер), повышенные значения напряжения электрического тока (насосы, компрессоры). Опасные химические факторы обусловлены наличием вредных химических веществ на установке очистки газа: сероводород; оксид углерода; углеводороды; моноэтаноламин; аммиак. Средства защиты: ограничение контакта с вредными веществами, соблюдение инструкций при выполнении работ на установке, проведение инструктажей, применение средств индивидуальной защиты (спецодежда, перчатки, противогазы, каски, сапоги). ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. 1.2 Вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований: микроклимат, недостаточная освещенность рабочей зоны, электромагнитное излучение (источником является компьютер), опасность возникновения пожара, поражение электрическим током. 1.ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. 2.ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. 3.СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Естественное и искусственное освещение. 4.СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Гигиенические требования к персональным электронно- вычислительным</p>
--	---

	<p>машинам и организации работы.</p> <p>5.СанПиН 2.2.4.548–96. Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.</p> <p>6.СНиП 23–05–95. Естественное и искусственное освещение.</p>
2. Экологическая безопасность:	<p>Защита селитебной зоны: объект по переработке нефти относится к I классу опасности. Санитарно-защитная зона – 1000 м.</p> <p>Выбросами в атмосферу на производстве являются: сероводород; оксид углерода; сернистый ангидрид; окись азота; углеводороды;</p> <p>Для защиты гидросферы предусмотрено: обвалование площадок; дренажные емкости для сбора розливов нефтепродуктов; сточные воды проходят механическую очистку.</p> <p>Защита литосферы осуществляется утилизацией отходов производства, установленным регламентом производства.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. СанПиН 2.2.1/2.1.1.-14 Санитарно-защитные зоны, санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов; 2. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений; 3. ГОСТ 17.1.3.13–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнений
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>Вероятные чрезвычайные ситуации при проведении исследований: возникновение пожара на рабочем месте. Противопожарная защита: в случае возникновения ЧС предусмотрены первичные средства пожаротушения: огнетушители ОП-10 и ОУ-5 для тушения электрооборудования.</p> <p>22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.</p>
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<p>Правовые нормы трудового законодательства, регулирующие соблюдение безопасности при работе в производственных помещениях.</p> <p>Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018)</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	12.03.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Король Ирина Степановна	к. х. н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Веревкин Евгений Васильевич		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 130 с., 31 рис., 39 табл., 46 источников литературы, 2 прил.

Ключевые слова: каталитическая депарафинизация, дизельное топливо, низкотемпературные свойства, математическая модель, оптимизация.

Объектом исследования является установка каталитической депарафинизации производства дизельных топлив зимних и арктических марок.

Цель работы – выработка рекомендаций по работе установки депарафинизации при производстве дизельных топлив зимних и арктических марок путем исследования эффективности процесса с использованием математической модели.

Методология проведения исследования: исследование влияния технологических параметров и состава сырья на эффективность процесса каталитической депарафинизации проводилось с использованием метода математического моделирования.

В процессе исследования проводились эксперименты по изучению влияния температуры, давления, расхода сырья, расхода водородсодержащего газа на выход дизельной фракции, температуру застывания, предельную температуру фильтруемости.

В результате исследования были определены оптимальные технологические режимы для получения дизельного топлива зимних и арктических марок. Рассчитана теплотворная способность дизельных топлив зимних и арктических марок для использования в условиях холодной климатической зоны.

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

Перечень условных обозначений, сокращений:

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ЦЧ – цетановое число

ПТФ - предельная температура фильтруемости

ДЗп – дизельное зимнее топливо с присадкой

ДАп – дизельное арктическое топливо с присадкой

ВСГ – водородсодержащий газ

УВ – углеводороды

КМС – компьютерная моделирующая система

Содержание

Введение.....	13
1 Обзор литературы.....	16
1.1 Дизельные топлива, их виды и марки, области применения.....	16
1.2 Физико-химические и эксплуатационные дизельных топлив.....	18
1.2.1 Воспламеняемость и горючесть.....	18
1.2.2 Фракционный состав.....	20
1.2.3 Вязкость и плотность.....	21
1.2.4 Низкотемпературные свойства.....	23
1.2.5 Испаряемость.....	25
1.2.6 Совместимость с конструкционными материалами.....	26
1.3 Современные требования, предъявляемые к качеству дизельных топлив для холодных климатических зон.....	28
1.4 Технологии производства дизельных топлив – каталитическая депарафинизация.....	30
1.4.1 Химизм процесса и используемые катализаторы.....	35
1.4.2 Влияние технологических параметров на процесс.....	39
2 Объект и метод исследования.....	42
2.1 Объект исследования.....	42
2.2 Метод исследования.....	46
3 Экспериментальная часть.....	50
3.1 Исследование влияния технологических режимов в реакторе и состава сырья на эффективность превращения парафинов в реакторе.....	50
3.1.1 Исследование влияния температуры.....	50
3.1.2 Исследование влияния давления.....	53
3.1.3 Исследование влияния расхода сырья.....	56
3.1.4 Исследование влияния расхода водородсодержащего газа.....	59
3.2 Определение оптимальных технологических режимов для получения дизельного топлива зимних и арктических марок.....	62

3.3	Расчет теплотворной способности дизельных топлив зимних и арктических марок для использования в условиях холодной климатической зоны.....	65
3.3.1	Расчет теплотворной способности зимнего дизельного топлива.....	65
3.3.2	Расчет теплотворной способности арктического дизельного топлива.....	68
4	Финансовый менеджмент, ресурсо-эффективность и ресурсосбережение.....	72
4.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	73
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	73
4.1.2	Диаграмма Исикавы.....	74
4.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	74
4.1.4	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	76
4.2	Инициация проекта.....	76
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	79
4.3.1	Разработка графика проведения научного исследования.....	79
4.3.2	Бюджет научно-технического исследования.....	79
4.3.3	Организационная структура проекта.....	85
4.3.4	Матрица ответственности.....	85
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	86
5	Социальная ответственность.....	88
5.1	Производственная безопасность.....	88
5.1.1	Анализ вредных и опасных факторов, возникающих на производстве.....	88
5.1.2	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.....	90

5.2	Экологическая безопасность.....	92
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	96
5.4	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	98
	Заключение.....	99
	Список публикаций.....	101
	Список литературы.....	102
	Приложение А.....	107
	Приложение Б.....	109

Введение

Дизельное топливо – один из самых массовых продуктов, применяемых на автомобильном транспорте.

Получение дизельного топлива происходит путем прямой перегонки и в каталитических процессах переработки керосино-дизельных фракций нефти. Дизельное топливо состоит в основном из керосиновых, газойлевых, а иногда и лигроиновых фракций. В групповой состав дизельного топлива преимущественно входят парафиновые и нафтеновые углеводороды, а также незначительное количество ароматических углеводородов [1].

Особенности фракционного и химического состава дизельных топлив определяют зависимость их свойств от температурных условий применения, в связи, с чем различают дизельные топлива для умеренного, холодного и арктического климатов. В России наблюдается дефицит производства низкозастывающих дизельных топлив, обусловленный климатом значительной части регионов страны, а также освоением северных регионов и Арктики. Существующая потребность в данном виде топлива покрывается менее чем наполовину. Данная статистика определяет важность и востребованность производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

В связи с повышением потребности в дизельных топливах возрастает и значимость процессов их производства. Одним из наиболее современных процессов производства данного вида топлива является процесс каталитической депарафинизации.

Основная тенденция в совершенствовании процесса депарафинизации направлена на разработку отечественных катализаторов. Также проводятся исследования влияния различных конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях.[2]

Недостаточно изученными являются термодинамические закономерности процесса каталитической депарафинизации, а также закономерности влияния свойств молекул индивидуальных углеводородов на

их низкотемпературные свойства и цетановое число. Их исследование позволяет осуществить моделирование данного процесса с целью его совершенствования.

Целью данной магистерской диссертации является выработка рекомендаций по работе установки депарафинизации при производстве дизельных топлив зимних и арктических марок путем исследования эффективности процесса с использованием математической модели.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование влияния технологических режимов в реакторе и состава сырья на эффективность превращения парафинов в реакторе ;
2. Исследование влияния температуры на выход дизельной фракции, температуры застывания, предельной температуры фильтруемости;
3. Исследование влияния давления на выход дизельной фракции, температуры застывания, предельной температуры фильтруемости;
4. Исследование влияния расхода сырья на выход дизельной фракции, температуры застывания, предельной температуры фильтруемости;
5. Исследование влияния расхода водорода на выход дизельной фракции, температуры застывания, предельной температуры фильтруемости;
6. Определение оптимальных технологических режимов для получения дизельного топлива зимних и арктических марок;
7. Расчет теплотворной способности дизельных топлив зимних и арктических марок для использования в условиях холодной климатической зоны.

Практической значимостью работы является подбор оптимальных режимов работы промышленной установки каталитической депарафинизации с использованием математической модели процесса.

Основные результаты по теме магистерской диссертации были представлены на XXI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения

недр», г.Томск; XXII Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященном 155 - летию со дня рождения академика В. А. Обручева, 135 - летию со дня рождения академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы и 110 – летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, г.Томск.

1 Обзор литературы

1.1 Дизельные топлива, их виды и марки, области применения

Дизельное топливо – это нефтяная фракция, выкипающая в пределах 180...350 °С, по внешнему виду, представляющая собой прозрачную жидкость от желтого до светло-коричневого цвета. Дизельные топлива вырабатывают из продуктов прямой перегонки нефти, подвергнутых гидроочистке и в некоторых случаях депарафинизации, а также смешением этих продуктов с газойлем каталитического крекинга (до 20 % в составе смеси). К топливу допускается добавление присадок [3].

Компонентами дизельных топлив являются:

- прямогонная среднестиллятная фракция;
- газойль термического крекинга;
- газойль каталитического крекинга;
- газойль гидрокрекинга.

В таблице 1 приведен групповой углеводородный состав летних базовых дизельных топлив, вырабатываемых 5-ю крупными нефтеперерабатывающими заводами Европейской части России и принадлежащими различным нефтяным компаниям. Выбор топлив обусловлен тем, что групповой углеводородный состав летнего дизельного топлива, выпускаемого на каждом конкретном крупном НПЗ относительно стабилен в силу постоянства сырьевой базы. Все образцы топлив отобраны после блока гидроочистки и не содержат присадок [2].

Таблица 1 – Групповой химический состав дизельных топлив [4]

№ п/п	Наименование показателей	Топливо 1	Топливо 2	Топливо 3	Топливо 4	Топливо 5
1.	Парафино-нафтеновые углеводороды, % (ВЭЖХ)	63,5	60,9	57,4	59,0	63,9
2.	Арены моно-	24,2	29,9	29,8	27,8	32,4
	би-	11,0	8,5	11,0	12,0	3,4
	поли-	1,2	0,7	1,8	1,2	0,3
3.	∑ Аренов би- и поли-	12,2	9,2	12,9	13,2	3,7
4.	∑ Аренов	36,5	39,1	42,6	41,0	36,1
5.	Содержание n-алканов, % (ГЖХ)	13,5	10,9	10,6	14,7	9,1
6.	Число атомов «С» в УВ цепи	C ₁₀ -C ₂₄	C ₁₀ -C ₂₄	C ₉ -C ₂₄	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₀ -C ₂₄
7.	∑ до C ₁₅ , % (низкоплавкие)	6,5	5,1	5,25	7,0	5,2
8.	∑ C ₁₆ -C ₂₁ , % (среднеплавкие)	6,0	5,3	4,45	6,7	3,1
9.	∑ C ₂₂ и выше, % (высокоплавкие)	1	0,5	0,85	1	0,8
10.	∑ C ₁₆ и выше, % (среднеплавкие и высокоплавкие)	7,0	5,8	5,3	7,7	3,9
11.	$k_1 = \sum C_{22} \geq \sum \leq C_{15}$	0,15	0,1	0,16	0,14	0,15
12.	$k_2 = \sum C_{22} \geq \sum n\text{-алканов}$	0,07	0,05	0,08	0,07	0,09

Основные потребители дизельного топлива – железнодорожный транспорт, грузовой автотранспорт, водный транспорт, военная техника, дизельные электрогенераторы, сельскохозяйственная техника, а также легковой дизельный автотранспорт.

Условия применения дизельных топлив определяются особенностями рабочего процесса дизеля и условиями эксплуатации изделий автотракторной техники, на которой установлены дизели. Специфической особенностью дизельного двигателя является то, что смесеобразование в нем происходит непосредственно в камере сгорания, а образовавшаяся рабочая смесь самовоспламеняется за счет энергии адиабатически сжатого воздуха [9].

Условия испарения, смесеобразования и сгорания в дизеле значительно отличаются от условий, в которых протекают эти процессы в карбюраторном двигателе. Впрыск топлива производится в среду горячего (500...700 °С) и сильно сжатого воздуха (степень сжатия воздуха в дизеле достигает 14...18 и выше). Для обеспечения хорошего распыла (средний диаметр капель 10...100

мкм) и смесеобразования топливо в цилиндр подается под давлением (до 150 МПа и выше). Для этого используется специальная аппаратура, включающая насосы высокого давления и форсунки или насосы-форсунки. Вследствие этого, топливная система дизеля гораздо сложнее, чем у карбюраторного двигателя. Топливо в дизельном двигателе выполняет не только роль горючего, но и используется в качестве смазочного материала трущихся деталей топливной аппаратуры. Процесс смесеобразования включает: распыливание вводимой порции топлива, распределение капель в камере сгорания, испарение и диффузию паров топлива [9].

В быстроходных дизелях смесеобразование осуществляется в весьма короткие промежутки времени (за 0,003...0,006 с). К началу воспламенения (период задержки воспламенения составляет 0,0016...0,003 с) процессы смесеобразования не успевают завершаться во всем объеме камеры сгорания, продолжают развиваться одновременно с процессом горения топливно-воздушного заряда. При этом вследствие температуры скорость процессов физико-химической подготовки, еще не участвующего в горении топлива, значительно увеличивается. Однако, в дальнейшем условия воспламенения и горения топлива, особенно поступающего в конце впрыска, ухудшаются за счет недостаточного подвода кислорода в зону реакции и фракционирования при испарении капель топлива, так как в последнюю очередь испаряются и участвуют в горении высококипящие углеводороды с большой молекулярной массой. В этих условиях горение последних порций топлива замедляется и в условиях повышенных нагрузок является одной из причин дымления двигателя [9].

1.2 Физико-химические и эксплуатационные дизельных топлив

1.2.1 Воспламеняемость и горючесть

Воспламеняемость и горючесть дизельных топлив характеризуются воспламеняемостью при адиабатическом сжатии воздуха в двигателе и протеканием процесса сгорания после воспламенения.

Одним из показателей, характеризующих воспламеняемость дизельных топлив, является температура вспышки.

Температура вспышки – самая низкая температура топлива (в стандартных условиях), при которой над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для дальнейшего горения [6].

Температуру вспышки нормируют для ограничения количества фракций в дизельном топливе с более высоким давлением насыщенных паров. Этот показатель служит главным образом для оценки пожаровзрывоопасности, что необходимо для правильной организации хранения дизельных топлив [6].

Согласно ГОСТ 305-2013 предусматривается выпуск топлив с температурой вспышки не ниже 40 °С – для дизелей общего назначения и не ниже 62 °С – для тепловозных и судовых дизелей [7].

Основным показателем, характеризующим воспламеняемость и эффективность сгорания дизельного топлива в двигателе, является **цетановое число** – условная величина, численно равная процентному (по объему) содержанию цетана (н-гексадекана) в смеси его с альфа-метил-нафталином, которая по самовоспламеняемости эквивалентна испытываемому топливу в стандартных условиях испытаний [8].

Цетановое число определяет промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала его горения. Чем оно выше, тем более спокойно и плавно горит топливная смесь и тем лучше работает двигатель. Чем выше цетановое число топлива, тем ниже скорость нарастания давления (рисунок 1) и тем менее жестко работает дизель.

Однако с повышением цетанового числа сверх оптимального, ухудшается экономичность дизеля в среднем на 0,2...0,3 % и повышается дымность отработавших газов, на единицу цетанового числа повышается на 1,0...1,5 единицы картриджа [9].

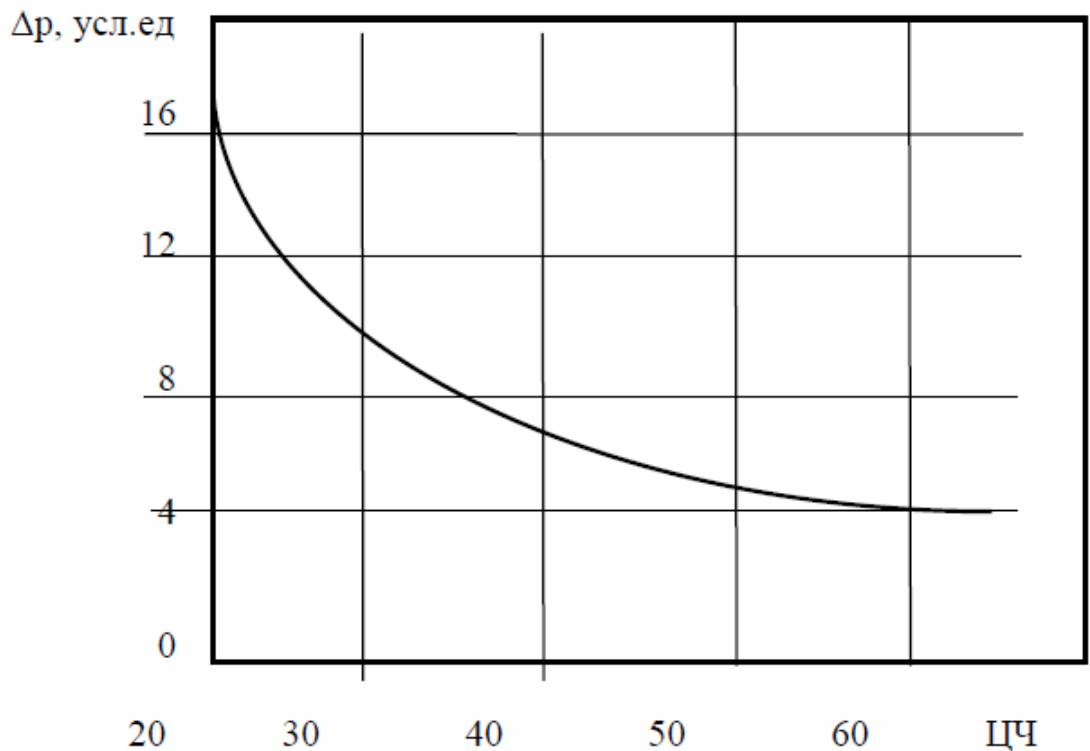


Рисунок 1 – Зависимость скорости нарастания давления в дизеле от цетанового числа (ЦЧ)

Цетановое число топлив зависит от их углеводородного состава. Наиболее высокими цетановыми числами обладают нормальные парафиновые углеводороды, а самые низкие цетановые числа у ароматических углеводородов. Остальные углеводороды занимают промежуточное состояние.

Цетановое число дизельных топлив, выпускаемых отечественной промышленностью, установлено не ниже 45. Применение топлив с цетановым числом менее 40 приводит к жесткой работе дизеля, а более 50 – к увеличению удельного расхода топлива вследствие уменьшения полноты сгорания [11].

1.2.2 Фракционный состав

Фракционный состав дизельного топлива влияет на полноту сгорания, условия распыливания, дымность выхлопа, степень нагарообразования. При высоком содержании легких фракций увеличивается давление сгорания, двигатель работает более жестко. В то же время утяжеление топлива ухудшает условия распыливания, уменьшает скорость образования рабочей смеси,

приводит к повышенному дымлению и снижению экономичности двигателя. Оптимальный фракционный состав диктуется конструктивными особенностями дизелей и условиями их эксплуатации [10].

Установлены следующие ограничения по температуре перегонки 50% и 95% (соответственно) по ГОСТ 305-2013: для летнего дизтоплива – не выше 280 °С и 360 °С, для зимнего дизтоплива – не выше 280 °С и 360 °С, для арктического дизтоплива – не выше 280 °С и 360 °С [7].

1.2.3 Вязкость и плотность

Вязкость и плотность в значительной мере определяют процессы испарения и смесеобразования в дизеле, поскольку от них зависит форма и строение топливного факела, размеры образующихся капель, дальность проникновения капель в камеру сгорания. Более низкая плотность и вязкость обеспечивают лучшее распыливание топлива, а с повышением указанных показателей увеличивается диаметр капель и уменьшается полнота их сгорания, что приводит к увеличению удельного расхода топлива, росту дымности отработавших газов.

Плотность топлива в соответствии с ГОСТ 305–2013 нормируется при 20 °С: для летнего дизельного топлива – не более 860 кг/м³, зимнего – не более 840 кг/м³, арктического – не более 830 кг/м³ [7]. Увеличение плотности свидетельствует о повышенном содержании тяжёлых фракций и примесей.

В современных дизелях топливо к форсункам подают и дозируют насосы плунжерного типа. Гильза и плунжер являются прецизионной парой с диаметральной зазором 0,002...0,003 мм. Вязкость топлив должна быть такой, чтобы обеспечить минимальное подтекание топлива через зазоры и смазку прецизионных пар топливного насоса. Это ограничивает минимально допустимый уровень вязкости топлив. Топлива с высоким уровнем вязкости обычно имеют плохие низкотемпературные свойства, и их применение при отрицательных температурах вызывает осложнения при подаче топлива в

двигатель. Кроме того, вязкость влияет на распыливание топлива в камере сгорания (рисунок 2) [3].



Рисунок 2 – Схема факела распыливания топлива

а) – при повышенной вязкости топлива; б) – при малой вязкости топлива

О качестве распыливания принято судить по среднему диаметру образующихся капель. При повышении вязкости топлива качество распыливания его ухудшается, но увеличивается глубина проникновения капель в среду сжатого воздуха. Если вязкость сильно возрастет, то для обеспечения поршневого распыливания необходимо увеличивать давление впрыскивания. Считается, что изменение вязкости в пределах от 3 до 8 мм²/с не требует регулирования топливного насоса [9].

С точки зрения улучшения прокачиваемости и распыливания желательно было бы использовать топливо пониженной вязкости. Однако понижение вязкости ведет к понижению коэффициента подачи топлива в камеру сгорания, и как следствие – к падению мощности.

Коэффициент подачи топлива определяется из соотношения [8]:

$$K_n = \frac{V_n}{V_n}$$

где K_n – коэффициент подачи;

V_n – объем фактически поданного топлива;

V_n – объем нагнетательной полости насоса.

С увеличением вязкости топлива коэффициент подачи возрастает

(рисунок 3). Из сказанного следует, что для быстроходных дизелей топливо должно обладать определенной (оптимальной) вязкостью, которая лежит в пределах от 1,5 до 6,0 мм²/с в зависимости от марки [6].

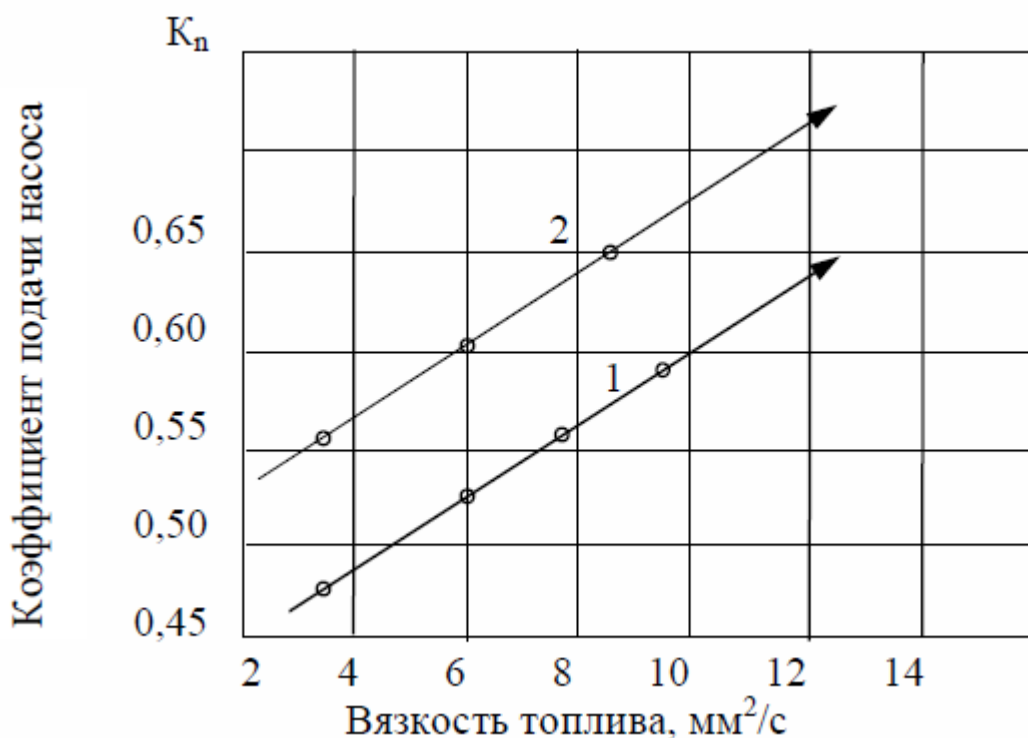


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента подачи топливного насоса K_n от вязкости топлива ν : 1) – при $n = 100 \text{ мин}^{-1}$; 2) – при $n = 1400 \text{ мин}^{-1}$

1.2.4 Низкотемпературные свойства

Одно из основных требований, предъявляемых к качеству дизельного топлива, заключается в том, чтобы оно легко прокачивалось по топливной системе и бесперебойно поступало в цилиндры двигателя. Прокачиваемость дизельного топлива оценивается следующими показателями: содержанием механических примесей и воды, вязкостью, температурами помутнения и застывания, предельной температурой фильтруемости [9].

Температуры помутнения, застывания и предельной фильтруемости – эти три показателя характеризуют в настоящее время прокачиваемость дизельного топлива при отрицательных температурах.

1.2.4.1 Температура помутнения

При понижении температуры наружного воздуха может быть нарушена нормальная подача дизельного топлива по системе питания двигателя на участке бак-насос высокого давления. Такое нарушение и даже полное прекращение подачи неизбежно наступают вследствие кристаллизации высокоплавких углеводородов, в первую очередь нормальных парафинов. При этом топливо не теряет текучесть, в то же время микрочастицы проникают только через фильтр грубой очистки. Они, задерживаясь на фильтрующем элементе в фильтре тонкой очистки, образуют непроницаемую для топлива пленку высокоплавких углеводородов, в результате чего подача топлива прекращается. Чаще всего это проявляется при пуске и прогреве дизеля, так как в подкапотном пространстве на какой-то период еще сохраняется низкая температура. Бесперебойная подача обеспечивается при температуре помутнения топлива не менее чем на 5 °С ниже температуры окружающей среды [11].

Определяется по ГОСТ 5066-91 Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации.

1.2.4.2 Температура застывания

Температура застывания топлива соответствует такой предельной температуре, при которой топливо теряет свою текучесть. Этот показатель служит приблизительным ориентиром при определении возможных предельных условий применения топлив, и в большей мере по этому показателю судят о возможностях заправки, транспортирования, слива и налива топлива [12].

Содержащиеся в топливе н-парафины при понижении температуры легко кристаллизуются. Начало кристаллизации проявляется в помутнение топлива. Затем кристаллы растут и при определенных размерах и

концентрации образуют пространственную структуру. В результате этого процесса топливо теряет подвижность.

Определяется по ГОСТ 32393-2013 Нефтепродукты. Определение температуры застывания методом вращения.

1.2.4.3 Предельная температура фильтруемости

Предельная температура фильтруемости представляет собой минимальную температуру, при которой топливо сохраняет способность прокачиваться через фильтр с установленной скоростью [12].

Определяется по ГОСТ Р 54269-2010. Топлива. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.

1.2.5 Испаряемость

Испарение топлива в дизелях начинается сразу после его впрыска в камеру сгорания и продолжается до сгорания последних порций топлива. Весь процесс испарения топлива и образование рабочей смеси происходит непосредственно в цилиндре двигателя за очень короткий промежуток времени (тысячные доли секунды). На приготовление рабочей смеси в дизеле отводится в 10 раз меньше времени, чем в бензиновом двигателе [14].

Испаряемость характеризуется таким основным показателем качества, как температурная характеристика фракционного состава, в частности температурами выкипания 50 и 96 % фракций. Испаряемость оказывает влияние на легкость и продолжительность запуска холодного двигателя, на скорость и теплоту сгорания топлива в цилиндре дизеля и, в конечном счете, на эффективность рабочего процесса.

Облегчение фракционного состава может приводить к образованию паровых пробок в системе питания, жесткой работе двигателя, затруднению пуска и прогрева из-за увеличения теплоты испарения топливовоздушной смеси и снижения температуры в камере сгорания, возрастанию периода задержки воспламенения. В то же время для производства топлив, состоящих примерно из 40 % бензиновых фракций и 60 % стандартного дизельного

топлива, требуются меньшие объемы процессов гидроочистки и депарафинизации, чем при производстве обычного дизельного топлива с таким же содержанием серы и с той же температурой застывания. Себестоимость такого топлива ниже себестоимости бензинов на 20...25 % и ниже себестоимости гидроочищенного дизельного топлива на 15...20 % [3].

Утяжеление фракционного состава топлива приведет к неполному его испарению в процессе смесеобразования, в результате чего запуск холодного двигателя, особенно при отрицательных температурах, затрудняется. Даже прогретый быстроходный двигатель при работе на тяжелом топливе не развивает максимальную мощность и дымит из-за неполного сгорания топлива. Не воспламенившиеся тяжелые фракции топлива стекают по стенкам цилиндра и смывают масло, увеличивают износ деталей цилиндра поршневой группы и вызывают разжижение масла в картере двигателя [9].

Процессы испарения и смесеобразования в дизеле, кроме температурного предела фракционного состава, зависят от таких свойств топлива, как вязкость, плотность, давление насыщенных паров, поверхностное натяжение, скрытая теплота испарения, теплоемкость, коэффициент диффузии [9].

1.2.6 Совместимость с конструкционными материалами

Для обеспечения длительной надежной эксплуатации двигателей дизельные топлива не должны химически взаимодействовать с деталями топливной аппаратуры и уплотнительно-прокладочными материалами.

Коррозионная активность дизельных топлив зависит главным образом от содержания и строения углеродсодержащих примесей. Общее содержание таких примесей, влияющих на коррозионную агрессивность (кислородные и сероорганические соединения), в дизельных топливах в 3...5 раз больше, чем в автомобильных бензинах [14].

Среди кислородных соединений преобладают органические (нафтеновые) кислоты и другие кислородсодержащие вещества, попадающие в

топливо из нефти в процессе прямой перегонки и образующиеся в процессе хранения. Однако следует иметь в виду, что скорость образования органических кислот без доступа свежего воздуха в условиях температур до 50 °С невелика, и при соблюдении правил хранения содержание органических кислот в дизельном топливе не превышает допустимых значений в течение всего установленного срока хранения [14].

Коррозионное действие серы и сернистых соединений проявляется в жидких и газообразных продуктах сгорания. В жидкой фазе наиболее агрессивны сероводород, сера и меркаптаны. Сероводород корродирует цинк, железо, медь, латунь и алюминий, однако, современные технологические процессы обеспечивают полное удаление сероводорода из дизельного топлива. Сера, если она имеется в свободном состоянии в топливе, почти мгновенно взаимодействует с медью и ее сплавами, образуя сульфиды, вследствие чего наряду с коррозией металла, приводящей к потере его массы, наблюдается образование отложений на металле. Меркаптаны вызывают износ топливной аппаратуры, причем в присутствии воды коррозионное действие усиливается [13].

Коррозионная активность сернистых соединений в продуктах сгорания проявляется за счет кислотной и газовой коррозии. При сгорании сернистые соединения образуют оксиды SO_2 и SO_3 . При высокой температуре SO_2 и SO_3 взаимодействуют с металлом в газообразном состоянии, а при понижении температуры – за счет взаимодействия с парами и каплями воды в виде H_2SO_3 и H_2SO_4 вызывают кислотную коррозию [13].

Совместимость с материалами оценивается следующими показателями качества [15]:

- массовой долей серы;
- содержанием сероводорода;
- содержанием водорастворимых кислот и щелочей;
- кислотностью;

- испытанием на медной пластинке.

1.3 Современные требования, предъявляемые к качеству дизельных топлив для холодных климатических зон

Климатические условия РФ обуславливают большую потребность в высококачественных низкозастывающих дизельных топливах, которая обеспечивается менее чем наполовину. Для дизельных топлив требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих n-парафинов C₁₈⁺ при оптимальном соотношении с n-парафинами C₁₀-C₁₅, углеводородами изостроения и моноциклическими аренами, которые являются растворителями высококипящих алканов.

В 2014 году в России вступил в действие ГОСТ Р 55475 на депарафинированное зимнее и арктическое дизельное топливо, а с 2015 года в странах Таможенного союза на производство зимнего дизельного топлива вводится ГОСТ 32511-2013 ЕВРО (таблица 2).

Таблица 2 – Требования к низкотемпературным свойствам зимнего и арктического дизельного топлива

Показатель	ГОСТ 32511 ЕВРО	ГОСТ Р 55475
Температура применения, °С	-(38÷44)	-(48÷52)
Температура помутнения, °С	-(28÷34)	-(38÷42)
Предельная температура фильтруемости, °С	-(38÷44)	-(48÷52)

Ужесточение требований по низкотемпературным свойствам дизельных топлив обусловлено морозами в отдельных регионах России (Якутии, Сибири) до минус (50-55) °С.

Температура помутнения дизельного топлива – температура, при которой величина кристаллов и их количество становятся достаточными для наблюдения мути. При предельной температуре фильтруемости (ПТФ) кристаллы n-алканов увеличиваются до размеров, способных забить стандартный фильтр с ячейкой 45 мкм, хотя топливо не теряет текучести. При

температуре застывания кристаллы n-алканов образуют пространственный каркас, при этом теряется текучесть топлива.

Как следует из таблицы 2, значение температуры помутнения дизельного топлива может быть лишь на 10 °С выше ПТФ. Использование депрессорно-диспергирующих присадок не всегда позволяет производить зимнее и арктическое топливо, поскольку добавление присадок обеспечивает снижение ПТФ, но слабо влияет на температуру помутнения. Поэтому целесообразен выбор температуры помутнения в качестве индикатора при проведении исследований процессов получения низкозастывающих дизельных топлив [5].

В России соотношение зимних и летних марок дизельных топлив значительно ниже, чем в Канаде и скандинавских странах – 12% и 20-25% соответственно [6].

Потребность в зимнем и арктическом дизельном топливе в России достигает 30% от общего производства дизельного топлива, однако фактический объем его производства составляет около 17%. Дефицит низкозастывающих дизельных топлив связан с тем, что приходится снижать конец кипения исходной дизельной фракции до 300-320 °С для зимних и до 280 °С для арктических дизельных топлив [7]. Топливо ДЗп получают добавлением депрессорных присадок к летнему дизельному топливу, его можно использовать при температуре до минус 15 °С в автомобилях и до минус 20 °С в тракторах. Затем были разработаны топлива ДЗп -25/35, ДЗп -35/45 и арктическое ДАп – с использованием депрессорно-диспергирующих присадок. Зимние дизельные топлива с депрессорно-диспергирующими присадками изготавливались по ГОСТ Р 52368, а с 2015 года – по ГОСТ 32511 на ДТ ЕВРО. Требования к дизельным топливам экологических классов К4 и К5 установлены техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 013/2011.

1.4 Технологии производства дизельных топлив – каталитическая депарафинизация

Промышленное внедрение процесса каталитической депарафинизации и изомеризации дизельного топлива впервые осуществлено фирмой Mobil в 1978 году.

Первая в России установка гидродепарафинизации дизельного топлива была построена в Ухте в 2003 году, вторая – ЛКС 35-64 на Сургутском заводе стабилизации конденсата (ЗСК) в 2004 году.

В справочнике [20] приведены сведения о процессе каталитической депарафинизации компании UOP, предназначенном для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и вакуумных газойлей. В результате переработки температура помутнения снижается на 44,4 °С, температура застывания на 19,4 °С. В процессе применяется два типа катализаторов: первый предназначен для гидрообессеривания и дезотирования, а второй – для избирательного крекинга n-парафинов. Размеры пор цеолитовой подложки катализатора депарафинизации таковы, что в них могут проникать молекулы n-алканов, в отличие от молекул разветвленных алканов. Катализаторы депарафинизации сохраняют работоспособность в течение 6-8 лет, длительность цикла между регенерациями составляет от 2 до 4 лет. Приведена принципиальная технологическая схема реакторного блока установки с разделением реакционной смеси на жидкий и газопаровой поток в горячем и холодном сепараторах высокого давления и холодном сепараторе низкого давления. В главе 8.5 представлены также данные о выходе и свойствах депарафинированного продукта, капитальные затраты на установку мощностью 165,7 м³/ч по сырью и расход энергоносителей на установке каталитической депарафинизации.

В статье [18] приведена принципиальная технологическая схема секции каталитической депарафинизации и гидроочистки С-300/1 комбинированной установки ЛК-6Ус Ачинского НПЗ (рисунок 4). Сырье секции: средняя дизельная фракция колонны К-103/2 секции С-100 + прямогонный погон

утяжеленного фракционного состава К-103/3 + барометрический соляр и верхнее циркуляционное орошение К-1 установки ВТ-битумная + керосиновая фракция К-103/1. В реакторе гидроочистки Р-301Б на катализаторе KF-757-1.3Q STARS фирмы ALBEMARLE и HR-626 фирмы AXENS происходит гидрогенолиз S, N, O – соединений и гидрирование непредельных углеводородов с незначительным экзотермическим эффектом ($\Delta t=10-20$ °С). Затем в реакторе Р-301А на катализаторе депарафинизации KF-1102-3 фирмы ALBEMARLE происходит частичный гидрокрекинг с образованием легких углеводородов. При температуре на входе в Р-301Б 400 °С, на выходе $T=420-425$ °С, а это предельная температура для катализатора депарафинизации, поэтому в Р-301А подают квенч с $T=80$ °С.

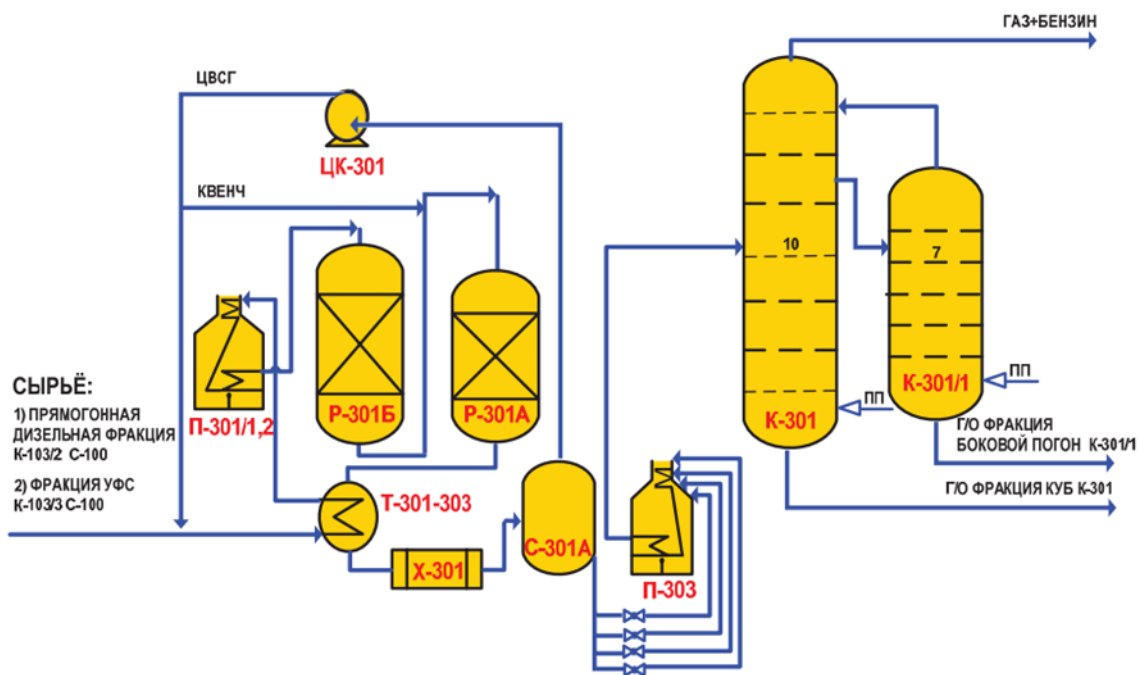


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема секции гидроочистки ДТ С-300/1, где: Р-301А – реактор депарафинизации; Р-301Б – реактор гидроочистки; П-301/1,2, П-303 – печь; ЦК-301 – циркуляционный компрессор водородсодержащего газа; Т-301-303 – теплообменники реакторного блока; Х-301 – воздушный холодильник; С-301А – сепаратор высокого давления; К-301 – колонна стабилизации; К-301/1 – колонна стабилизации бокового погона К-301; ЦВСГ – циркуляционный

водородсодержащий газ; пп – перегретый водяной пар; г/о – гидроочищенная фракция.

Состояние производства зимних дизельных топлив на шести российских НПЗ, на которых имеются установки гидродепарафинизации, рассмотрено в статье [30], в том числе и в ООО «КИНЕФ».

В ОАО «Ангарская НХК» на 2016 год был запланирован пуск установки гидроочистки и каталитической депарафинизации дизельных топлив по проекту ОАО «ВНИПИнефть» с применением технологии Exxon Mobil мощностью 4 млн т/год [21].

В работе [23] приведены основные показатели дизельных топлив, получаемых в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», и исследованы низкотемпературные свойства узкокипящих фракций сырья и гидроочищенных летнего и зимнего дизельных топлив (таблица 3). Из прямогонной дизельной фракции с содержанием серы 12000 ppm аренов 34% мас., с температурой застывания минус 34 °С и цетановым числом 46 получается гидроочищенное летнее дизельное топливо с следующей характеристикой: S=9,5 ppm, арены 28% мас., $T_{заст}=-26$ °С, цетановое число 50. Зимнее дизельное топливо имеет следующие показатели: S=5,9 ppm, арены 20% мас., $T_{заст}=-47$ °С, цетановое число 49.

Таблица 3 – Температура кипения и застывания узкокипящих дизельных фракций ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»

Отгоняемые фракции,% об.		Прямогонная дизельная фракция, °С		Гидроочищенное летнее ДТ, °С		Гидроочищенное зимнее ДТ, °С	
		T _{кип}	T _{заст}	T _{кип}	T _{заст}	T _{кип}	T _{заст}
0-10	260,5	260,5	-54,5	225	-70	195,75	-72
10-20	272,5	272,5	-46,5	239,5	-54	207	-65
20-30	281	281	-42	252,5	-47	218,75	-59
30-40	290	290	-38	263,5	-46	231,25	-56
40-50	300,5	300,5	-33	275,5	-38	246,25	-43
50-60	310,5	310,5	-27	285,0	-32	263,75	-33
60-70	322	322	-14	297	-25	283	-24
70-80	330,5	330,5	-8	313,5	-19	305,5	-14
80-90	333	333	-1	321,5	-18	312	-4
Остаток	-	-	+3	-	+10,5	-	+3

Как следует из таблицы 3, даже фракции 283-305,5 °С и 305,5-312 °С зимнего дизельного топлива, полученного в процессе гидроочистки, имеют сравнительно высокие температуры застывания – соответственно -14 °С и -4 °С. Суммарное содержание фракций >283 °С составляет 30% объема зимнего дизельного топлива.

Предложена схема производства низкозастывающего дизельного топлива с фракционированием гидроочищенного сырья: каталитической депарафинизации подвергается лишь тяжелая фракция 280 °С – к.к., а легкая фракция н.к. -280 °С используется как компонент зимнего топлива [19]. Показатели качества продукта компаундирования с выходом 92,3% мас. на сырье соответствовали требованиям к качеству зимнего дизельного топлива по ГОСТ 32511-2013 (класс 3): ПТФ -40 °С, температура помутнения -38 °С, плотность при 15 °С 838,8 кг/м³, цетановое число 47, цетановый индекс 44,9, содержание серы 48 мг/кг, фракционный состав – до 180 °С – 6% об., до 360 °С – 96,1% об., температура вспышки в закрытом тигле 72 °С. Выход

гидроочищенной фракции >280 °С при фракционировании составил 45% мас., в связи с чем мощность установки каталитической депарафинизации при равных объемах продукции может быть снижена более, чем вдвое. Как отмечают авторы статьи [19], предложенная схема производства дизельного топлива не уступает процессу изодепарафинизации: обеспечивается высокий выход топлива при незначительном снижении цетанового числа.

Схема производства зимнего дизельного топлива с направлением балластных фракций, уже имеющих требуемые низкотемпературные свойства, мимо установки депарафинизации уже внедрена в ОАО «Славнефть-ЯНОС» в октябре 2014 г. [34]. Фракцию с к.к. <290 °С и температурой помутнения минус 22 °С из стриппинга К-3/2 установки АВТ направляют на гидроочистку на установку Л-24/6, а тяжелую дизельную фракцию (<290 °С) из стриппинга К-3/3 – на гидроочистку и депарафинизацию на установку ЛЧ-24/7. Расход тяжелой фракции составляет 40% мас. от суммарного расхода дизельной прямогонной фракции, температура помутнения ее в результате депарафинизации снижается с +5 °С до -22 °С. Отмечаются следующие преимущества реализованной технологической схемы с компаундированием легкой гидроочищенной и тяжелой депарафинированной фракции:

- увеличение выпуска зимнего дизельного топлива до 140 тыс. т в месяц при производительности установки ЛЧ-24/7 60 тыс. т в месяц, высвобождение фракции реактивного топлива;
- снижение импортозависимости по платиносодержащему катализатору процесса гидроизодепарафинизации;
- снижение потребления водорода;
- увеличение скорости реакции депарафинизации из-за концентрирования тяжелых n-парафинов;
- снижение капитальных затрат и потребления топлива.

В сообщении [24] отмечается недостаток процесса каталитической депарафинизации широкой дизельной фракции – снижение выхода целевого

гидрогенизата из-за гидрокрекинга низкомолекулярных углеводородов. Авторы подвергали переработке узкокипящие фракции, при этом гидрогенизат имеет улучшенные низкотемпературные свойства без снижения цетанового числа.

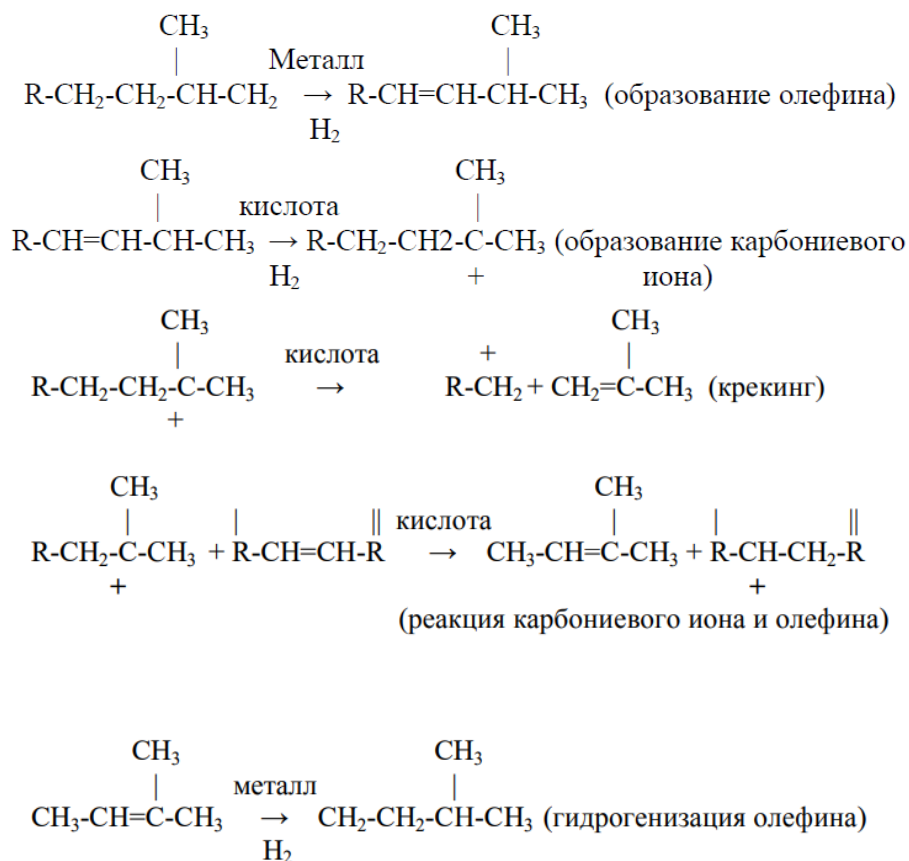
1.4.1 Химизм процесса и используемые катализаторы

Целью депарафинизации является снижение температуры помутнения и застывания дизельного топлива в зимний период времени года. Парафины, содержащиеся в дизельном топливе, способны осаждаться и образовывать кристаллы, ограничивающие текучесть дизельного топлива по мере снижения температуры.

Депарафинизация осуществляется за счет расщепления этих парафиновых соединений на меньшие молекулы нефтепродуктов с сильно сниженными способностями к парафинообразованию. Взаимодействие парафинов на катализаторе начинается с образования олефинов в металлических центрах и образования карбониевых ионов из этих олефинов в кислотных центрах. Основные процессы при депарафинизации на катализаторе можно изобразить общей реакцией:



Механизм протекания реакций начинается с образования олефина на металлическом центре катализатора. Этот олефин затем быстро адсорбируется на кислотный центр для образования карбониевого иона. Этот карбониевый ион может изомеризоваться и образовать более устойчивый карбониевый ион или расщепиться и образовать другой карбониевый ион и олефин. Карбониевые ионы могут вступать в реакцию с олефинами. В конце концов, реакция завершается гидрогенизацией олефина. Механизм можно изобразить следующими реакциями:



Гидрокрекинг алкилированных ароматических нефтепродуктов включает в себя множество сложных реакций, таких как изомеризация, деалкилирование, образования кольца и т.д. К основным реакциям относятся деалкилирование и перенос алкиловой группы.

Относительные скорости протекания реакций зависят от прочности адсорбции реагентов поверхностью катализатора. Самые сложные реакции протекают для парафиновых соединений.

В процессе каталитической депарафинизации для избирательного гидрокрекирования длинноцепных парафинов применяют бифункциональные катализаторы на основе из оксида алюминия или на кристаллическом алюмосиликате с размером пор от 4 до 10 м⁻¹⁰. Как правило, первая стадия процесса предусматривает гидроочистку сырья в ходе реакций насыщения олефинов, десульфуризации и деазотирования. Предварительная обработка защищает катализатор и снижает содержание в сырье органической серы и азота, что улучшает показатели гидрокрекинга.

Различными фирмами разработаны и предложены для промышленного получения реактивных и дизельных топлив катализаторы на основе эрионита, морденита и ZSM-5.

В США фирмой Gulf Research and Devel Co. создан катализатор Н-морденит с содержанием 1 % палладия и 0,5 % титана для гидродепарафинизации мазутов, дистиллятных топливных фракций, с помощью которого при условиях процесса: температура 300°C, давление 0,7 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, кратность циркуляции водорода 1780 нм³/м³ можно получить низкозастывающие топлива с температурой застывания минус 55°C.

Техако Inc. разработал Н-морденит деалюминированный, используемый для нефтяных прямогонных дистиллятов с температурой застывания 4-10°C с целью получения из них на данном катализаторе депарафинированного газойля с температурой застывания минус 18-60°C при условиях процесса: температура 230-400°C, давление 1,4-10,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,25-5ч⁻¹. Кратность циркуляции водорода 890-1800 нм³/м³.

Mobil Oil Co для гидродепарафинизации прямогонного газойля, выкипающего в интервале 204-400°C и имеющего температуру застывания 9-13°C, разработала катализатор Zn(Cd) ZSM-5 с содержанием 2 % палладия (платины) и катализатор HZSM-5 с содержанием 0.5-5 % никеля, платины, палладия, на которых можно получить котельное топливо с температурой застывания ниже минус 18°C (выход 83-88 %) при условиях процесса: температура 307-371°C, давление 2,8-3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1-3 ч⁻¹, кратность циркуляции водорода 230-890 нм³/м³.

В зависимости от катализатора и исходного сырья процесс каталитической депарафинизации осуществляют при температуре 200-480°C, давлении 0,7- 7,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,2-10 ч⁻¹, при соотношении водород/сырье равном от 178 до 1800 нм³/м³. По активности и стабильности работы в настоящее время наиболее эффективными считаются

катализаторы на основе цеолита типа ZSM, которые практически полностью вытеснили катализаторы на основе эрионита и морденита.

На основе цеолита HZSM-5 фирмой Mobil Oil Co. разработан катализатор и процесс каталитической депарафинизации получения дизельных топлив из различных видов сырья под общим названием Mobil Distillate Devvaxin» (MDDW). Разработанный катализатор устойчив к действию сернистых и азотистых соединений. Катализатор не удаляет сернистые и азотистые соединения, поэтому сырье до или после гидродепарафинизации подвергают гидроочистке. Значения параметров процесса MDDW зависят от требований к качеству целевого продукта, вида сырья, его пределов выкипания, вязкости и изменяются в следующих интервалах: давление 2,8-6,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1-2 ч⁻¹, подача водорода 200-440 нм³/м³ сырья. По мере снижения активности катализатора температуру повышают до 400°С для получения продукта с требуемой температурой застывания. Затем проводят реактивацию катализатора путем продувки его водородсодержащим газом в течение 24 часов при температуре 400-450°С.

Промышленная проверка катализатора и процесса MDDW впервые осуществлена в 1974 году на установке гидрообессеривания на НПЗ Mobil France. Пробег между реактивациями составил от 10 до 60 суток.

С 1978 года на НПЗ SARNI фирмы Gulf Oil в Бертонико (Италия) работает комбинированная установка, включающая каталитическую депарафинизацию MDDW и гидроочистку [43]. Производительность установки 1910 м³ газойля в сутки.

Разработка отечественных катализаторов гидропереработки дистиллятов для получения дизельных топлив с низкой температурой застывания начата в 70-ые годы.

На основе цеолита ЦВМ ВНИИНП разработан и освоен промышленностью в ОАО "Ангарская нефтехимическая компания" (ранее – ПО «Ангарскнефтеоргсинтез») в 1982 году первый отечественный катализатор гидродепарафинизации СГК-1, позволяющий получать из соответствующих

гидроочищенных керосиновых и дизельных фракций первичного или вторичного происхождения качественные низкозастывающие авиационные, дизельные топлива. Катализатор СГК-1 содержит 12,5-27,7 % оксида алюминия 2,0-5,0 % оксида магния, оксида кальция, оксида бора, 0,9-15,1 % гидрирующего компонента и цеолит НЦВМ. По активности и селективности катализатор СГК-1 и его модификация СГК-5 не уступает, а по некоторым показателям превосходит лучшие зарубежные катализаторы такого типа.

1.4.2 Влияние технологических параметров на процесс

Основные параметры и условия ведения процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива зависят от фракционного и химического состава сырья, требуемой степени обессеривания, а также от активности применяемого катализатора.

Важнейшие технологические параметры, влияющие на процесс депарафинизации: температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью и активность катализатора.

Наиболее оптимальной температурой для процесса гидроочистки и гидродепарафинизации является температура в пределах 300-405 °С. С повышением температуры процесса будет возрастать степень гидрирования сернистых соединений, при 380 °С будет достигаться максимум. При последующем увеличении температуры степень гидрирования будет уменьшаться: для сернистых соединений незначительно, для непредельных углеводородов резко, в результате чего уменьшается выход жидких продуктов, увеличивается выход легких углеводородов и повышается отложение кокса на катализаторе.

При увеличении общего давления повышается степень обессеривания сырья, понижается образование кокса на катализаторе, тем самым увеличивая срок его службы.

В ходе изучения всех факторов, влияющих на процессы гидроочистки и гидродепарафинизации, видно, что гидрированию способствует рост парциального давления водорода. С ростом парциального давления водорода повышается скорость процесса, но происходит заметное возрастание лишь до определенного предела. Для того, чтобы достичь заданную глубину обессеривания – до 5 ppm, парциальное давление водорода на выходе из реактора должно поддерживаться не ниже 5,2 МПа.

Объемная скорость подачи сырья – это отношение объема сырья, подаваемого в реактор, к объему катализатора. При повышении объемной скорости подачи сырья понижается время пребывания сырья в реакторе. При понижении объемной скорости подачи сырья повышается время контакта сырья с катализатором и увеличивается степень очистки, но вместе с тем уменьшается количество проходящего через реактор сырья, то есть понижается производительность установки гидродепарафинизации. Для процесса гидродепарафинизации объемная скорость подачи сырья находится в пределах 1,5-2,5 ч⁻¹.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа определяется объемом циркулирующего водородсодержащего газа в м³, приходящихся на 1 м³ подаваемого сырья. Для процесса депарафинизации дизельного топлива рекомендуемая кратность циркуляции 100%-го водорода не ниже 150 м³/м³ сырья (расход газа, приведенный к стандартным условиям (температура 20 °С, давление 101,325 кПа). При повышении объема циркулирующего ВСГ снижается образование кокса на катализаторе.

Активность катализатора в значительной степени влияет на протекание процесса депарафинизации. При повышении активности катализатора увеличивается объемная скорость подачи сырья, достигается большая глубина обессеривания. Активность катализатора уменьшается с течением времени, в результате отложения кокса и серы на его поверхности. При снижении активности катализатора проводят процесс регенерации, который заключается

в выжигании кокса и серы. В том случае, если катализатор теряет свою активность необратимо, то катализатор заменяется на свежий.

2 Объект и метод исследования

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является установка каталитической депарафинизации производства дизельных топлив зимних и арктических марок. Принципиальная технологическая схема установки каталитической депарафинизации приведена на рисунке 5.

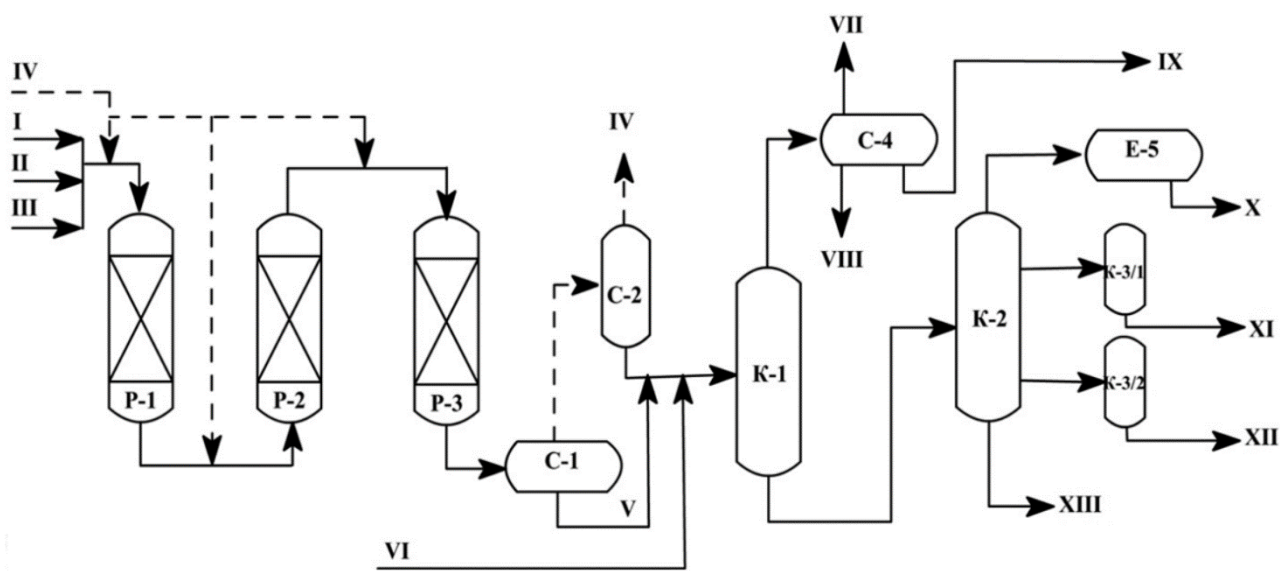


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема установки каталитической депарафинизации: I – прямогонная дизельная фракция; II – атмосферный газойль; III – бензин висбрекинга; IV – ВСГ; V – нестабильный гидрогенизат; VI – бензин-отгон с гидроочисток; VII – углеводородный газ; VIII – кислая вода; IX – легкий бензин; X – стабильный бензин; XI – фракция 180-240 °С; XII – фракция 240-340 °С; XIII – фракция > 340 °С.

Сырьевая смесь поступает в реакторный блок на «тройник смешения», где смешивается с циркуляционным водородсодержащим газом. После «тройника смешения» газосырьевая смесь нагревается в теплообменнике и подается в печь, после чего поступает в реакторы гидроочистки P-1 и P-2. После реактора P-2 газопродуктовая смесь поступает на нагрев в печь и далее в реактор депарафинизации P-3. Реактора P-1, P-2, P-3 работают последовательно. В реакторах P-1 и P-2 происходит гидрирование соединений,

содержащих серу, азот и кислород с образованием сероводорода, аммиака и воды. Общий адиабатический подъем температуры при гидрообессеривании может составлять более 25 °С, поэтому между реакторами Р-1 и Р-2 подается квенч водородсодержащего газа. Для регулирования температуры на входе в реактор Р-3 предусмотрено два варианта: охлаждение газопродуктовой смеси подачей квенча между реакторами Р-2 и Р-3, если температура входа в Р-3 выше необходимой, и нагрев в печи, если температура на входе в Р-3 ниже необходимой для процесса гидродепарафинизации. Газопродуктовая смесь из реактора Р-3 поступает в сепаратор С-1, где происходит ее разделение на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат. Парогазовая смесь из сепаратора С-1 поступает в теплообменник, где отдает тепло на нагрев нестабильного гидрогенизата из С-2, затем охлаждается в воздушном холодильнике и поступает в сепаратор С-2, где разделяется на циркуляционный газ и нестабильный гидрогенизат. На выходе из сепаратора С-2 в поток нестабильного гидрогенизата подается бензин-отгон гидроочисток. Нестабильный гидрогенизат из сепаратора С-2 проходит межтрубное пространство теплообменника, где нагревается теплом парогазовой смеси из С-1, и после смешения с нестабильным гидрогенизатом сепаратора С-1, направляется на стабилизацию в колонну К-1. Для поддержания необходимой концентрации водорода в циркуляционном газе часть газа отдувается с установки, а взамен в поток циркуляционного газа подается свежий водородсодержащий газ.

В блоке стабилизации смесь нестабильного гидрогенизата из сепараторов С-1 и С-2 с отгоном с установок гидроочистки нагревается в теплообменнике и поступает в колонну стабилизации К-1, где из нее выделяются растворенные легкие углеводороды, сероводород и вода. В колонне стабилизации К-1 содержится 20 клапанных тарелок. Нестабильный гидрогенизат поступает на 12 тарелку. Часть стабильного гидрогенизата из куба колонны К-1 возвращается в колонну через печь в качестве «горячей струи». Для более эффективного удаления сероводорода из нестабильного

гидрогенизата предусмотрена линия подачи стабильного бензина (верх К-2) в печь перед колонной К-1. Легкие продукты из верхней части колонны К-1 конденсируются и охлаждаются в воздушном и водяном конденсаторах-холодильниках и поступают в сепаратор С-4, где происходит их разделение на углеводородный газ и легкий бензин и отстаивание легкого бензина от воды. Для снижения степени коррозии оборудования и трубопроводов перед воздушным конденсатором-холодильником в поток подается ингибитор коррозии. Легкий бензин из сепаратора С-4 подается на 20 тарелку колонны К-1 в качестве орошения, а балансовое количество выводится на установки первичной переработки нефти.

После блока стабилизации стабильный гидрогенизат из нижней части колонны К-1 поступает в блок ректификации через печь в колонну К-2 на 4-ю тарелку. В сложной колонне ректификации К-2 с двумя стриппингами К-3/1 и К-3/2 происходит разделение стабильного гидрогенизата на следующие фракции: стабильный бензин (верх К-2), 180-240 °С, 240-340 °С и остаток – фракцию > 340 °С. Пары стабильного бензина из верхней части колонны К-2 после конденсации и охлаждения в воздушном конденсаторе-холодильнике поступают в рефлюксную емкость Е-5, откуда часть бензина возвращается в колонну К-2 на 41 тарелку в качестве орошения, а балансовое количество после охлаждения в воздушном и водяном холодильниках выводится с установки. Фракция 180-240 °С с 24-й тарелки колонны К-2 выводится на верхнюю 8 тарелку колонны стриппинга К-3/1, где из нее выделяются более легкие фракции. Выделенная легкая часть фракции 180-240 °С возвращается в колонну К-2 под 27-ю тарелку, а стабильная фракция 180-240 °С из кубовой части колонны К-3/1 и после охлаждения в воздушном и водяном холодильниках выводится с установки. Фракция 240-340 °С с 16-й тарелки колонны К-2 выводится на верхнюю 8 тарелку в колонну стриппинга К-3/2, где из нее выделяются более легкие фракции. Выделенная легкая часть фракции 240-340 °С возвращается в колонну К-2 под 19-ю тарелку, а стабильная фракция 240-340 °С из нижней части колонны К-3/2 отдает свое тепло в

ребойлере на поддержание температурного режима в колонне К-3/1 и в трубном пространстве теплообменника на нагрев сырья, охлаждается в воздушном холодильнике и выводится с установки. Фракция > 340 °С из кубовой части колонны К-2 частично возвращается в колонну через печь в качестве «горячей струи», а балансовое количество отдает тепло в ребойлере на поддержание температурного режима колонны К-3/2 и в теплообменнике на нагрев сырья колонны К-1, после чего охлаждается в воздушном холодильнике и выводится с установки в качестве компонента приготовления котельного топлива [26].

Исходными данными для проведения исследований являются составы сырья (таблица 4), технологические режимы установки (таблица 5), свойства сырья (таблица 6).

2.2 Метод исследования

Исследование влияния технологических параметров и состава сырья на эффективность процесса каталитической депарафинизации проводилось с использованием метода математического моделирования.

На базе Томского политехнического университета сотрудниками кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики совместно с технологами была разработана математическая модель процесса каталитической депарафинизации [27].

Построение математической модели осуществляли в несколько стадий:

1. проведение термодинамического анализа процесса;
2. составление схемы превращения углеводородов (УВ) процесса депарафинизации (рисунок 6);
3. оценка энергий активации и констант скоростей кинетических параметров термодинамически возможных реакций на основе расчетных и экспериментальных данных;
4. оценка адекватности модели;
5. реализация модели реактора в виде программного комплекса.

Математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций представляет собой систему уравнений материального и теплового баланса, в общем виде представлена ниже:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot W_j \\ G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot W_j \end{cases}$$

где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора, м^3 ; G – расход сырья, $\text{м}^3/\text{час}$; $z = G \cdot t$ (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, ч); C_i – концентрация i -го компонента, моль/л ; V – объем слоя катализатора, м^3 ; a_j – активность катализатора в j -ой реакции; ρ – плотность смеси, кг/м^3 ; $C_{\text{рсм}}$ – удельная теплоемкость смеси, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль ; T – температура, К ; W_j – скорость j -ой реакции, $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, m – количество реакций.



Рисунок 6 – Схема превращений углеводородов в реакторе депарафинизации

Активность катализатора определяется как соотношение константы скорости реакции в некоторый момент времени к константе скорости в начальный момент времени.

$$a_j = \frac{k_{j,t}}{k_{j,0}},$$

где $k_{j,0}$ – константа скорости j -ой реакции в начальный момент; $k_{j,t}$ – константа скорости j -ой реакции в текущий момент времени.

В условиях процесса гидродепарафинизации наиболее термодинамически вероятен и протекает с наибольшей скоростью процесс закоксования, который является основной причиной дезактивации катализатора депарафинизации.

Активность катализатора может быть рассчитана по формуле

$$a_j = A_j \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_K}$$

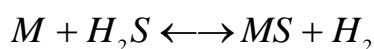
где A_j , α_j – коэффициенты дезактивации; C_K – концентрация кокса, % масс.

Коэффициент дезактивации включает дезактивацию кислотных и металлических центров.

$$a_j = a_{к,j} + a_{м,j}$$

где $a_{к}$ – активность кислотных центров катализатора; $a_{м}$ – активность металлических центров катализатора.

Скорость дезактивации металлических центров катализатора происходит за счет отравления серосодержащими соединениями, главным образом сероводородом. Диссоциация сероводорода на поверхности переходных металлов катализаторов имеет низкий энергетический барьер, вследствие слабых связей серы с водородом и высокой экзотермичности. Экспериментальные исследования взаимодействия сероводорода с никелем показали, что монослой из атомов серы быстро адсорбируется на поверхности никеля уже при температуре 120 °С. В области температур 350 – 550 °С отравление происходит за счет конкурентной хемосорбции сероводорода, равновесие реакции смещено в сторону образования металла, уровень стабильной активности катализатора зависит от парциального давления сероводорода.



Отравление кислотных центров катализатора происходит за счет их блокировки коксом, предшественником которого являются полиароматические соединения.

Проблема отсутствия данных группового углеводородного состава сырья установки депарафинизации была преодолена путём расчёта изменения содержания углеводородных групп (н-парафины, ароматические УВ, нафтены, изопарафины) в сырье в зависимости от изменения плотности и фракционного состава. Функциональная зависимость имеет следующий вид:

$$\omega_i = A \cdot \rho + B \cdot T(10\%) + C \cdot T(50\%) + D \cdot T(90\%) + E$$

ω_i – массовая концентрация i -ой группы УВ в сырье; A, B, C, D, E – коэффициенты, подлежащие определению методом наименьших квадратов; ρ – плотность фракции, кг/м³; $T(10\%), T(50\%), T(90\%)$ – температуры начала кипения и выкипания 10, 50, 90 % фракции соответственно.

3 Финансовый менеджмент, ресурсо-эффективность и ресурсосбережение

Проблемы эффективного ресурсопотребления и ресурсосбережения в нефтяных компаниях всегда являются достаточно актуальными. Технологические процессы в отрасли подготовки и переработки нефти, а также нефтехимии сопровождаются потреблением топливно-энергетических ресурсов. Таким образом, формирование и реализация стратегии ресурсосбережения на всех уровнях управления является один из важнейших вопросов стратегического менеджмента, поскольку ресурсоемкость является второстепенными показателями продукции, в то время как ключевым показателем является ее качество.

В настоящее время перспективность научного исследования определяется коммерческой ценностью разработки, что является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Компьютерное моделирование химико-технологических систем к настоящему времени полностью доказало свою актуальность и перспективность. С его помощью удастся повысить качество управления химико-технологических систем и эффективность их работы, становится возможной и экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;

- планирование научно-исследовательских работ;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

3.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. В таблице 11 представлена карта сегментирования рынка по разработке компьютерных моделирующих систем (КМС).

Таблица 11 – Карта сегментирования рынка

Размер компании	Вид продукции		
	КМС для промышленной подготовки нефти	КМС для НПЗ	КМС для нефтехимии
Крупные			
Средние			
Мелкие			



– ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург

– ООО «РН – УфаНИПИнефть», г.Уфа

– ОАО «ТомскНИПИнефть», г. Томск

Лидирующие позиции на рынке программных продуктов моделирования в области промышленной подготовки нефти и газа, нефтепереработки и нефтехимии в настоящее время занимают продукты трех иностранных компаний:

1. **Invensys Process Systems** (в состав которой входит SimSci – Esscor владелец торговой марки PRO/II);
2. **Aspen Technologies** (с вошедшей в ее состав компанией Hyprotech

владельца торговой марки Aspen HYSYS);

3. ChemStations (владеющая торговой маркой CHEMCAD).

3.1.2 Диаграмма Исикавы

С целью установления причинно-следственных связей, возникающих в ходе моделирования процесса каталитической депарафинизации, сформирована диаграмма Исикава. Она представлена на рисунке 29.



Рисунок 29 – Причинно-следственная диаграмма Исикавы

3.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Логическим завершением разработки КМС является ее практическое применение на НПЗ. Показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	5
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	5
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	5	5
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	5
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	5
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	4
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	4
Проработан механизм реализации научного проекта	3	4
ИТОГО БАЛЛОВ	53	69

Согласно результатам таблицы 12 суммарное количество баллов по категории степень проработанности научного проекта составляет 53, что указывает на готовность научного проекта к коммерциализации с перспективой выше среднего (45-59 баллов), а уровень имеющихся знаний у разработчика (69 баллов) считается достаточным для успешной коммерциализации научного проекта (60-75 баллов).

Таким образом, реализация данного проекта вероятна в условиях НПЗ, но прежде необходимо решить следующие возникшие проблемы:

- проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на за-рубежный рынок;
- проработать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки.

3.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для обеспечения коммерческой отдачи от реализации проекта возможно применение следующих методов коммерциализации научных разработок, как торговля патентными лицензиями, передача ноу-хау, инжиниринг, франчайзинг и т.д.

Для коммерциализации КМС процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива актуален метод инжиниринга, поскольку на данной стадии имеются предприятия-партнёры, которые заинтересованы в покупке данного научного проекта и применении его на практике.

Применение научного проекта на практике позволит провести оптимизацию, энерго- и ресурсосбережение и, в конечном счете, повысить эффективность работы установок каталитической депарафинизации на НПЗ в России.

3.2 Инициация проекта

1) Цели и результаты проекта

Целью данного проекта является прогнозирование показателей и выработка рекомендаций по совершенствованию режимов работы установки каталитической депарафинизации.

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта (таблица 13), которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта (таблица 14).

Таблица 13 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон
Научное объединение (институт, университет)	Освоение принципиально новой области исследования. Развитие взаимоотношений с представителями нефтеперерабатывающей отрасли с целью разработки совместного научного проекта. Продвижение проекта на целевой рынок.
Представители нефтеперерабатывающей отрасли (компании, заводы)	Применение научного проекта с целью оптимизации, энерго-и ресурсосбережения действующего производства.

Таблица 14 – Цели и результаты проекта

Цели проекта	Разработка математической модели процесса каталитической депарафинизации с целью определения показателей работы установки, определения текущих и оптимальных режимов ее работы, а также прогнозирования работы установки в отчетном периоде.
Ожидаемые результаты проекта	1.Возможность оптимизации и прогнозирования промышленной установки каталитической депарафинизации дизельного топлива. 2.Продление срока службы катализатора, повышение выхода продукции, соответствующей требованиям.
Критерии приемки результата проекта	Адекватность полученной модели должна составлять не менее 95%
Требование к результату проекта	Оценка адекватности модели должна показать, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 5%.
	Моделирующая система должна производить расчеты оптимальных параметров процесса с целью получения максимального выхода дизельного топлива заданного качества
	Экономическая целесообразность

2) Организационная структура проекта

Участники рабочей группы проекта представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозагратагы, час (за 2 года)
1	Францина Е.В., научный сотрудник ОХИ ИШПР	Научный руководитель проекта	Разработка линейного графика выполнения работ. Консультирование по проблеме исследования. Контроль выполнения индивидуального плана в части над магистерской диссертацией.	55
2	Веревкин Е.В., магистрант ОХИ ИШПР	Исполнитель по проекту	Составление и организация этапов текущей работы. Программирование, проверка результатов расчета по модели на адекватность, составление отчетов по разработке научного проекта.	750
ИТОГО:				805

3) Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. Ограничения проекта приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения /допущения
Бюджет проекта	не более 200000 руб.
Источник финансирования	Материальная база рабочей группы проекта
Сроки проекта:	01.09.2017-31.05.2018
Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2017
Дата завершения проекта	31.05.2018

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

3.3.1 Разработка графика проведения научного исследования

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Наиболее удобным и наглядным является построение календарный график проекта в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Календарный план-график проведения научного исследования по разработке математической модели процесса каталитической депарафинизации приведен в таблице А.1 (приложение А).

3.3.2 Бюджет научно-технического исследования

В процессе формирования бюджета научно-технического исследования используется следующая группировка затрат по статьям:

- ✓ материальные затраты научно-технического исследования;
- ✓ основная заработная плата исполнителей темы;
- ✓ дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- ✓ отчисления на социальные нужды;
- ✓ накладные расходы.

1) Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В данную статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Результаты по данной статье приведены в таблице 17.

Таблицы 17 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Тетрадь	2	15,0	30,0
Ручка	3	20,0	60,0
Карандаш	1	18,0	18,0
Картридж для принтера	1	450,0	450,0
Бумага (250 листов)	1	280,0	280,0
Всего за материалы			838,0
Транспортно-заготовительные расходы (5%)			42,0
ИТОГО:			880,0

2) *Оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ*

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме. Расчет затрат на приобретение оборудования и программного обеспечения приведены в таблицах 18 и 19 соответственно.

Таблица 18 – Расчет затрат на приобретение оборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Общая стоимость оборудования, тыс. руб	Амортизация оборудования, тыс.руб
1	Компьютер	1	25,0	40,0	$(40/60)*10=6,7$
2	Принтер	1	2,0	2,0	
ИТОГО:				42,0	6,7

Таблица 19 – Расчет затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

№ п/п	Наименование программного обеспечения	Кол-во единиц	Цена единицы, тыс. руб	Общая стоимость программного обеспечения, тыс. руб
1	Microsoft office	1	1,6	1,6
2	Delphi	1	10,0	20
3	Mathcad Education	1	6,0	6,0
ИТОГО:				27,6

3) Основная заработная плата

Для расчета основной заработной платы используем месячный оклад руководителя и магистранта.

Статья заработной платы исполнителей темы включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением научно-технического исследования, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{осн}$)

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.3)$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 20)

В таблице 20 приведен баланс рабочего времени каждого работника научно-технического исследования.

Таблица 20 – Баланс рабочего времени за два года

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней (выходные и праздничные дни)	66	66
Потери рабочего времени отпуск:	48	48
невыходы по болезни:	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.5)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска)

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 21.

Таблица 21 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	к _д	к _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	Т _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	26300	0,35	1,3	34 190	1416	26	36816
Магистрант	1860		1,3	2418	100	175	17500

4) *Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала*

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (4.6)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты

В таблице 22 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 22 – Заработная плата исполнителей научно-технического исследования

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	36816	17500
Дополнительная зарплата	4418	2100
Итого по статье С _{зп}	41234	19600

5) *Отчисления на социальные нужды*

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.7)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Для основной категории плательщиков страховых взносов на период до 2018 года включительно сохранен тариф страховых взносов в размере 27,1 %.

Отчисления во внебюджетные фонды составляют 11133 руб.

б) Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, отопления, электроэнергии и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 5), \quad (4.8)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{\text{нр}}$ допускается взять в размере 16%.

Накладные расходы составляют 23864 руб.

Калькуляция плановой себестоимости научно-технического исследования на основании полученных данных по отдельным статьям затрат приведена в таблице 23.

Таблица 23 – Группировка затрат по статьям

Статьи	Сумма, руб.
1. Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	880
2. Оборудование для научных работ	48700
3. Программное обеспечение для научных работ	27600
4. Основная заработная плата	54316
5. Дополнительная заработная плата	6518
6. Отчисления на социальные нужды	11133
7. Накладные расходы	23864
8. Итого плановая себестоимость	173011

Согласно таблице 23, основные затраты научно-технического исследования приходятся на выплату заработной платы работников, участвующих в выполнении темы проекта.

3.3.3 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (рисунок 30).

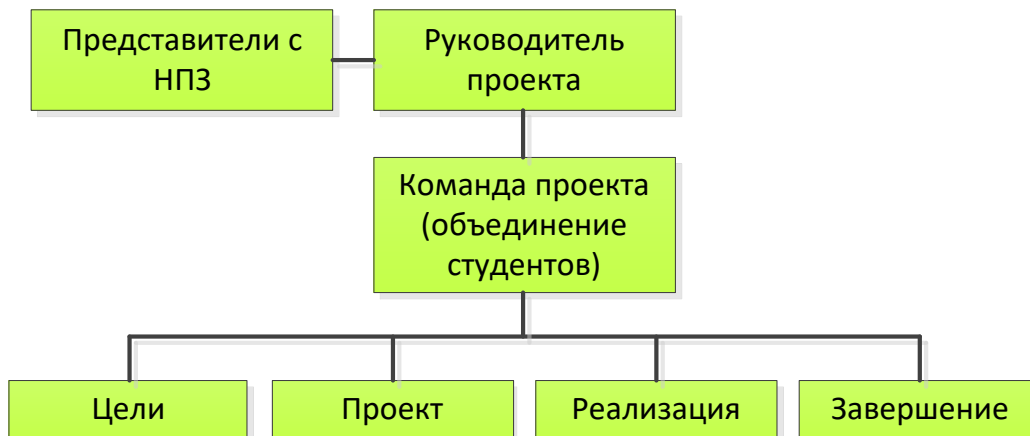


Рисунок 30 – Проектная структура проекта

3.3.4 Матрица ответственности

С целью распределения ответственности между участниками проекта сформирована матрица ответственности (таблица 24).

Таблица 24 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Магистрант
Формирование актуальной проблемы	И	О
Выбор методики решения	С	И
Литературный обзор	С	И
Проведение расчетов	С	И
Анализ полученных данных	С	И
Структурирование и оформление результатов	С	И

О (Ответственный) – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход; И (Исполнитель) – лицо, выполняющие работы в рамках этапа проекта; С (Согласующее лицо) – лицо, осуществляющее анализ

результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

3.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.8)$$

где Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad (4.9)$$

где a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

n – число параметров сравнения

Результаты по расчету интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Возможность варьирования состава сырья	0,20	4	3	4
2. Интуитивный интерфейс	0,20	5	5	5
3. Возможность учета влияния расхода ВСГ	0,25	5	3	3
4. Скорость расчета	0,25	4	4	5
5. Возможность экспорта данных в Excel	0,10	4	5	5
ИТОГО:	1			

$$I_{\text{ТП}} = 4 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,1 = 4,45;$$

$$\text{Аналог 1} = 3 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,1 = 3,85;$$

$$\text{Аналог 2} = 4 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,1 = 4,30;$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. (таблица 26).

Таблица 26 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,91	0,94	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,45	3,85	4,30
3	Интегральный показатель эффективности	4,89	4,09	4,25
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,84	0,87

По полученным значениям интегральных показателей эффективности можно сделать вывод, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

4 Социальная ответственность

Объектом исследования является установка каталитической депарафинизации для производства дизельных топлив зимних и арктических марок.

Цель работы – выработка рекомендаций по работе установки депарафинизации при производстве дизельных топлив зимних и арктических марок путем исследования эффективности процесса с использованием математической модели.

Область применения – нефтеперерабатывающая промышленность.

Экспериментальная часть работы магистра осуществлялась на персональном компьютере (далее ПК). Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением.

4.1 Производственная безопасность

4.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, возникающих на производстве

Процесс каталитической депарафинизации дизельной фракции является вредным производством. Согласно ГОСТ 12.0.003-74 опасные и вредные производственные факторы делятся на четыре группы: физические, химические, биологические и психофизические.

Опасные физические факторы возникают при работе оборудования. В данном производстве такими факторами могут быть повышенная температура воздуха и рабочих поверхностей (десорбер, контактный аппарат, теплообменное оборудование) [29], повышенный уровень шума и вибрации (трубопровод, насосы, компрессоры) [30,31], повышенные значения напряжения электрического тока (насосы, компрессоры) [32].

Опасные химические факторы обусловлены наличием вредных химических веществ. Предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны представлены в таблице 27 [33].

Таблица 27 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны (ГН 2.2.5.1313-03) [33].

Наименование	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Примечание
Сероводород	10	2	Очень токсичен. При острых отравлениях возникает жжение и боль в горле при глотании, головокружение, слабость.
Оксид углерода	20	4	Токсическое действие обусловлено образованием карбоксигемоглобина. Таким образом, блокируются процессы транспортировки кислорода и клеточного дыхания.
Углеводороды	900/300	4	Воздействие на организм углеводородов выражается в нарушениях функционального состояния центральной нервной системы. Это связано с наркотическим действием углеводородов.
Моноэтаноламин (МЭА)	1	2	Обладает щелочными свойствами, поэтому при попадании на открытые участки кожи, есть риск ожога. Острая токсичность. Наблюдается вегетативно-сосудистая дистония, хронический диффузный бронхит и изменения функций печени
Аммиак	20	4	При остром отравлении аммиаком поражаются глаза и дыхательные пути, при высоких концентрациях возможен смертельный исход. Вызывает сильный кашель, удушье, при высокой концентрации паров – возбуждение, бред. При контакте с кожей – жгучая боль, отек, ожог с пузырями. При хронических отравлениях наблюдаются расстройство пищеварения, катар верхних дыхательных путей, ослабление слуха.

Опасные биологические факторы не характерны для химических производств. К опасным психофизическим и вредным факторам относятся физические и нервно-психические перегрузки.

В целях обеспечения безопасного ведения технологического процесса необходимо выполнять следующие мероприятия: соблюдение норм технологического режима; соблюдение мер безопасности при выполнении различных видов работ; использование средств индивидуальной защиты, обучение и повышение квалификации персонала, тренинг персонала на компьютерных тренажерах.

4.1.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований

Для математического моделирования установки аминовой очистки газа рабочим местом является компьютерный класс. При использовании вычислительной техники возможно проявление следующих вредных и опасных факторов: монотонность труда, эмоциональные перегрузки; статические физические перегрузки костно-мышечного аппарата и локальные динамические перегрузки мышц кистей рук; перенапряжение зрительных анализаторов; повышенная яркость света; повышенный уровень электромагнитных излучений; повышенное напряжение в электрической цепи и т. д.

Уровень электромагнитных полей и мягкого рентгеновского излучения

Компьютер осуществляет излучение электромагнитных полей (далее ЭМП) непосредственно через монитор (боковые и задние стенки без защитного покрытия) и системный блок. Кроме того усилить пагубное воздействие ЭМП может продолжительное время работы, теснота помещения и большое число ПК.

Согласно [34] мощность экспозиционной дозы мягкого рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана и корпуса видеодисплейного терминала не должна превышать 1 мкЗв/ч (100 мкР/ч).

Меры снижения интенсивности ЭМП состоят в рациональном размещении рабочих мест – соседний ПК должен находиться на расстоянии 1,5 м, особенно его боковые и задние стенки.

Освещение на рабочем месте

Особая роль отводится контролю по обеспечению должного уровня освещения рабочего места. Поскольку местом проведения работ является помещение, то возникает необходимость максимального приближения освещения к естественному солнечному, дабы избежать снижения зрения и повышение утомляемости работника.

В компьютерных классах должно быть естественное и искусственное освещение. Естественное освещение обеспечивается через оконные проемы с коэффициентом естественного освещения КЕО не ниже 1,2% в зонах с устойчивым снежным покровом и не ниже 1,5% на остальной территории. Площадь оконных проемов должна составлять не менее 25% площади пола [35].

Микроклимат на рабочих местах оборудованных ПЭВМ

Для комфортной работы в помещении должен быть создан микроклимат, отвечающий всем требованиям. Микроклимат характеризуется следующими показателями [29]: температура воздуха; температура поверхностей; относительная влажность воздуха; скорость движения воздуха; интенсивность теплового облучения. Эти параметры по отдельности и в комплексе влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Согласно [39] для категории тяжести работ 1а температура воздуха должна быть в холодный период года не более 22–24 °С, в теплый период года 20–25 °С. Относительная влажность должна составлять 40–60%, скорость движения воздуха–0,1 м/с. Для поддержания оптимальных значений микроклимата используется система отопления и кондиционирования воздуха.

Содержание вредных химических веществ

Воздух рабочей зоны при использовании вычислительной техники может загрязняться некоторыми вредными продуктами выделения

пластических масс, из которых изготовлены корпус компьютера и ряд его деталей.

Содержание вредных химических веществ в воздухе помещений, предназначенных для использования ПЭВМ во всех типах образовательных учреждений, не должно превышать предельно допустимых среднесуточных концентраций для атмосферного воздуха в соответствии с источником [33].

Поражения электрическим током

Оборудование, используемое в зоне работы пользователя, требует, как правило, питания от сети 220 В, 50 Гц. В процессе эксплуатации возможны повреждения защитных оболочек, изоляции токоведущих частей устройств и шнуров питания. Это создает потенциальную опасность прикосновения пользователя либо непосредственно к токоведущим частям, либо к металлическим нетокведущим частям, оказавшимся под напряжением.

Помещение компьютерного класса по опасности поражения электрическим током можно отнести к 1 классу, т.е. это помещение без повышенной опасности (сухое, без пыли, с нормальной температурой воздуха, изолированными полами и малым числом заземленных приборов).

Электробезопасность обеспечивается в соответствии с источником [32]. Опасное и вредное воздействие на людей электрического тока проявляется в виде электротравм и профессиональных заболеваний.

4.2 Экологическая безопасность

Так как при создании программы математического моделирования установки каталитической депарафинизации невозможно учесть влияние вредных веществ на окружающую среду, поэтому в качестве альтернативы предлагается рассмотреть опасные вещества, утечка которых возможна на предприятии при проведении процесса.

Производство экологически чистого дизельного топлива на установке гидродепарафинизации смеси это многостадийный, сложный процесс, который не является безотходным производством. В процессе также происходят

выбросы вредных веществ в атмосферу, сбрасывания технически отработанных жидкостей в сточные воды и загрязнение почвы.

Для промышленных объектов и производств, сооружений, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека, устанавливаются следующие ориентировочные размеры санитарно-защитных зон [37]:

промышленный объект по переработке нефти относится ко I классу опасности - 1000 м.

Воздействие объекта на атмосферу

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) являются источниками загрязнения атмосферного воздуха. В год в атмосферу выделяется тысячи тонн оксида серы, сероводорода, углеводородов, оксидов углерода, сажи и прочее.

Основные источники загрязнения основные источники загрязнения в процессе гидродепарафинизации являются печи, воздушники от аппаратов, «дыхание» РВС, выбросы при регенерации катализаторов, выбросы от вентсистемы газовой компрессорной и т.п. Перечень загрязняющих веществ, присутствующих в выбросах с установки и величины их ПДК в воздухе приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений по ГН 2.1.6.3492-17 [38]

Наименование сброса	Количество образования выбросов по видам, г/сек	Периодичность выбросов	Установленная норма содержания загрязнений, г/сек.
Выбросы домовый трубы П1.		Постоянно	
-сернистый ангидрид;	0,468		0,468
-окись углерода;	0,285		0,285
-окись азота;	0,0295		0,0295
-суммарные углеводороды;	0,007		0,007

Продолжение таблицы 28

Выбросы домовый трубы П2.		Постоянно	
-сернистый ангидрид;	0,146		0,146
-окись углерода;	0,285		0,285
-окись азота;	0,0247		0,0247
-суммарные углеводороды;	0,005		0,005
Выбросы при регенерации катализатора:		2 раза в год	
-сернистый ангидрид;	3,32		3,32
-окись углерода;	0,03		0,03
-сероводород;	0,05		0,05

С целью охраны воздушного бассейна, выполняются следующие технологические мероприятия, обеспечивающие минимальные выбросы в атмосферу:

При использовании в качестве топлива углеводородный газ, его следует очистить от сероводорода в абсорбционных установках, а выделенный сероводород использовать в качестве сырья для производства серы или серной кислоты.

Оснастить предприятие эффективным газо-пылеулавливающим очистным устройством с дальнейшей утилизацией вредных веществ.

Воздействие объекта на гидросферу

НПЗ относятся к предприятиям, которые потребляют огромное количество воды. Поэтому НПЗ размещаются у водоемов, используемых для разных целей и, вследствие этого, остается актуальна проблема охраны водных ресурсов от загрязнения сточных вод с НПЗ.

Образования сточных вод имеется на всех установках переработки нефти и в зависимости от источника образования делятся на:

- Нейтральные воды – дренаж из аппаратов, смыв полов в производственных помещениях, ливневые воды с площадок аппаратуры и т.п. Концентрация таких вод составляет 5-8 г/л, а содержание солей 700-1500 мг/л;
- Сероводородсодержащие воды, в которых содержатся технологической конденсат с установок гидроочистки, крекинга. Но в состав этих вод помимо сероводорода входит фенол и аммиак.

Для предотвращения попадания вредных веществ в водоемы за пределы производственной площадки, предусмотрено:

- Обвалование площадок, где возможен разлив продукта;
- Дренажные емкости для сбора возможных розливов продукта и загрязнения при этом дождевых и талых вод и последующем отведением их в систему ППД для совместного использования в технологическом процессе;.

Сточные воды канализации проходят механическую очистку и доочистку на биологических очистных сооружениях завода [39].

Воздействие объекта на литосферу

На предприятии в процессе производства образуется около 20 тонн твердых отходов, содержащих в своем составе до 20% смеси углеводородов и 55% воды.

Таким образом, нефтеперерабатывающее предприятие "вырабатывают" более 100 т в сутки твердых, нефтесодержащих и пожароопасных отходов [40].

В таблице 29 приведены способы утилизации отходов на производстве.

Таблица 29 – Утилизация твердых отходов [41]

Наименование отхода	Место складирования, транспортировка	Периодичность образования	Место захоронения, утилизация
Нефтешлам при чистке аппаратов	Специально оборудованная площадка с металлическими контейнерами для сбора отходов.	В период ремонта и чистки оборудования.	Вывоз на специально отведенное место для захоронения.

Продолжение таблицы 29

Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов. (Грунт, загрязненный нефтепродуктами)	Места накопления отсутствуют	Периодически	Накопление не осуществляется. Сразу после образования вывозится для обезвреживания на шламонакопитель ВГНМ ООО «ССЭ».
Мусор от бытовых помещений организаций несортированный (исключая крупногабаритный) *	В закрытой таре в смеси (контейнер V=0.7м ³ , 3 шт.)	1 неделя	Накопление осуществляется в металлических контейнерах. По мере накопления вывозятся для захоронения на полигон ТБО.
Отработанный катализатор	Затаривается в металлические бочки;	По истечению срока службы	Отправляется на переработку.

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

К чрезвычайным ситуациям относится возникновение пожара на рабочем месте. Все помещения должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 [42] и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83 [43].

Противопожарные мероприятия подразумевают: разработку инструкций по пожарной безопасности и проведение инструктажа; обязательное наличие в компьютерном классе средств первичного пожаротушения: (огнетушителей, пожарных кранов). Огнетушители размещаются на видных, легкодоступных местах на высоте не более 1,5 м. Первичные средства пожаротушения, используемые на объекте, должны быть исправны и проходить ежегодную поверку.

Оптимальные условия эвакуации заключаются в правильном расположении и обслуживании эвакуационных выходов. Эвакуационные выходы запрещается загромождать. Двери на путях эвакуации должны открываться по ходу движения потока людей к выходу из здания. Запоры на

дверях эвакуационных выходов должны обеспечивать возможность их свободного открывания изнутри без ключа. Эвакуационное освещение должно включаться автоматически при прекращении электропитания рабочего освещения.

В случае возникновения пожара эвакуация людей проводится согласно плану эвакуации. План эвакуации представлен на рисунке 31.

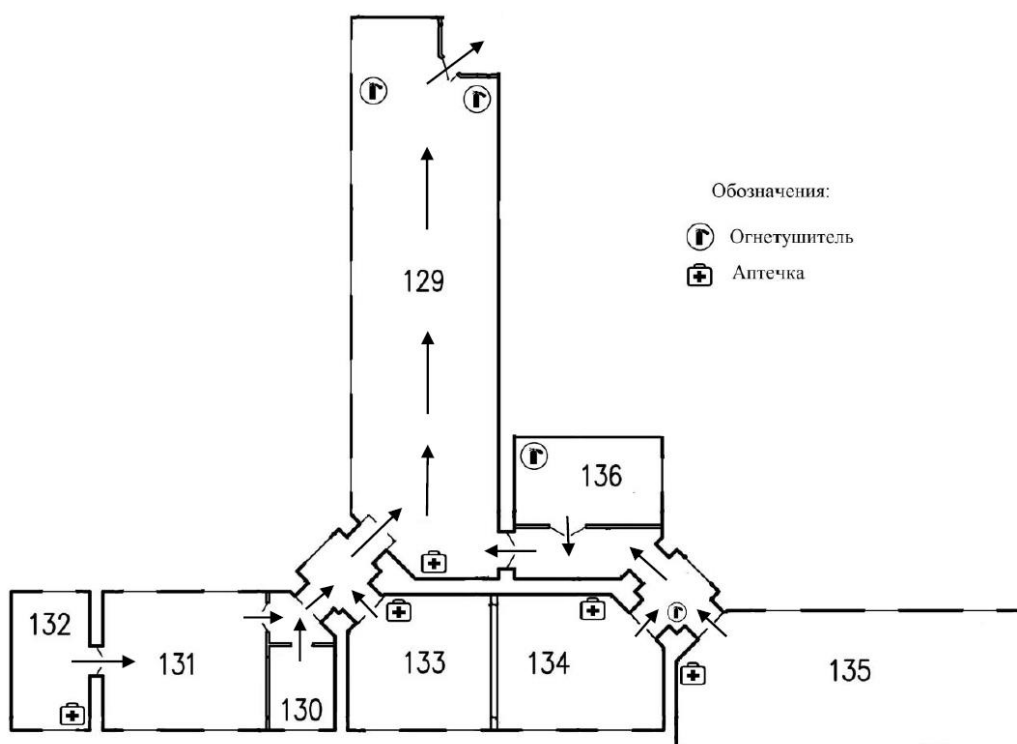


Рисунок 31– План эвакуации кафедры ХТТ и ХК (1 этаж)

При обнаружении пожара или признаков горения (задымление, запах гари, повышение температуры и т.п.) необходимо:

1. немедленно прекратить работу и вызвать пожарную охрану по телефону «01» сообщив при этом адрес учебного корпуса, место возникновения, фамилию, имя, отчество, телефон;
2. двигаться к ближайшему запасному выходу согласно плану эвакуации;
3. ориентироваться по лампам аварийного освещения при эвакуации (светильникам зеленого цвета) в коридорах и на лестничных клетках;

4. если помещение задымлено, дышать через влажный носовой платок;
5. сохранять спокойствие;
6. выйти из здания и удалиться от него на безопасное расстояние.

Для ликвидации небольших очагов пожара на территории объекта имеются первичные средства тушения пожара – огнетушители, ящики с песком, асбестовые одеяла (кошмы) [44].

4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Для обеспечения безопасности жизни и здоровья работников в процессе выполнения трудовой деятельности применяется комплекс мер, содержащий правовые, социально-экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [45].

Статья 219 [45] гласит, что рабочее место должно соответствовать требованиям охраны труда и быть защищенным от влияния вредных и (или) опасных производственных факторов и её организация должна соответствовать правовым нормам, а также антропометрическим, социальным, психофизическим данным работника. Кроме того работник должен быть проинформирован об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных или опасных производственных факторов.

Немаловажно развитие нормативной базы охраны труда в РФ и в международном ключе. Так документ [46] является межгосударственным стандартом, и содержит практические рекомендации, предназначенные для использования всеми, на кого возложена ответственность за управление охраной труда .

Заключение

В ходе выполнения магистерской диссертации было проанализировано влияние следующих технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации: температуры, давления, расхода сырья, расхода водородсодержащего газа; определены оптимальные технологические режимы работы установки каталитической депарафинизации; рассчитана теплотворная способность дизельных топлив зимних и арктических марок.

Анализ влияния температуры показал, что при увеличении температуры процесса выход дизельной фракции уменьшается, снижаются температуры помутнения и застывания получаемого продукта, что связано с усилением эндотермических реакций депарафинизации при увеличении температуры в реакторе, ведущих к образованию более легких продуктов с низкими значениями температуры помутнения и застывания.

Анализ влияния давления показал, что при увеличении давления процесса выход дизельной фракции уменьшается, снижаются температуры помутнения и застывания получаемого продукта, что связано со сдвигом равновесия реакций гидрокрекинга в сторону образования продуктов. Поскольку реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов, образующихся в результате реакций крекинга, протекают с уменьшением объема, приводящего к уменьшению давления в системе, то постепенное увеличение давления приводит к сдвигу равновесия этих реакций в сторону образования продукта – более легких парафинов с низкими значениями температур помутнения и застывания.

Анализ влияния расхода сырья показал, что при увеличении расхода выход дизельной фракции увеличивается, повышаются температуры помутнения и застывания получаемого продукта, что связано с уменьшением времени контакта сырья с катализатором, что приводит к снижению конверсии длинноцепочечных парафинов в результате реакций гидрокрекинга.

Анализ влияния расхода водородсодержащего газа показал, что при увеличении расхода водородсодержащего газа выход дизельной фракции

увеличивается, снижаются температуры помутнения и застывания получаемого продукта. Это связано с усилением реакций гидрокрекинга, ведущих к образованию более легких углеводородов с низкими температурами застывания и помутнения, которое вызвано сдвигом равновесия стадии гидрирования образующихся короткоцепочечных олефинов (C_5-C_9) в прямом направлении.

Исследования процесса каталитической депарафинизации среднестиллятных фракций на математической модели позволили определить оптимальные условия проведения процесса для производства дизельных топлив различных марок: зимнего с $T_3 = -37^\circ\text{C}$ и арктического с $T_3 = -48^\circ\text{C}$ при обеспечении максимального выхода продукта на уровне 58-63% для различного состава сырья.

Рассчитана теплотворная способность дизельных топлив зимних и арктических марок. Рассчитанная теплотворная способность зимнего дизельного топлива варьируется в диапазоне от -51059 до -51177 кДж/кг; арктического от -51042 до -51076 кДж/кг. Наибольший вклад в теплотворную способность дизельного топлива вносят нафтеновые и парафиновые углеводороды, поэтому топливо, содержащее в своем составе большее количество данных групп углеводородов, имеет высокую теплотворную способность.

Список публикаций

1. Е.В. Веревкин Исследование эффективности процесса производства дизельных топлив с использованием моделирующей системы / Е. В. Веревкин, М. В. Майлин, Д. А. Афанасьева ; науч. рук. Е. В. Францина, Н. С. Белинская // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М. И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2017. — Т. 2. — С. 298-299;

2. Е.В. Веревкин, Е.В. Францина, М.В. Майлин, Д.А. Афанасьева Исследование влияния технологических параметров процесса депарафинизации на низкотемпературные свойства дизельных фракций с помощью математической модели // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно - практической конференции студентов и молодых ученых: Томск, 21 – 24 Мая 2018. – Томск: ТПУ, 2018 – С.361 – 362.

Список литературы

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с
2. Данилов, А. М. Применение присадок в топливах. Справочное издание. / А. М. Данилов. – М.: Мир, 2005. – 289 с.
3. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа : Гилем, 2002;
4. Иванова, Л.В. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, Е.А. Буров // Нефтехимия. - 2014. - Т.54. №6. - С.478;
5. Анализ мирового рынка дизельного топлива в 2006-2010 [Электронный ресурс] // marketnotes.ru URL:<http://marketnotes.ru/b2bntent/page.php?parent=rubricator&child=getresearch&id=7687>;
6. Гуреев, Андрей Александрович. Химмотология: учебник / А. А. Гуреев, И. Г. Фукс, В. Л. Лашхи. – Москва: Химия, 1986. – 366 с.;
7. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия»;
8. ASTM D. 613-03В Топливо дизельное //Стандартный метод определения цетанового числа;
9. Данилов В.Ф., Ахсанов М.М., Тимербаев Р.М Топлива. Состав, применение, эксплуатационные свойства.- Елабуга: Изд-во филиала К(П)ФУ в г.Елабуга, 2013. – 144 с.;
10. Ю. В. Поконова Практическая химия нефти и газа: монография / Ю. В. Поконова СПб. : Синтез, 2004. - 202 с.;
11. Митусова Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним./ Т.Н. Митусова, Е.В. Полин, М.В. Калинина. М.:Техника, 2002.- 64 с.;
12. Гуреев, А.А. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив / А.А. Гуреев, С.Р. Лебедев, И.А. Кузьмина, А.В. Назаров. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 54 с.;
13. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Моторные топлива: учебное пособие. 2-е изд. – 2010;

14. Гуреев А. А., Серегин Е. П., Азев В. С. Квалификационные методы испытания нефтяных топлив. – 1984;
15. Магарил Е. Р. Влияние качества моторных топлив на эксплуатационные и экологические характеристики автомобилей. – ООО "Издательский дом КДУ", 2008;
16. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013 2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»;
17. Мухторов, Н.Ш. Влияние состава и структуры сополимеров на основе алкилметакрилатов на их депрессорные свойства в дизельных топливах / Н.Ш. Мухторов, А.С. Колокольников, М.А. Чугунов. // Мир нефтепродуктов. – 2013. – №9. – С. 30-33.
18. Бурюкин, Ф.А. Улучшение качества низкозастывающих дизельных топлив в процессе каталитической гидродепарафинизации / Ф.А. Бурюкин, С.С. Косицына, С.А. Савич [и др.] // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2014. – Т. 325. - №3. – С. 14-22
19. Болдушевский, Р.Э. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа / Р.Э. Болдушевский, В.М. Капустин, Е.А. Чернышева [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. - №4. – С. 79-85
20. Основные процессы нефтепереработки: Справочник / Под ред. Р.А. Мейерса. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с
21. Кузора, И.Е. Организация производства в ОАО «АНХК» дизельных топлив, соответствующих современным требованиям / И.Е. Кузора, И.Ю. Марущенко, С.А. Чалбышев [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2015. – №6. – С. 9-11.
22. Зинина, Н.Д. Исследование влияния углеводородного состава дизельных топлив на их низкотемпературные свойства / Н.Д. Зинина, А.В.

Шеянова, В.И. Фаерман, Д.Ф. Гришин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – №10. – С. 14-19.

23. Никитин, А.А. Разработка способа увеличения выпуска дизельного топлива зимнего в ОАО «Славнефть-ЯНОС» / А.А. Никитин, Е.Н. Карасев, Э.В. Дутлов [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2015. – №9. – С. 14-17

24. Ахметов, А.В. Технология получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами / А.В. Ахметов, А.Р. Габдраупов, А.Ф. Ахметов // 50 лет химмологии – основные итоги и направления развития: Тезисы докл. Междунар. научно-техн. конф., Москва, 11-12 ноября 2014. – М., 2014. – С. 113-114;

25. Бензин и дизель в России – состояние и перспективы рынка в 2016 году [Электронный ресурс] // MPlast.by URL: <https://mplast.by/novosti/2016-04-15-benzin-i-dizel-v-rossii-sostoyanie-i-perspektivy-ryinka-v-2016-godu/>

26. Технологический регламент установки Л-24-10/2000 «Установка гидродепарафинизации смеси атмосферного газойля с бензином висбрекинга». – 2013. – 531 с.;

27. Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – №6. – С. 37-46.;

28. ГОСТ Р. 12.0. 003-74 Опасные и вредные производственные факторы //Классификация. М.: Госстандарт РФ. – 1974.;

29. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;

30. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.

31. СН 2.2.4/2.1.8.566. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав России, 1997.

32. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие

требования и номенклатура видов защиты;

33. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны;

34. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы;

35. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;

36. ГОСТ 30494–2011. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещения;

37. СанПиН 2.2.1/2.1.1.-14 Санитарно-защитные зоны, санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов;

38. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений;

39. ГОСТ 17.1.3.13-86 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения;

40. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. М.: БАРС, 1999 – 732с.;

41. Технологический регламент «Установка гидродепарафинизации дизельного топлива»;

42. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1);

43. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание (с Изменением N 1);

44. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности;

45. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018);

46. ГОСТ 12.0.230-2007 ССБТ. Системы управления охраной труда.
Общие требования.

Приложение Б
(справочное)

Part 1
Literary review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Веревкин Евгений Васильевич		

Руководитель ВКР Отделения химической инженерии ИШПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Ф	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

Томск – 2018 г.

1 Literature review

1.1. Diesel fuels, their types and brands, application areas

Diesel fuel is a petroleum fraction boiling within 180 ... 350 0C, from the outside can be seen as a transparent yellow to light brown color liquid. Diesel fuels are produced from products of direct distillation of oil subjected to hydrotreating and in some cases dewaxing, as well as by mixing these products with catalytic cracking gas oil (up to 20% in the composition of the mixture). Additives can be added to the fuel [3]. The components of diesel fuels are:

- straight middle distillate fraction;
- thermal cracking gas oil;
- catalytic cracking gas oil;
- hydrocracking gas oil.

Table 1 shows the group hydrocarbon composition of summer base diesel fuels produced by five large oil refineries in the European part of Russia and belonging to various oil companies. The choice of fuels is made according to the group hydrocarbon composition of summer diesel fuel produced at each particular large refinery, it is relatively stable due to the stability of the resource base. All samples of fuels are selected after the hydrotreatment unit and do not contain additives [2].

Table 1– Group chemical composition of diesel fuels [4]

№	Naming of indicators	Fuel 1	Fuel 2	Fuel 3	Fuel 4	Fuel 5
1.	Paraffin-naphthenic hydrocarbons %	63,5	60,9	57,4	59,0	63,9
2.	Arenas mono-	24,2	29,9	29,8	27,8	32,4
	bi -	11,0	8,5	11,0	12,0	3,4
	Poly	1,2	0,7	1,8	1,2	0,3
3.	Σ Arenas bi - and poly	12,2	9,2	12,9	13,2	3,7
4.	Σ Arenas	36,5	39,1	42,6	41,0	36,1
5.	Content of n-alkanes %	13,5	10,9	10,6	14,7	9,1
6.	Number of Atoms "C" in hy chain	C ₁₀ -C ₂₄	C ₁₀ -C ₂₄	C ₉ -C ₂₄	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₀ -C ₂₄
7.	Σ before C ₁₅ , % (low-melting)	6,5	5,1	5,25	7,0	5,2
8.	Σ C ₁₆ -C ₂₁ , % (medium melting)	6,0	5,3	4,45	6,7	3,1
9.	Σ C ₂₂ and higher % (high-melting)	1	0,5	0,85	1	0,8
10.	Σ C ₁₆ and highter % medium melting and high melting point	7,0	5,8	5,3	7,7	3,9
11.	$k_1 = \Sigma C_{22} \geq / \Sigma \leq C_{15}$	0,15	0,1	0,16	0,14	0,15
12.	$k_2 = \Sigma C_{22} \geq / \Sigma$ n-alkanes	0,07	0,05	0,08	0,07	0,09

The main consumers of diesel fuel are railway transport, freight vehicles, water transport, military hardware, diesel electric generators, agricultural machinery, as well as passenger diesel vehicles.

The conditions for the use of diesel fuels are determined by the features of the working process of the diesel engine and the operating conditions of the products of automotive equipment, on which the diesel engines are installed. A specific feature of the diesel engine is the formation of a gas mixture directly in the combustion chamber, as a result of which the working mixture spontaneously ignites due to the energy of adiabatically compressed air [9].

The conditions of evaporation, mixture formation and combustion in diesel differ significantly from the conditions in which these processes occur in the carburetor engine. Fuel injection is carried out in a hot (500 ... 700 0C) environment and strongly compressed air (the compression ratio of air in diesel reaches 14 ... 18 and above). To ensure a good spray (average droplet diameter 10 ... 100 μ m) fuel mixture in the cylinder is supplied under the pressure (up to 150 MPa and above). For this purpose, special equipment is used, including high-pressure pumps and injectors

or injector pumps. As a result, the diesel fuel system is much more complicated than the system of carburetor engine. Diesel engine fuel fulfills not only the role of fuel, but also is used as a lubricant for friction parts of fuel equipment. The process of mixture formation includes: atomization of the injected fuel portion, distribution of droplets in the combustion chamber, evaporation and diffusion of fuel vapors [9].

In high-speed diesel engines, the formation of mixtures takes place at very short intervals (0.003 ... 0.006 s). At the beginning of ignition (the ignition delay period is 0.0016 ... 0.003 s), the mixture formation processes do not have time to complete in the entire volume of the combustion chamber, the processes continue to develop simultaneously with the combustion process of the fuel-air charge. At the same time, due to temperature, the speed of physical-chemical preparation processes, which is not yet participating in the combustion of fuel, is significantly increasing. However, in the future, the conditions for the ignition and combustion of fuel, especially those entering the injection last, deteriorate due to the insufficient supply of oxygen to the reaction zone and fractionation during the evaporation of fuel droplets, since high-boiling hydrocarbons with a large molecular mass evaporate and enter the combustion in the last place. Under the conditions of increased loads the combustion of the last portions of the fuel is slowed down which is one of the reasons for engine smoke [9].

The production of diesel fuel is regulated by regulatory documents (standards), which indicate the main parameters of the product: cetane number, sulfur content, flash point, congealing and other indicators.

The priorities of these documents differ. The highest priority in the sphere of turnover and production of petroleum products in Russia is the Technical Regulations of the Customs Union "On Requirements for Automotive and Aviation Gasoline, Diesel and Marine Fuels, Jet Fuel and Fuel Oil" or RT TS 013/2011.

With the establishment in 2011 of the Customs Union of Russia, Belarus and Kazakhstan, Regulation TR of TC 013 2011 "On Requirements for Automotive and Aviation Gasoline, Diesel and Marine Fuels, Jet Fuel and Fuel Oil" sets fuel standards for the countries- participants.

According to this document, diesel fuel is required to be marked as follows [25]:

First group: letters:

- ДТ - diesel fuel for automobile diesel engines.

The second group: letters denoting the climatic conditions of use:

- Л - summer (the temperature of filterability is not determined);
- М - off-season (-15 ° C);
- З - winter (-20 ° C);
- А - arctic (-38 ° C).

The third group: the symbols denoting the environmental class of diesel fuel:

- К2 - the sulfur content is not more than 500 mg / kg;
- К3 - the sulfur content is not more than 350 mg / kg;
- К4 - the sulfur content is not more than 50 mg / kg;
- К5 - the sulfur content is less than 10 mg / kg.

For example, ДТ-Л-К5 - summer diesel fuel, environmental class К5 or EURO5, ДТ-М-К4 - inter-season diesel fuel, environmental class К4 or EURO4.

1.2 Physicochemical and operational properties of diesel fuels

1.2.1 Flammability and ignitability

The flammability and ignitability of diesel fuels are characterized by the flammability of adiabatic air compression in the engine and the combustion process following ignition. One of the indicators that characterize the flammability of diesel fuels is the flash point.

The flash point is the lowest temperature of a fuel (under standard conditions), at which vapor is generated above its surface, capable of flashing in the air from the ignition source, while the rate of their formation is still insufficient for further combustion [6].

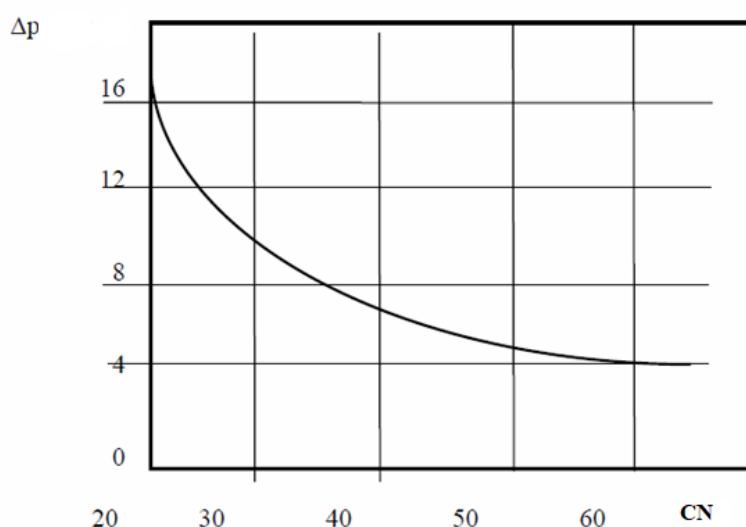
The temperature of flash point is rationed to limit the amount of fractions in diesel fuel with a higher saturated vapor pressure. This indicator serves mainly to

evaluate the fire and explosion hazard, which is necessary for the proper organization of storage of diesel fuels [6].

According to GOST 305-2013, it is also intended to produce fuels with a flashpoint of at least 40 ° C for general purpose diesel engines and at least 62 ° C for diesel and marine diesel engines [7].

The main indicator characterizing the flammability and efficiency of diesel fuel combustion in the engine is **the cetane number**, equal at number to the percentage (by volume) content of cetane (n-Hexadecanoic acid) in its mixture with Methyl-naphthalene, which by self-igniting is equivalent to the tested fuel under standard test conditions [8].

The cetane number determines the time interval from the injection of fuel into the cylinder before the start of its combustion. The higher it is, the more calmly and gently the fuel mixture burns and the better the engine works. The higher the cetane number of fuel, the lower the increasing pressure (Picture 1) and the diesel operates less rigidly . However, with the increase of the cetane number above the optimal one, the efficiency of the diesel engine deteriorates by an average of 0.2 ... 0.3% and the smoke of exhaust gases rises, the unit of the cetane number increases by 1.0 ... 1.5 units of the cartridge [9].



Picture 1 – The dependence of pressure rise rate in the diesel engine from the cetane number (CN)

The cetane number of fuels depends on their hydrocarbon composition. The highest cetane numbers are normal paraffin hydrocarbons, and the lowest cetane numbers - aromatic hydrocarbons. The rest of them are at an intermediate position.

The cetane number of diesel fuels produced by the domestic industry is set for the number of at least 45. The use of fuels with cetane number less than 40 leads to tough diesel engine operation, and more than 50 - to an increase in the specific fuel consumption due to a decrease in the completeness of combustion [11].

1.2.2 The fractional composition content

Fractional composition of diesel fuel affects the completeness of combustion, spraying conditions, opacity of exhaust, degree of carbon formation. With a high content of light fractions, the combustion pressure increases, as a result the engine works more rigidly. At the same time, the weighting of the fuel worsens the spraying conditions, reduces the working mixture formation rate, leads to increased smoke and reduced engine efficiency. The optimum fractional composition is dictated by the design features of the diesel engines and the conditions of their operation [10].

The following restrictions on the distillation temperature of 50% and 95% (according to GOST 305-2013) are established: for summer diesel fuel - no higher than 280 ° C and 360 ° C, for winter diesel fuel - no higher than 280 ° C and 360 ° C, for Arctic diesel fuel - no higher than 280 ° C and 360 ° C [7].

1.2.3 Viscosity and density

Viscosity and density largely determine the processes of evaporation and mixture formation in diesel, since the shape and structure of the fuel flare, the size of the droplets formed, and the range of penetration of the droplets into the combustion chamber depend on them. Lower density and viscosity provide better atomization of the fuel, and with the increase of these parameters, the diameter of the droplets increases and the completeness of their combustion decreases, which leads to an increase in the specific fuel consumption and the increase in the smokiness of the exhaust gases.

The density of fuel in accordance with GOST 305-2013 is normalized at 20 °C: for summer diesel fuel - not more than 860 kg / m³, for winter - no more than 840 kg / m³, for the Arctic - no more than 830 kg / m³ [7]. The increase in density indicates an increased content of heavy fractions and impurities.

In modern diesel engines, fuel to injectors is supplied and dosed pumps of plunger type. The liner and plunger are precision pairs with a diametral clearance of 0.002 ... 0.003 mm. The viscosity of the fuels aims to ensure a minimum leakage of fuel through the gaps and lubrication of the precision pairs of the fuel pump. This limits the minimum permissible level of viscosity of fuels. High viscosity fuels typically have poor low temperature properties, and their use at negative temperatures causes complications in the supply of fuel to the engine. In addition, viscosity affects the atomization of fuel in the combustion chamber (Picture 2) [3].



Picture 2 – Schematic diagram of the fuel spray pattern: a) - with increased viscosity of the fuel; b) with a low viscosity of the fuel

The quality of spraying is usually judged by the average diameter of the droplets formed. As the viscosity of the fuel increases, the quality of spraying deteriorates, but the depth of penetration of the droplets into the compressed air environment increases. If the viscosity increases greatly, then to increase the pressure of the injection, it is necessary to increase the injection pressure. It is believed that a change in viscosity between 3 and 8 mm² / s does not require the regulation of the fuel pump [9].

From the viewpoint of improving pumpability and spraying, it would be desirable to use reduced viscosity fuel. However, a decrease in viscosity leads to a

decrease in the fuel supply to the combustion chamber, and as a consequence to a drop in power.

The fuel supply ratio is determined by [8]:

$$K_n = \frac{V_n}{V_H}$$

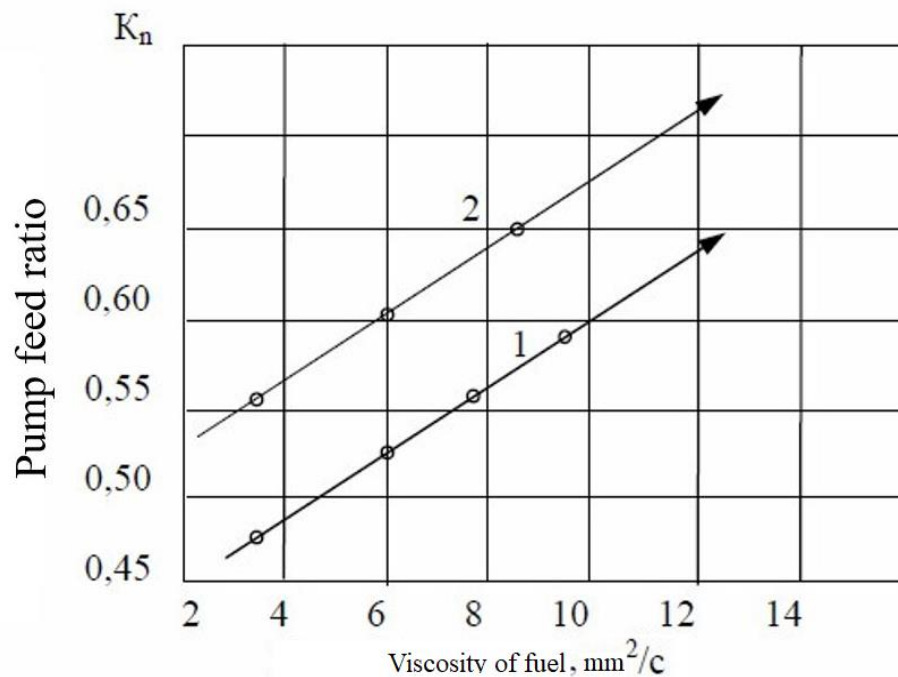
,

K_n – volume efficiency;

V_n – actual volume of received fuel;

V_H – volume of pressure cavity discharge.

As the viscosity of the fuel increases, the feed rate increases (Picture 3). Thus, for high-speed diesel engines, the fuel must have a certain (optimal) viscosity, which lies in the range from 1.5 to 6.0 mm² / s, depending on the brand [6].



Picture 3 – The dependence of fuel pump volume efficiency K_n on the viscosity of the fuel ν : 1) - at $n = 100 \text{ min}^{-1}$; 2) - at $n = 1400 \text{ min}^{-1}$

1.2.4 Low temperature properties

One of the main requirements for the quality of diesel fuel is that it is easily pumped through the fuel system and continuously flowed into the cylinders of the engine. Pumpability of diesel fuel is estimated by the following indicators: the

content of mechanical impurities and water, viscosity, cloud and pour points, the limiting filterability temperature [9].

Temperatures of turbidity, congealing and limiting filterability - these three indicators characterize the current pumpability of diesel fuel at negative temperatures.

1.2.4.1 Cloud point

When the outside air temperature is lowered, the normal supply of diesel fuel can be disrupted through the engine power system in the high-pressure tank-pump section. Violation of such kind and even a complete cessation of supply inevitably occur due to the crystallization of high-melting hydrocarbons, primarily normal paraffins. At the same time, the fuel does not lose its fluidity, while the microcrystals penetrate only through the coarse filter. They, lingering on the filter element in the fine filter, form a film that is impervious to fuels of high melting hydrocarbons, as a result of which the supply of fuel ceases. Most often this is manifested when starting and warming up the diesel engine, since a low temperature remains in the engine compartment for a certain period. Uninterrupted feed is provided at a cloud point of fuel not less than 5 °C below ambient temperature [11].

It is determined according to GOST 5066-91 Motor fuels. Methods of determining the temperature of turbidity, beginning of crystallization and crystallization.

1.2.4.2 Pour point

The pour point of the fuel corresponds to a temperature limit at which the fuel loses its fluidity. This indicator serves as an approximate reference point in determining possible limiting conditions for the use of fuels, and to a greater extent this indicator judges the possibilities of refueling, transportation, discharge and loading of fuel [12].

The n-paraffins contained in the fuel readily crystallize when the temperature is lowered. The onset of crystallization is manifested in the turbidity of the fuel. Then the crystals grow and at a certain size and concentration form a spatial structure. As a result of this process, the fuel loses its mobility.

It is determined by GOST 32393-2013 Petroleum products. Determination of pour point by rotation method.

1.2.4.3 Cold filter plugging point

Cold filter plugging point is the minimum temperature at which the fuel retains the ability to be pumped through the filter at a fixed rate [12].

It is determined by GOST R 54269-2010. Fuel. Method for determining the cold filter plugging point.

1.2.5 Volatilization

The evaporation of fuel in diesel engines begins immediately after its injection into the combustion chamber and continues until the combustion of the last portions of the fuel. The whole process of evaporation of fuel and the formation of the working mixture occurs directly in the cylinder of the engine in a very short period of time (thousandths of a second). The preparation of the working mixture in diesel is 10 times less consumed than in a gasoline engine [14].

Evaporation is characterized by such a basic quality indicator as the temperature characteristic of the fractional composition, in particular, the boiling points of 50 and 96% fractions. Evaporation affects the ease and duration of starting a cold engine, the speed and heat of combustion of the fuel in the diesel cylinder and, ultimately, the efficiency of the working process.

Relief of the fractional composition can lead to the formation of steam jams in the power system, the hard work of the engine, the difficulty of starting and warming up because of the increase in the heat of evaporation of the fuel-air mixture and the decrease in the temperature in the combustion chamber, and the increase in the ignition delay period. At the same time, for the production of fuels consisting of approximately 40% of gasoline fractions and 60% of standard diesel fuel, smaller amounts of hydrotreating and dewaxing processes are required than in the production of conventional diesel fuel with the same sulfur content and the same pour point. The cost of such fuel is lower than the cost of gasoline by 20 ... 25% and below the cost of hydrotreated diesel fuel by 15 ... 20% [3].

Weighting of the fractional composition of the fuel will lead to incomplete evaporation during the mixture formation, as a result of which the start of the cold engine, especially at negative temperatures, becomes more difficult. Even a heated high-speed engine working on heavy fuel does not develop maximum power and smokes due to incomplete combustion of fuel. Non-ignited heavy fuel fractions flow down the cylinder walls and wash away the oil, increase the wear of the cylinder parts of the piston group and cause the oil to liquefy in the crankcase of the engine [9].

The processes of evaporation and mixture formation in diesel, in addition to the temperature limit of the fractional composition, depend on such properties of fuel as viscosity, density, saturated vapor pressure, surface tension, latent evaporation heat, heat capacity, diffusion coefficient [9].

1.2.6 Compatibility with construction materials

To ensure a long-term reliable operation of engines, diesel fuels should not chemically interact with fuel equipment and gasket materials.

Corrosion of diesel fuels depends mainly on the content and structure of carbon-containing impurities. The total content of such impurities, affecting corrosive aggressiveness (oxygen and organosulfur compounds), in diesel fuels is 3 ... 5 times higher than in motor gasolines [14].

Among the oxygen compounds, organic (naphthenic) acids and other oxygen-containing substances that get into fuel from oil during direct distillation and formed during storage are predominant. However, it should be borne in mind that the rate of organic acids formation without access to fresh air under conditions of temperatures up to 50 ° C is low, and if the storage rules are observed, the content of organic acids in diesel fuel does not exceed the allowable values during the entire established shelf life [14].

The corrosive effect of sulfur and sulfur compounds occurs in liquid and gaseous combustion products. In the liquid phase, the most aggressive are hydrogen sulphide, sulfur and tiol. Hydrogen sulfide corrodes zinc, iron, copper, brass and

aluminum, however, modern technological processes ensure the complete removal of hydrogen sulphide from diesel fuel. Sulfur, if it exists in a free state in the fuel, almost instantly interacts with copper and its alloys, forming sulphides, as a result of which, along with the corrosion of the metal, leading to the loss of its mass and deposits are formed on the metal. Mercaptans cause wear of fuel equipment, whereas the corrosive effect is enhanced by water[13].

Corrosivity of sulfur compounds in combustion products is manifested by acid and gas corrosion. During combustion, sulfur compounds form oxides of SO₂ and SO₃. At high temperatures, SO₂ and SO₃ interact with the metal in a gaseous state, and when the temperature is lowered, due to interaction with vapors and drops of water in the form of H₂SO₃ and H₂SO₄, acid corrosion is caused [13].

Compatibility with materials is measured by the following indicators [15]:

- mass fraction of sulphur;
- hydrogen sulfide content;
- water-soluble acids and alkalis;
- acidity;
- copper plate test.

1.3 Modern requirements for the quality of diesel fuels in cold climatic areas

The climatic conditions of the RF necessitate a great need for high-quality and low-cost diesel fuels, which is provided by less than a half. For diesel fuels, the required low-temperature characteristics are achieved by reduced high boiling n-paraffins C₁₈⁺ balancing with n-paraffins C₁₀-C₁₅, isohydrocarbon and monocyclic arene, which dissolve high boiling n-paraffins.

In 2014, in Russia GOST R 55475 came into force for dewaxed winter and arctic diesel fuel, and since 2015 in the countries of the Customs Union GOST 32511-2013 EURO for the production of winter diesel fuel (Table 2) was introduced.

Table 2 – Requirements for low-temperature winter and arctic diesel fuel

Indicators	GOST 32511 EURO	GOST R 55475
Operating temperature , °C	-(38÷44)	-(48÷52)
Cloud point, °C	-(28÷34)	-(38÷42)
Cold filter plugging point, °C	-(38÷44)	-(48÷52)

Stricter requirements for low-temperature diesel fuels are due to frosts in certain regions of Russia (Yakutia, Siberia) (50-55) ° C below zero.

Cloud point of diesel fuel is the temperature at which the crystal size and quantity become sufficient to observe the turbidity. At the cold filter plugging point, n-alkane crystals increase to sizes capable of hammering a standard filter with a cell of 45 µm, although the fuel does not lose its fluidity. At the pour point, the crystals of n-alkanes form a spatial framework, while the fluidity of the fuel is lost. As follows from Table 1, the value of the turbidity of diesel fuel can be only 10 ° C above the CFPP. The use of depressant-dispersant additives does not always make it possible to produce winter and arctic fuel, since the addition of additives provides a reduction in CFPP, but has little effect on the cloud point. Therefore, it is advisable to choose the turbidity temperature while checking the processes of obtaining low-solidification diesel fuels [5].

In Russia, the ratio of winter and summer brands of diesel fuels is significantly lower than in Canada and Scandinavian countries - 12% and 20-25%, respectively [6].

The need for winter and arctic diesel fuel in Russia reaches 30% of the total production of diesel fuel, but the actual production volume is about 17%. Deficiency of low-hardening diesel fuels is due to necessary reduction of the initial diesel fraction at the end of the boiling up to 300-320 ° C for winter and up to 280 ° C for arctic diesel fuels [7]. Fuel DZp obtained by adding depressor additives to summer diesel fuel can be used at temperatures up to 15 ° C below zero in cars and up to 20 ° C below zero in tractors. DZp-25/35, DZp-35/45 and Arctic DAP were developed by using depressant-dispersant additives. Winter diesel fuels with depressor-dispersant additives were manufactured in accordance with GOST R 52368, and since

2015 - according to GOST 32511 on DF EURO. Requirements for diesel fuels of ecological classes K4 and K5 are established by the technical regulations of the Customs Union TR of TC 013/2011.

1.4 Technologies for the production of diesel fuels - catalytic dewaxing

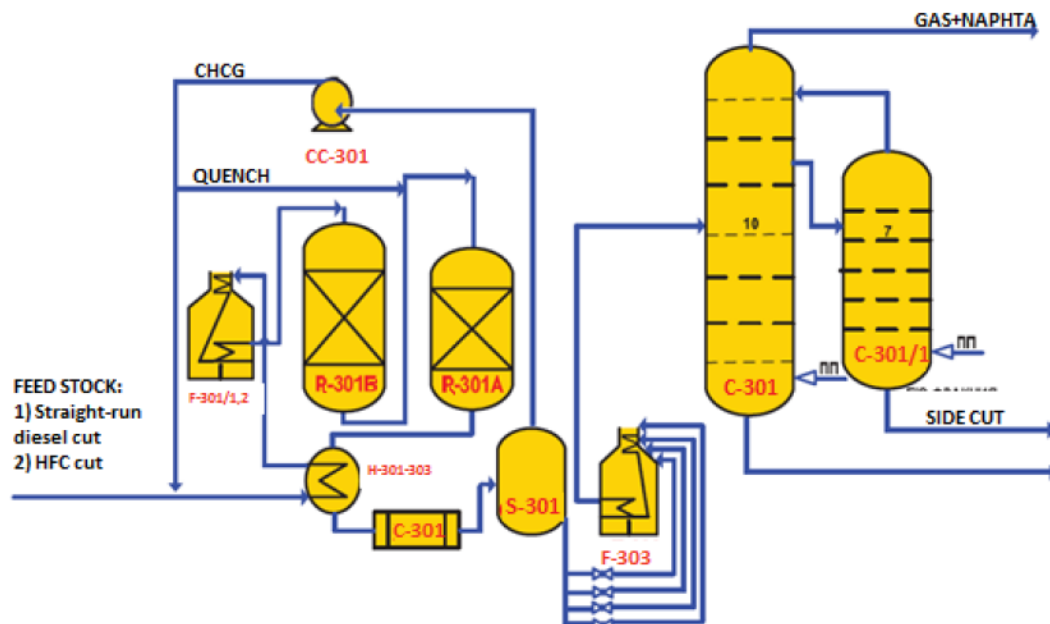
Commercialization of the diesel Fuel catalytic dewaxing and isomerization was first carried out by Mobil in 1978.

The first hydrodewaxing installation of diesel fuel was built in Ukhta (Russia) in 2003 , the second - LKS 35-64 at the Surgut Condensate Stabilization Plant (SCSP) in 2004.

The reference [20] contains information on the catalytic dewaxing by UOP, designed to improve the low-temperature properties of diesel fuels and vacuum gasoils. As a result - the cloud point is reduced by 44.4 ° C, the pour point is 19.4 ° C. Two types of catalysts are used in the process: the first is for hydrodesulfurization and denitrogenation, and the second is for selective cracking of n-paraffins. The pore size of the zeolite substrate of the dewaxing catalyst aims to penetrate n-alkane molecules, as distinct from the branched alkane molecules. The catalysts for dewaxing remain operative for 6-8 years, the duration of the cycle between regenerations is 2 to 4 years. The principal flow diagram of the plant reactor unit shows how the reaction mixture is divided into liquid and gas vapor flow in a hot and cold high pressure separators and in a cold low pressure separator.

In the article [18], we can see the principal technological scheme of the catalytic dewaxing and hydrotreatment section S-300/1 combined LK-6Us unit of the Achinsk refinery (picture 4). Raw material: average diesel fraction of column K-103/2 of section C-100 + straight run of weighted fractional composition K-103/3 + barometric solar and upper circulating irrigation K-1 of installation BT-bitumen + kerosene cut K-103/1. Hydrogenolysis of S, N, O-compounds and hydrogenation of unsaturated hydrocarbons with insignificant exothermic effect ($\Delta t = 10-20$ ° C) occur in the reactor of hydroprocessing of P-301B with the catalyst KF-757-1.3Q STARS of ALBEMARLE and HR-626 of AXENS company. Then, partial hydrocracking

takes place in the reactor P-301A on the ALPEMARLE dewaxing catalyst KF-1102-3 to form light hydrocarbons. At the inlet temperature of P-301B 400 ° C, output is T = 420-425 ° C, which is the limiting temperature for the dewaxing catalyst, so a quench with T = 80 ° C is supplied in P-301A.



Picture 4 – Basic scheme of section 300/1 of the LK-6u unit R-301a – dewaxing reactor; R-301b – hydrotreating reactor; F-301/1,2, F-303 – furnaces; CC – central compressor of hydrogen-containing gas; H-301-303 – reactor block heat-exchangers; C-301 – air condenser; S-301a – high pressure separator; C-301 – stabilization column; C-301/1 – stabilization column of C-301 side cut; CHCG – circulating hydrogen-containing gas; SWS – superheated water steam; H/T – hydrotreated fraction

The condition of winter diesel fuel product at six Russian refineries with hydrotreaters including KINEF LLC is reviewed in [30].

In 2016, Angarsk NHC planned to launch hydrotreaters and cdwax technology according to the project of JSC VNIPIneft using Exxon Mobil technology with the capacity of 4 million tons / year [21].

The main indicators of diesel fuels obtained at OOO LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez are given in [23] and low-temperature properties of

narrow-boiling fractions of raw materials and investigated hydrotreated summer and winter diesel fuels (Table 3).

A hydrotreated summer diesel fuel is obtained from a straight-run diesel cuts with a sulfur content of 12,000 ppm arenes of 34% by weight, with a pour point of 34 ° C below zero and a cetane number of 46: S = 9.5 ppm, arenes 28% by weight, Pour point = -26 ° C, cetane number 50. Winter diesel fuel has the following parameters: S = 5.9 ppm, arenes wt. 20%, Pour point = -47 ° C, cetane number 49.

Table 3– Boiling and pour point of low bowling diesel oil cuts at OOO LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez

Disstilation fracion ,%		Straight run diesel fraction, °C		Hydrotreated summer diesel oil , °C		Hydrotreated winter diesel oil , °C	
		T _{boil}	T _{cong}	T _{boil}	T _{cong}	T _{boil}	T _{cong}
0-10	260,5	260,5	-54,5	225	-70	195,75	-72
10-20	272,5	272,5	-46,5	239,5	-54	207	-65
20-30	281	281	-42	252,5	-47	218,75	-59
30-40	290	290	-38	263,5	-46	231,25	-56
40-50	300,5	300,5	-33	275,5	-38	246,25	-43
50-60	310,5	310,5	-27	285,0	-32	263,75	-33
60-70	322	322	-14	297	-25	283	-24
70-80	330,5	330,5	-8	313,5	-19	305,5	-14
80-90	333	333	-1	321,5	-18	312	-4
Cut	-	-	+3	-	+10,5	-	+3

Table 10 shows that even fractions of 283-305.5 ° C and 305.5-312 ° C of winter diesel fuel obtained during hydrotreating have relatively high pour points - -14 ° C and -4 ° C respectively. The total content of cuts > 283 ° C is 30% of winter diesel fuel volume.

The paper has provided a scheme for the production of low pour point diesel fuel with the fractionated hydrotreated oil: catalytic dewaxing is used only for heavy cuts 280 ° C to the c.c., and the light cuts of n.c. -280 ° C are used as a component for winter fuel [19]. Quality indicators of the compounding product with a yield of 92.3 wt.%. for raw materials meet the quality requirements of winter diesel fuel in

accordance with GOST 32511-2013 (class 3): CFPP -40°C , cloud point -38°C , density at 15°C 838.8 kg/m^3 , cetane number 47, cetane index 44.9, sulfur content 48 mg/kg , fractional composition - up to 180°C - 6% by volume, up to 360°C - 96.1% by volume, flash point in a closed crucible 72°C . The yield of the hydrotreated fraction $> 280^{\circ}\text{C}$ during the fractionation was 45 wt. %, and therefore the capacity of the catalytic dewaxing unit with equal volumes of production can be reduced more than twice. The authors [19] mention, that the diesel fuel production scheme is not inferior to the process of IDW: a high yield of fuel is provided with a slight decrease in the cetane number.

The winter diesel fuel production scheme with the required low-temperature properties ballast cuts after the dewaxing unit has already been introduced in OAO Slavneft-YANOS in October 2014 [34]. A fraction with a c.c. $<290^{\circ}\text{C}$ and a cloud point of 22°C below zero from the K-3/2 stripping is sent to the hydrotreating unit for the L-24/6 unit, and the heavy diesel fraction ($<290^{\circ}\text{C}$) from the K stripping -3/3 - for hydrotreating and dewaxing to the LP-24/7 plant. The heavy fraction consumption is 40 wt. % of the total diesel straight-run fraction consumption, its cloud point as a result of dewaxing decreases from $+5^{\circ}\text{C}$ to -22°C . The following advantages of the realized technological scheme with compounding of light hydrotreated and heavy dewaxed fraction are noted:

- a higher output of winter diesel fuel up to 140 thousand tons per month with a capacity of LP-24/7 60 thousand tons per month, release of the jet fuel fraction;
- reduction of import dependence on the platinum-containing catalyst of IDW;
- reduction of hydrogen consumption;
- an increase in the rate of the dewaxing reaction due to the concentration of heavy n-paraffins;
- reduction of capital costs and fuel consumption.

In this context, it is pointed out that [24], there is a lack of catalytic dewaxing of a wide diesel fraction - a decrease in the yield of the targeted hydrogenated product due to the hydrocracking of low molecular hydrocarbons. The authors processed narrow-boiling fractions, while hydrogenated product obtained improved low-temperature properties without lowering the cetane number.