

reducing the pour point of diesel fuel in the process hydrodewaxing on Ni-containing catalyst occurs by conversion of n-paraffins in two ways: selective hydrocracking and isomerization.

#### References

1. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Silko G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. The development of formalized scheme for hydrocarbons transformation and kinetic model of diesel fuels of hydrodewaxing // *Izvestiya TPU*. – Tomsk, 2013, – Vol. 322. – № 3. – pp. 129-133.
2. Rakoczy, R. A. Consider catalytic dewaxing as a tool to improve diesel cold-flow properties // *Hydrocarbon processing*. [Electronic resource]. – URL: <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3224384/Consider-catalytic-dewaxing-as-a-tool-to-improve-diesel-cold-flow-properties.html>. (date of access 28.02.2014 г.)
3. Saliyov A.I. Catalytic hydrodewaxing of diesel fuel and petrol on ceolite catalyst: Dissertation on scientific degree competition candidate of technical sciences. – Ufa, 2002. – 124 p.

### UMSETZUNG DER DESTILLIERTEN BENZINFRAKTIONEN IN HOCHOKTANBENZIN AUF DER BASIS DER ZEOLITHHALTIGEN KATALYSATOREN

A.I. Tatarkina

Wissenschaftliche Betreuer Professor W. Jerofejew, Dozentin T. Wolgina, Dozentin L.S. Ratner  
*Nationale polytechnische Forschungsuniversität, Tomsk, Russland*

Benzin ist eine der wichtigsten Arten von Motorkraftstoffen der modernen Technik. Derzeit ist die Herstellung von Benzin eine der wichtigsten in der petrochemischen Industrie und ist in hohem Maße für Entwicklung dieser Branche bestimmend.

Die moderne Erdölaufbereitung und Petrolchemie sind ohne den Einsatz von Katalysatoren und Adsorbenten auf der Basis der Zeolithen kaum vorstellbar.

Die ständige Verschärfung der Umweltstandards für den Gehalt der aromatischen Kohlenwasserstoffen in bleifreien Benzintypen («Euro-3,4,5») lässt die Benzinhersteller unentwegt die Produktion vervollkommen. Die technologischen Prozesse, die die Motorbenzinkomponenten mit hoher Arenenkonzentration herstellen, werden durch die Technologien ersetzt, die oktanreiche Produkte nichtaromatischen Typs oder mit reduziertem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen herstellen lassen.

Die Entwicklung der Produktion von Benzin ist mit dem Wunsch verbunden, die grundlegende Nutzungseigenschaft von Treibstoff zu verbessern – Klopfestigkeit, die durch Oktanzahl bewertet wird. Ebenso in Zusammenhang mit der Verschärfung der ökologischen Anforderungen, die an Benzintypen derzeit gestellt werden, ist der Übergang zur Herstellung von Automobilbenzin aktuell, der den Standards «Euro 4, 5» entspricht.

2008 wurden durch die Verordnung der Regierung der Russischen Föderation Technische Regeln „Über die Anforderungen an Motor- und Flugzeugbenzin, an Diesel- und Schiffstreibstoff, an Düsenbrennstoff und Masutheizöl“ genehmigt. Diese Regeln bestätigten die Pflichtenanforderungen an die ökologische Sicherheit verschiedener Treibstofftypen.

Der industrielle Hauptprozess der Herstellung von oktanreichen Benzintypen aus destillierten Benzin ist der Reforming und seine Varianten. Der Prozess erfolgt bei 450-500 °C im wasserstoffhaltigen Gas. Die Katalysatoren des Reformings sind sehr empfindlich zu schwefel- und stickstoffhaltigen Rohstoffverbindungen, deshalb ist es notwendig eine Wasserstoffvorbehandlung von Rohstoffen durchzuführen. Die produzierten Benzinfraktionen enthalten 50-70 % von aromatischen Kohlenwasserstoffen und viel Benzol (7-15 %), was wesentlich zulässige Maximalwerte übertrifft.

Für die Realisierung der Herstellungsprozessen von oktanreichen Benzin mit einem niedrigen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist am besten der Prozess «Zeoforming» geeignet. Die vielversprechendsten für den Prozess der Herstellung des oktanreichen Treibstoffes für Verbrennungsmotoren aus den destillierten Benzinfraktionen des Gas-Kondensats ist die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren auf der Basis von kieselensäurehaltigen Zeolithen Typ ZSM, die dank ihrer einzigartigen mikroporösen Struktur und der siebmolekularen Eigenschaften die hohe Aktivität und Selektivität in den Reaktionen der Dehydrierung, Cracking, Isomerisierung, Oligomerisation und Dehydrozyklisierung verschiedener Kohlenwasserstoffen zeigen.

Zeolithe heißen kristallwasserhaltige Aluminiumsilikate, in deren Kristallen bei der Entwässerung ein regelmäßiges Kanal- und Hohlräumssystem mit dem Durchmesser von 0,3 - 1,0 nm befreit wird. Zurzeit sind die Pentassilzeolithe, Zeolithe des Typs ZSM mit extrem hohem Gehalt von Kieselsäure im Kristallgitter, von größtem Interesse, da sie die meist perspektivischen Katalysatoren im Prozess der Umwandlung der niederen Paraffine in Kohlenwasserstoffe mit größerer Molekülmasse sind.

Aus der ganzen Reihe von Zeolithen des Typs ZSM sind meist detailliert die Zeolithe ZSM der Marke 5 untersucht, die besondere katalytische Eigenschaften bewiesen haben.

Dank der Verwendung verschiedener zeolithhaltigen Katalysatoren gibt es keine Notwendigkeit, eine Wasserstoffvorbehandlung von Rohstoffen durchzuführen. Der Umwandlungsprozess des destillierten Benzins auf Zeolith-Katalysatoren unterscheidet sich vom klassischen Reforming dadurch, dass es oktanreiche Benzinmarken „Euro 4 und 5“ mit niedrigem Gehalt des Benzols (nicht mehr als 1-2 %), herstellen lässt. Die Gesamtzahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht mehr als 25-30 % und des Schwefels etwa 0,05-0,10 Mass %.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Umwandlungsprozesses der destillierten Benzinfraktionen des Gas-Kondensats im Vorkommen Myldginsk des Gebietes Tomsk in Hochoktan-Komponenten (HOK) der Kraftstoffe auf der Basis der zeolithhaltigen Katalysatoren.

Als Rohstoff für den Prozess wurde die destillierte Benzin-Fraktion (DBF) 70 – 1700 °C des Gas-Kondensat-Vorkommens Myldginsk der Region Tomsk verwendet.

Der Reaktor ist aus Edelstahl hergestellt. Das Volumen des Reaktors beträgt 10cm<sup>3</sup>. Alle Experimente wurden bei einer Volumengeschwindigkeit von 2h<sup>-1</sup> (6 cm<sup>3</sup> des Katalysators, 12 cm<sup>3</sup>/h Rohstoffe) bei der Temperatur des Verdampfers 1500<sup>0</sup> C und des Reaktors 375–425 °C durchgeführt. Der Rohstoff (Abb.1) aus der Bürette (1) wird mit Hilfe der elektromechanischen Pumpe (2) in den Verdampfer (3) befördert. (Geschwindigkeit von 0,2c m<sup>3</sup>/min). Aus dem Verdampfer gelangt der Rohstoff in der Gasphase in den Reaktor (4). Nach der Reaktion kommen die Produkte in einen Kühlschrank (5), wo sie sich kondensieren und in den Separator-Sammler (6) gelangen. Die Temperaturen des Verdampfers und des Reaktors werden mit Hilfe von hochpräzisen Temperaturbegrenzern reguliert (4). Zur Messung der Temperatur in der Katalysator-Schicht wurde Cr-Al-Thermoelement verwendet. Das Volumen von Gasen wurde mit Hilfe des Gaszählers (8) gemessen.

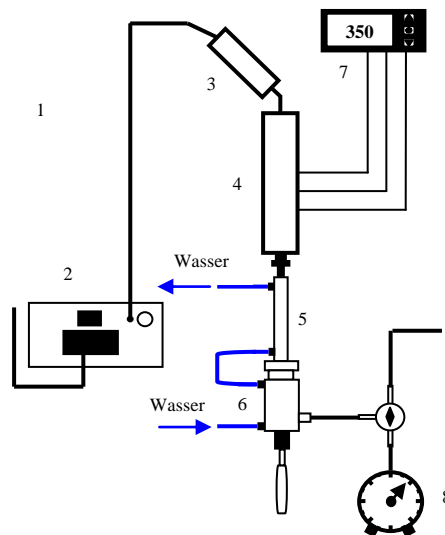


Abb. 1 Die experimentale Anlage

Auf der Grundlage der obendargelegten Informationen, wurde der experimentelle Teil durchgeführt, die notwendigen Berechnungen gemacht und das Chromatogramm analysiert. Es wurden die Forschungsergebnisse der industriellen Katalysatoren Sud-Chemie, KN-30 und des in unserem Labor synthetisierten -H-CKE-G Katalysators analysiert.

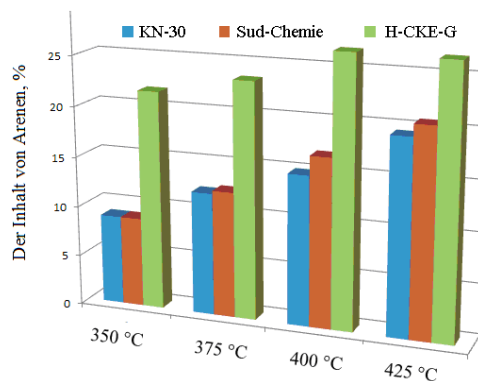


Abb. 2. Abhängigkeit Arenenausbeute von der Temperatur des Prozesses

Aus den erhaltenen Ergebnissen des Experiments kann man schließen, dass der in unserem Labor synthetisierte Zeolith eine größere Aktivität im Vergleich zu den erforschten industriellen Katalysatoren hat. Der Gehalt von Arenen im Temperaturbereich von 350 - 425 °C variiert von 21,7 bis zu 26,7 % der Masse.

#### Literatur

1. Kowal L.M., Korobizina L.L., Wosmerikow A.W. Synthese, physikalisch-chemische und katalytische Eigenschaften der kieselhaltigen Zeolithen. – Tomsk. – 2001. – S. 50.

2. Minatschow H.M., Dergatschow A.A. Katalytische und physikalisch-chemische Eigenschaften der kristallinen Pentassilen in die Umwandlungen der niedermolekularen Olefinen und Paraffinen//Nachrichten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. – 1993. № 6. – S.1018–1028.
3. Stepanow W.G., Ione K.G. Die Produktion von Kraftstoffen aus destillierten Fraktionen der Öl-und Gaskondensate mit der Anwendung von «Zeoforming»// Chemie für nachhaltige Entwicklung – 2005 - № 13 – S. 809 – 822.

### ELECTRICAL PROPERTIES OF FROZEN ROCKS

S.A. Tikhonova, Sv.A. Tikhonova

Scientific advisors senior teacher N.A. Zabrodina, associate professor D.A. Terre

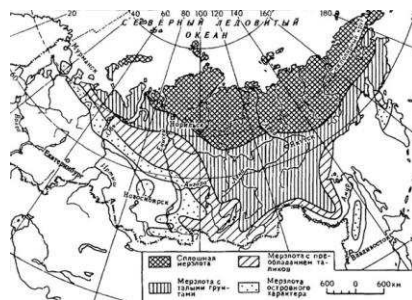
*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

The paper considers the location which is covered by permafrost. The site under the study is called Sandibinsk deposit. Such geophysical method as vertical electrical sounding was used to explore electric properties of frozen rocks in the site. The graphs of low temperature and electrical resistivity were produced on the basis of the received data. The further analysis comprises the comparison of the obtained graph with the same graph from the reference book.

The internal waters of Russia represent not only clusters of liquid water, but water in a solid state, forming the inland, mountain and underground glaciations. Underground glaciations areas are called cryolithozone.

Cryolithozone is the upper layer of the earth's crust, characterized by negative temperatures of rocks and the presence (or possible existence) of ground ice. It is composed of permafrost, ground ice and unfrozen-horizons of highly mineralized groundwater.

Permafrost region in Russia is about 11 million km<sup>2</sup>, accounting for nearly 65% of the country's territory (Fig. 1).



**Fig. 1 Permafrost on the territory of Russia**

The possibility to use geophysical methods for exploration of perennial permafrost is brought about due to the relationships existing between these characteristics and geophysical properties.

Both direct current electrical prospecting and low-frequency electromagnetic methods are commonly applied to determine the geotechnical characteristics of the permafrost. With respect to survey targets and measurement technique the methods of direct and low-frequency alternating current electrical prospecting are divided into electric profiling, vertical electrical sounding (VES) and well logging.

VES is used to detect the rock sequence in a section of horizontal and steeply dipping layers, their thickness and electrical resistivity (SER). SER is the basic electrical parameter which gives information on the composition, structure and state of frozen ground and ice. With VES it is possible to accomplish the following tasks:

- to distinguish layers of different lithology in a section and determine their occurrence elements;
- to detect vertical alternation of thawed and frozen soils as well as to define frozen soil thickness;
- to study changes in the composition, moisture (ice content), cryogenic temperature and texture of frozen soils in a vertical sequence.

SER of frozen water-saturated rocks with a low concentration of the pore solution dramatically increases with temperature decreasing up to the crystallization point of free water, i.e. when the spatial cryogenic crystallization structure is formed.

Frozen rocks SER can range from a few to 10<sup>6</sup> Om • m according to the temperature, lithologic features, moisture and degree of pore solution mineralization.

If a rock contains only bound water, the resistivity gradually doubles or increases just threefold (low ice content) with the temperature decrease, and when all the pore water is tightly bound, the electrical resistivity of rocks remains practically unchanged during the transition to a negative temperature. Increasing salinity of pore water lowers the rock freezing temperature and its resistivity; this affects cryogenic structure type of freezing rocks and spatial distribution features of ice and unfrozen water, structure and composition of boundary zones, as well as ice inclusions [1].

The analysis considers the results of surveys carried out on one of the planned Sandybinskoye field well sites where drilling, thermometry and DC vertical electrical sounding were conducted. The section of the site reveals from two to four geoelectric layers which differentiate grounds varying in composition and occurrence.

The frozen rocks have a temperature close to zero, ranging from 0 to -4 ° C. Electrical properties of frozen rocks which occur at this temperature range were given little consideration and the data presented in reference literature and scientific articles are too general and not specific.