

УДК 665.662.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582
Шифр специальности ВАК: 02.00.13

Влияние алюминиевой пудры на эффективность депарафинизации дизельного топлива центрифугированием

Н.С. Яковлев[✉], М.Ф. Жданович, С.Г. Агаев, А.Л. Савченков

Тюменский индустриальный университет, Россия, г. Тюмень

[✉]jakovlevns@tyuiu.ru

Аннотация. Актуальность. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив достигается с помощью различных методов депарафинизации и изомеризации, приводящих практически к полной потере n-алканов и, соответственно, к ухудшению детонационных свойств топлив. Представляет интерес частичная депарафинизация дизельных топлив, позволяющая сохранять большую часть n-алканов. **Объекты.** Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава, улучшение низкотемпературных свойств которого проводится с помощью его частичной депарафинизации методом центрифугирования с добавлением к топливу алюминиевой пудры. **Методика.** Депарафинизацию исходного дизельного топлива проводили на рефрижераторной центрифуге SL/8R Centrifuge, обеспечивающей скорость вращения ротора до 9500 об/мин в интервале температур от 40 до минус 10 °С. При низких температурах относительно высокоплавкие компоненты парафина выделялись в виде осадка в пробирках ротора. Эффективность депарафинизации исходного дизельного топлива оценивали по выходу депарафинированного дизельного топлива и по показателям его качества – температуре помутнения, показателю преломления, предельной температуре фильтруемости и температуре застывания. Методом газожидкостной хроматографии определяли распределение n-алканов в продуктах депарафинизации относительно исходного топлива. **Цель.** Целью работы является повышение эффективности процесса депарафинизации дизельного топлива центрифугированием с добавлением в сырье алюминиевой пудры в качестве утяжелителя парафина. **Результаты и выводы.** Определены оптимальные параметры депарафинизации дизельного топлива, обеспечивающие получение летнего дизельного топлива марки «С» соответствующего EN 590. Максимальный выход депарафинированного дизельного топлива при оптимальных параметрах процесса достигает 78,6 мас. %. Депарафинированное дизельное топливо имеет температуру помутнения минус 5 °С, его предельная температура фильтруемости минус 6 °С и температура застывания минус 15 °С.

Ключевые слова: дизельные топлива, низкотемпературные свойства, депарафинизация, центрифугирование, алюминиевая пудра

Для цитирования: Влияние алюминиевой пудры на эффективность депарафинизации дизельного топлива центрифугированием / Н.С. Яковлев, М.Ф. Жданович, С.Г. Агаев, А.Л. Савченков // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 29–37. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

UDC: 665.662.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

Aluminum powder impact on the efficiency of diesel fuel dewaxing by centrifugation

N.S. Yakovlev[✉], M.F. Zhdanovich, S.G. Agaev, A.L. Savchenkov

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

[✉]jakovlevns@tyuiu.ru

Abstract. Relevance. The improvement of the low-temperature properties of diesel fuels is achieved using various methods of dewaxing and isomerization, leading to almost complete loss of n-alkanes and, accordingly, to deterioration in the detonation properties of fuels. Partial dewaxing of diesel fuels is of interest. It allows the preservation of most of the n-alkanes. **Ob-**

jects. Diesel fuel of a weighted fractional composition, the improvement of low-temperature properties of which is carried out by means of its partial dewaxing by centrifugation with the addition of aluminum powder to the fuel. **Methods.** Initial diesel fuel dewaxing was carried out on a refrigerated centrifuge SL/8R Centrifuge, which provides a rotor rotation speed of up to 9500 rpm in the temperature range from 40 to minus 10°C. At low temperatures, relatively high-melting paraffin components were released as a precipitate in the rotor tubes. The efficiency of the initial diesel fuel dewaxing was evaluated by the dewaxed diesel fuel yield and by its quality indicators – turbidity temperature, refractive index, filterability limit temperature and solidification temperature. The distribution of n-alkanes in the dewaxing products relative to the starting fuel was determined by gas-liquid chromatography. **Aim.** To increase the efficiency of the diesel fuel dewaxing by centrifugation with the addition of aluminum powder to the raw material as a paraffin weighting agent. **Results and conclusions.** The authors have determined the optimal parameters of diesel dewaxing to ensure the production of summer diesel fuel of the "C" brand corresponding to EN 590. The maximum yield of dewaxed diesel fuel at optimal process parameters reaches 78.6 wt %. Dewaxed diesel fuel has a turbidity temperature of minus 5°C, its maximum filterability temperature is minus 6°C and the solidification temperature is minus 15°C.

Keywords: diesel fuels, low-temperature properties, dewaxing, centrifugation, aluminum powder

For citation: Yakovlev N.S., Zhdanovich M.F., Agaev S.G., Savchenkov A.L. Aluminum powder impact on the efficiency of diesel fuel dewaxing by centrifugation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 29–37. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4582

Введение

Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив достигается за счет депрессорно-диспергирующих присадок [1–4], облегчения фракционного состава дизельных топлив [5], депарафинизации дизельных топлив в избирательных растворителях [6], гидрокаталитической депарафинизации и гидроизомеризации [7–10]. Для улучшения низкотемпературных свойств предлагаются также процессы частичной депарафинизации дизельных топлив в электрических полях [11–13] и процесс депарафинизации дизельных топлив с использованием центрифугирования [14]. Центрифугирование настолько эффективный процесс, что его можно использовать не только для дисперсных систем, но и для разделения взаимно растворимых смесей жидкостей [15, 16]. Ранее центрифугирование использовалось для улучшения низкотемпературных свойств минеральных масел [17. С. 199–205]. Растворителем в этом процессе является смесь дихлорэтана (78 мас. %) и бензола, обеспечивающая разделение жидкой (масло и большая часть растворителя) и твердой (парафин и остатки растворителя) фаз за счет существенной разницы их плотностей. Центрифугирование используется также и для фракционирования парафинов [18, 19]. Эффективность процесса депарафинизации нефтепродуктов и фракционирования парафинов с использованием центрифугирования определяется скоростью вращения ротора центрифуги [16, 19] и разницей плотностей жидкой и твердой фаз [17, 19]. В работе [19] повышение разницы плотностей жидкой и твердой фаз в процессе фракционирования парафина центрифугированием достигается за счет использования в качестве растворителя гексана, обеспечивающего большую разность плотностей твердой и жидкой фаз за счет низкой плотности гексана. Использование гексана при фракциониро-

вании парафина П-2 при оптимальных условиях позволило повысить содержание n-алканов C_{20-24} в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина с 27,7 до 43,6–47,6 мас. % при выходе низкоплавких фракций 45,5–66,0 мас. %. Теоретически повышение разницы плотностей жидкой и твердой фаз в процессе центрифугирования нефтепродуктов возможно также и за счет утяжеления парафинов. Известно, что парафины с алюминиевой пудрой в определенном соотношении образуют стабильные смеси [20. С. 80–82]. Плотность алюминия приблизительно в три раза больше, чем у парафиновых углеводородов, содержащихся в исходном дизельном топливе.

Целью работы является повышение эффективности процесса депарафинизации дизельного топлива центрифугированием с добавлением в сырье алюминиевой пудры в качестве утяжелителя парафина.

Методика эксперимента

В качестве сырья для центрифугирования использовали дизельное топливо утяжеленного фракционного состава. Плотность исходного дизельного топлива при 20 °С 858 кг/м³; его вязкость при 20 °С 9,6 мм²/с; показатель преломления при 50 °С 1,4732; температура помутнения 9 °С; предельная температура фильтруемости 9 °С и температура застывания 8 °С. 10 % дизельного топлива выкипает при 303,0 °С; 50 % – при 394,2 °С; 90 % – при 372,5 °С и 96 % – при 392 °С. Содержание углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом, 28,6 мас. %. Содержание n-алканов в дизельном топливе и в получаемых из него продуктах определяли на хроматографе «Кристалл-4000», снабженном колонкой МХТ 2887 10*0.53*2.65. Колонка предназначена для разделения n-алканов с длиной атомов углерода от C7 до C45. Содержание n-

алканов в топливе определялось по пикам с автоматическим интегрированием их площади на компьютере с использованием специальной программы. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0,06 мкл. Температурный режим 0–300 °С, скорость поднятия температуры 5–10 °С /мин. Газ-носитель – гелий. Детектор пламенно-ионизационный.

н-Алканы с длиной цепи менее C12 не учитывали, так как они содержатся в топливе в небольших количествах и не влияют на его низкотемпературные свойства.

Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава обогащено н-алканами с числом атомов углерода от 19 до 24, максимум содержания приходится на высокоплавкие углеводороды C20. Использовали стандартные методики определения показателей качества: температура помутнения – по ГОСТ 5066-2018 (ASTM D 2500-05), предельная температура фильтруемости – по ГОСТ 54269-2010 (ASTM D 6371-2005), температура застывания – по ГОСТ 20287-91 (ASTM D97-05).

В качестве утяжелителя парафина при центрифугировании дизельного топлива использовали пигментную алюминиевую пудру ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), представляющую собой высокодисперсный порошок с незначительным содержанием примесей меди, марганца, кремния, железа, влаги и др. Плотность алюминия при температуре 20 °С 2698,7 кг/м³. Ранее алюминий в качестве утяжелителя использовали в методе дилатометрии парафинов [20]. Известно, что алюминиевая пудра при ее содержании в пределах от 17 до 75 мас. % образует стабильные смеси с парафином. При содержании парафина в смеси с алюминиевой пудрой менее 17 мас. % смесь теряет свою стабильность и распадается на составляющие компоненты. При содержании более 75 мас. % парафина смесь также теряет свою стабильность, и алюминиевая пудра может выпадать в виде осадка [20. С. 76].

Депарафинизацию дизельного топлива проводили на рефрижераторной центрифуге «Thermoscientific» (Германия). Центрифуга снабжена шестью пробирками объемом 50 мл каждая с общей загрузкой 300 мл и обеспечивает регулирование температуры в рабочей зоне в пределах от 40 до минус 10 °С. Скорость вращения ротора центрифуги регулируется в пределах от 1000 до 9500 об/мин. Радиус ротора центрифуги составляет 12,02 см. Исходное дизельное топливо предварительно подвергали термообработке в термостате при 50 °С до полного растворения парафиновых углеводородов. Дизельное топливо или его смесь с алюминиевой пудрой охлаждали в криостате Lauda RP 855 до температуры центрифугирования. Далее исходное дизельное топливо переносили в центри-

фугу, в программе которой предварительно задавали начальные параметры ее работы: скорость вращения ротора центрифуги и время центрифугирования τ . Во всех случаях в камере центрифуги перед центрифугированием устанавливали температуру минус 10 °С. Конечная температура в пробирках из-за трения ротора центрифуги с окружающим воздухом заметно повышается относительно начальной температуры в пробирках и заданной температуры в центрифуге.

В результате центрифугирования получали частично депарафинированное дизельное топливо и концентрат парафина.

Температуру помутнения депарафинированных дизельных топлив из соображений простоты и удобства выбрали взамен предельной температуры фильтруемости (ПТФ), предусмотренной для летних дизельных топлив по EN 590:2009.

Предельная температура фильтруемости несколько ниже температуры помутнения топлив, что с запасом обеспечивает соответствие депарафинированного дизельного топлива требованиям стандартов. Показатель преломления является дополнительной характеристикой, позволяющей оценить распределение н-алканов в продуктах депарафинизации. н-Алканы имеют более низкие значения показателя преломления относительно других углеводородов дизельного топлива. Повышение показателя преломления n_D^{50} депарафинированного дизельного топлива относительно сырья происходит за счет обеднения н-алканами получаемого топлива и за счет его обогащения ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами. По этой же причине в ходе центрифугирования показатель преломления n_D^{50} концентрата парафина понижается. Чем выше разница показателей преломления Δn_D^{50} между показателями преломления депарафинированного дизельного топлива и концентрата парафина (табл. 1), тем эффективнее процесс депарафинизации. Эффективность процесса центрифугирования исходного дизельного топлива оценивали по выходу депарафинированного дизельного топлива с учетом качества продуктов центрифугирования – температуры помутнения и показателя преломления. Содержание алюминия в товарном дизельном топливе контролировалось по ГОСТ 6370-2018: «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей».

Результаты и их обсуждение

Влияние каждого из параметров депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов изучали при прочих постоянных параметрах (табл. 1).

Таблица 1. Влияние параметров процесса депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава на выход депарафинированного дизельного топлива (ДДТ) и показатели качества ДДТ и концентрата парафина (КП)

Table 1. Impact of the parameters of the dewaxing of diesel fuel of a weighted fractional composition on the dewaxed diesel fuel (DDF) yield and quality indicators of DDF and paraffin concentrate (PC)

Параметры процесса депарафинизации Dewaxing parameters				Выход ДДТ, мас. % DDF output, wt %	Показатели качества Quality indicators				
Содержание алюминиевой пудры в топливе, мас. % Aluminum powder content in origin fuel, wt %	Температура центрифугирования, °С Centrifugation temperature, °С	Скорость вращения ротора центрифуги, об/мин Centrifuge rotor rotation speed, rpm	Время центрифугирования τ , мин Centrifugation time τ , min		ДДТ/DDT		КП/PC		Разница показателей преломления ДДТ и КП ($\cdot 10^4$) DDF and PC refractive indices difference ($\cdot 10^4$)
					Температура помутнения, °С Cloud point, °С	Показатель преломления при 50 °С Refractive index at 50 °С	Температура помутнения, °С Cloud point, °С	Показатель преломления при 50 °С Refractive index at 50 °С	
0,0	-5	9500	15	62,7	-2	1,4755	16	1,4716	39
0,1				69,9	-4	1,4757	21	1,4673	84
0,5				73,5	-4	1,4756	20	1,4666	90
1,0				75,0	-4	1,4759	20	1,4662	97
2,0				78,6	-5	1,4758	22	1,4652	106
3,0				77,0	-5	1,4758	21	1,4650	108
2,0	0	9500	15	73,7	-2	1,4754	21	1,4676	78
	-5			78,6	-5	1,4758	22	1,4652	106
	-10			74,3	-5	1,4760	21	1,4652	108
	-15			75,2	-6	1,4760	21	1,4650	110
	-20			69,6	-8	1,4766	20	1,4671	95
				3000	53,3	-2	1,4751	14	1,4708
		6000	63,7	-5	1,4753	17	1,4689	64	
		9500	78,6	-5	1,4758	22	1,4652	106	
		9500	1	60,6	-3	1,4754	16	1,4702	52
			2,5	74,8	-3	1,4754	20	1,4659	95
			5	74,9	-6	1,4761	21	1,4651	110
			10	75,1	-5	1,4758	23	1,4652	106
	15		78,6	-5	1,4758	22	1,4652	106	
	20		77,5	-5	1,4757	23	1,4652	105	
	25	77,1	-5	1,4757	22	1,4648	109		
	30	77,5	-4	1,4757	22	1,4651	106		

Влияние температуры центрифугирования на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов (табл. 1) оценивали при следующих постоянных параметрах: температура в камере рефрижераторной центрифуги минус 10 °С; содержание алюминиевой пудры в исходном дизельном топливе 2,0 мас. %; скорость вращения ротора центрифуги 9500 об/мин; время центрифугирования 15 мин. Температуру центрифугирования варьировали через 5 °С в пределах от 0 до минус 20 °С. Выход депарафинированного дизельного топлива при принятых параметрах увеличивался с 73,7 мас. % при температуре центрифугирования 0 °С, до 78,6 мас. % при температуре центрифугирования минус 5 °С.

Температура помутнения получаемого депарафинированного дизельного топлива возрастала с минус 2 °С в первом случае до минус 5 °С во втором. Показатель преломления депарафинированного дизельного топлива n_D^{50} при этом повышался с

1,4754 до 1,4758. Показатель преломления концентрата парафина n_D^{50} закономерно снижался с 1,4676 до 1,4652.

С понижением температуры центрифугирования с минус 5 до минус 20 °С (табл. 1) выход депарафинированного дизельного топлива снижался, несколько снижалась и его температура помутнения. Понижение температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива отставало от понижения температуры центрифугирования, что связано с повышением температуры в центрифуге из-за трения ротора центрифуги с окружающим воздухом. Температура помутнения концентрата парафина мало зависит от температуры центрифугирования и находится в пределах 21–22 °С. Однако с понижением температуры центрифугирования показатель преломления концентрата парафина снижался с 1,4676 (температура центрифугирования 0 °С) до 1,4650 (температура центрифугирования минус 15 °С), что свидетельствует о некотором

повышении содержания н-алканов в концентрате парафина и понижении в нем содержания низкозастигивающих компонентов дизельного топлива (табл. 1).

Сравнение данных по выходу депарафинированного дизельного топлива и его качеству показывает, что оптимальной температурой центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава для получения летнего дизельного топлива является температура минус 5 °С.

Значительное снижение выхода депарафинированного дизельного топлива при температуре центрифугирования минус 20 °С относительно оптимальной температуры минус 5 °С приводит к некоторому повышению температуры помутнения получаемого топлива и получаемого концентрата парафина. Это сопровождается снижением четкости разделения твердой (концентрат парафина) и жидкой (депарафинированное топливо) фаз, о чем можно судить по снижению разности показателей преломления депарафинированного топлива и концентрата парафина.

Влияние скорости вращения ротора на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов оценивали при следующих постоянных параметрах: содержание алюминиевой пудры в исходном сырье 2,0 мас. %; температура центрифугирования минус 5 °С, время центрифугирования 15 мин. (табл. 1). Выход депарафинированного дизельного топлива вырос с 53,3 мас. % при скорости ротора 3000 об/мин до 78,6 мас. % при скорости вращения ротора 9500 об/мин., т. е. прирост выхода депарафинированного дизельного топлива составил 25,4 мас. %. Прирост выхода депарафинированного дизельного топлива при оптимальном содержании в исходном дизельном топливе алюминиевой пудры (2,0 мас. %) относительно его депарафинизации без утяжелителя составлял 15,9 мас. %. Следовательно, более существенным фактором, определяющим эффективность процесса депарафинизации дизельного топлива, по сравнению с использованием алюминиевой пудры, является скорость центрифугирования. Показатели качества получаемых продуктов также зависят от скорости центрифугирования сырья. Температура помутнения депарафинированного дизельного топлива понижалась с минус 2 °С при скорости вращения ротора 3000 об/мин до минус 5 °С при скорости вращения ротора 9500 об/мин. При центрифугировании дизельного топлива утяжеленного фракционного состава с ростом скорости вращения ротора центрифуги заметно повышалась температура помутнения и концентрата-парафина – с 14 °С (скорость вращения ротора 3000 об/мин) до 22 °С (скорость вращения ротора 9000 об/мин).

Понижение температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива и повышение температуры помутнения концентрата-парафина с ростом скорости вращения ротора центрифуги подтверждается данными и по показателям преломления.

Показатели преломления депарафинированного дизельного топлива n_D^{50} с ростом скорости вращения ротора центрифуги возрастают, а показатели преломления концентрата-парафина n_D^{50} заметно понижаются (табл. 1).

Влияние времени центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава при прочих постоянных параметрах на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов оценивали при варьировании времени центрифугирования от 1 до 30 мин. Скорость вращения ротора центрифуги составляла 9500 об/мин, содержание в исходном сырье алюминиевой пудры 2,0 мас. %; температура центрифугирования дизельного топлива минус 5 °С; температура криостата, встроенного в центрифугу, минус 10 °С. Зависимость выхода депарафинированного дизельного топлива от времени центрифугирования носит экстремальный характер. Увеличение времени центрифугирования дизельного топлива от 1 до 15 мин при прочих равных параметрах приводит к возрастанию выхода депарафинированного топлива (табл. 1). Увеличение времени центрифугирования дизельного топлива до 30 мин приводит или к снижению выхода депарафинированного топлива или к повышению его температуры помутнения до минус 4 °С. Вращение ротора центрифуги длительное время на высокой скорости сопровождается разогревом пробирок с дизельным топливом из-за трения воздуха с ротором и внутренними стенками центрифуги, что также приводит к повышению температуры помутнения депарафинированного дизельного топлива. Времени центрифугирования от 1 до 2,5 мин недостаточно для достижения количественного разделения жидкой и твердой фаз. Поэтому температура помутнения депарафинированного топлива при температуре центрифугирования минус 5 °С в этом случае всего минус 3 °С. Оптимальное время вращения ротора центрифуги с точки зрения достижения минимальной температуры помутнения депарафинированного топлива 5 мин. При этом времени центрифугирования достигается минимальная температура помутнения депарафинированного топлива – минус 6 °С. Этого времени достаточно для относительно высокой степени разделения исходного дизельного топлива на твердую и жидкую фазы и недостаточно для разогрева пробирок с дизельным топливом из-за трения воздуха внутри центрифуги. Отмеченные закономерности подтверждаются данными по депрессии температуры помутнения депара-

рафинированного топлива относительно сырья, данными по показателю преломления депарафинированного топлива и по изменению показателя преломления депарафинированного топлива относительно исходного топлива (табл. 1). С увеличением времени центрифугирования исходного топлива с 1 до 10 мин температура помутнения парафина сырья возрастает с 16 до 23 °С. Одновременно показатель преломления концентрата парафина снижается до постоянного значения 1,4652. Дальнейшее увеличение времени центрифугирования исходного дизельного топлива практически не сказывается на температуре помутнения получаемого концентрата парафина. Одновременно с увеличением времени центрифугирования с 1 до 10 мин возрастает депрессия температуры помутнения концентрата парафина относительно температуры помутнения исходного дизельного топлива.

По совокупности выхода депарафинированного топлива и показателей его качества, а также концентрата парафина следует считать 10–15 мин оптимальным временем центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава.

Влияние содержания алюминиевой пудры в дизельном топливе на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели качества получаемых продуктов изучали при постоянном значении скорости вращения ротора центрифуги 9500 об/мин, постоянной температуре центрифугирования минус 5 °С и постоянном времени центрифугирования 15 мин (табл. 1). Выход депарафинированного дизельного топлива при принятых оптимальных параметрах центрифугирования исходного топлива в отсутствие алюминиевой пудры составлял 62,7 мас. %. Температура помутнения получаемого депарафинированного дизельного топлива повышалась относительно температуры центрифугирования на 3 °С. Показатели преломления n_D^{50} депарафинированного дизельного топлива и концентрата парафина мало отличались от n_D^{50} показателей исходного дизельного топлива, а разница показателей преломления получаемых продуктов по Δn_D^{50} составляла всего $39 \cdot 10^{-4}$ (табл. 1). *Введение в исходное дизельное топливо алюминиевой пудры* в качестве утяжелителя парафина в интервале 0,1–2,0 мас. % повышало выход депарафинированного топлива. При содержании алюминиевой пудры 2,0 мас. % выход депарафинированного топлива достигал 78,6 мас. %. Температура помутнения депарафинированного топлива становилась равной температуре центрифугирования исходного топлива и составляла минус 5 °С. Показатель преломления депарафинированного топлива при депарафинизации исходного топлива в присутствии алюминиевой пудры относительно показателя преломления исходного топлива в ее отсутствии мало меняется.

Сопоставление температуры помутнения концентрата парафина, получаемого в отсутствие алюминиевой пудры и при ее содержании 2,0 мас. %, показывает, что температура помутнения концентрата парафина заметно повышается с 16 до 22 °С. Установлено влияние практически всех параметров процесса депарафинизации на показатель преломления Δn_D^{50} получаемых продуктов (табл. 1). Повышение содержания алюминиевой пудры до 2 мас. % в исходном дизельном топливе, повышение скорости вращения ротора и понижение температуры депарафинизации процесса (до минус 15 °С) приводит к росту выхода депарафинированного дизельного топлива и, соответственно, к некоторому росту его показателя преломления n_D^{50} и заметному снижению n_D^{50} концентрата парафина. Разница показателей преломления получаемых продуктов Δn_D^{50} при оптимальных условиях процесса депарафинизации достигает $106 \cdot 10^{-4}$. Повышение содержания алюминиевой пудры в исходном топливе с 2,0 до 3,0 мас. % приводит к снижению выхода депарафинированного топлива и к ухудшению показателей его качества (табл. 1). Таким образом, 2 мас. % алюминиевой пудры является оптимальной концентрацией для получения максимального выхода депарафинированного дизельного топлива при сохранении его качества.

Центрифугирование дизельного топлива утяжеленного фракционного состава при добавлении к топливу алюминиевой пудры позволяет повысить выход депарафинированного топлива и показатели качества получаемых продуктов (табл. 1). Выход депарафинированного топлива при оптимальном содержании в исходном топливе 2,0 мас. % алюминиевой пудры и прочих равных параметрах процесса депарафинизации возрастает на 15,9 мас. % относительно центрифугирования исходного дизельного топлива без алюминиевой пудры. Понижение температуры помутнения депарафинированного топлива при центрифугировании с алюминиевой пудрой, вероятно, является следствием не только утяжеления парафина, но и повышения теплопроводности системы за счет высокой теплопроводности алюминия. Температура помутнения концентрата парафина при оптимальных условиях центрифугирования возрастает относительно температуры помутнения исходного дизельного топлива на 13 °С. Повышение температуры помутнения концентрата парафина при оптимальных условиях центрифугирования относительно концентрата парафина в отсутствие алюминиевой пудры составляет 6 °С. Данные по температуре помутнения подтверждаются данными по показателям преломления (табл. 1).

При оптимальных условиях центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава температура помутнения и застывания де-

парафинированного дизельного топлива понижается вследствие удаления из него высокоплавких парафинов. Оптимальные условия центрифугирования следующие: температура центрифугирования исходного дизельного топлива минус 5 °С, скорость вращения ротора 9500 об./мин, содержание алюминиевой пудры 2,0 мас. %, время центрифугирования 15 мин (табл. 2). При оптимальных параметрах центрифугирования температура помутнения депарафинированного топлива понижается с 9 до минус 5 °С, температура застывания – с 8 до минус 15 °С. Депрессия температуры помутнения и застывания составила 14 и 23 °С соответственно. Температура помутнения и застывания концентрата парафинов составила 22 и 21 °С соответственно.

Разница температуры помутнения и застывания между исходным дизельным топливом и концентратом парафина составила 13 °С. Переход парафинов из депарафинированного топлива в концентрат парафина подтверждают показатели преломления исходного топлива и продуктов центрифугирования, и данные хроматографического анализа (рисунок).

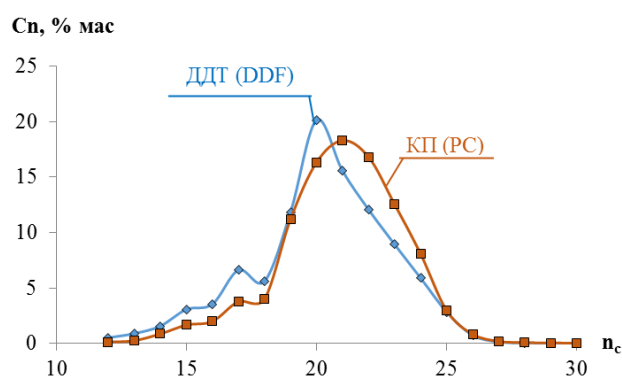


Рисунок. Распределение *n*-алканов в ДДТ и КП: C_n – содержание *n*-алкана в получаемых продуктах депарафинизации (мас. %); n_c – число атомов углерода в *n*-алкане

Figure. Distribution of *n*-alkanes in DDF and PC: C_n – the content of *n*-alkane in the resulting dewaxing products (wt %); n_c – the number of carbon atoms in the *n*-alkane

Удаление парафинов из депарафинированного дизельного топлива повысило его показатель преломления в сравнении с исходным топливом с 1,4732 до 1,4758. Показатель преломления концентрата парафинов понизился по сравнению с показателем преломления исходного топлива с 1,4732 до 1,4652. Для полученного в оптимальных условиях депарафинированного дизельного топлива определили предельную температуру фильтруемости (ГОСТ 54269-2010, ASTM D 6371-2005), которая составила минус 6 °С. Депарафинированное дизельное топливо по низкотемпературным свой-

ствам отвечает требованиям к летнему топливу марки «С» по ГОСТ 32511-2013 (EN 590).

Таблица 2. Характеристики продуктов центрифугирования дизельного топлива утяжеленного фракционного состава, полученных при оптимальных условиях

Table 2. Characteristics of diesel fuel centrifugation products of weighted fractional composition obtained under optimal conditions

Исходное дизельное топливо и продукты центрифугирования Origin diesel fuel and centrifugation products	Показатели качества Quality indicators, °C			
	Температура помутнения Cloud point	Предельная температура фильтруемости Cold filter plugging point	Температура застывания Pour point	Показатель преломления при 50 °C Refractive index at 50 °C
Исходное дизельное топливо Origin diesel fuel	9	–	8	1,4732
Депарафинированное дизельное топливо Dewaxed diesel fuel	–5	–6	–15	1,4758
Концентрат парафина Paraffin concentrate	22	–	21	1,4652

Заключение

Показано, что на выход депарафинированного дизельного топлива и показатели его качества при депарафинизации дизельного топлива утяжеленного фракционного состава центрифугированием влияет содержание алюминиевой пудры в исходном дизельном топливе в качестве утяжелителя кристаллизующихся при охлаждении парафиновых углеводородов, температура центрифугирования, время центрифугирования и скорость вращения ротора центрифуги.

Определены оптимальные параметры депарафинизации дизельного топлива: температура центрифугирования исходного дизельного топлива минус 5 °С, скорость вращения ротора центрифуги 9500 об./мин, содержание алюминиевой пудры в исходном топливе 2,0 мас. % и время центрифугирования 15 мин. При оптимальных параметрах показана возможность получения летнего дизельного топлива марки «С», соответствующего ГОСТ 32511-2013 (EN 590), из дизельного топлива утяжеленного фракционного состава. Максимальный выход депарафинированного дизельного топлива при оптимальных параметрах центрифугирования достигает 78,6 мас. %, депарафинированное дизельное топливо имеет температуру помутнения минус 5 °С, его предельная температура фильтруемости минус 6 °С и температура застывания минус 15 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Influence of alkyl methacrylate-maleic anhydride-1-hexadecene terpolymers and their mixtures with ethylene-vinyl acetate as pour point depressants in diesel fuel / Y. Liu, G. Xu, L. Zhu, H. Lin, F. Qiu, Sh. Han, Y. Xue // *Petroleum science and technology*. – 2019. – Vol. 37. – № 18. – P. 2010–2017. DOI: 10.1080/10916466.2019.1605376
2. Copolymers of maleic anhydride and methylene alkanes: synthesis, modification and pour point depressant properties / I.E. Nifant'ev, A.A. Vinogradov, G.N. Bondarenko, S.A. Korchagina, A.V. Shlyakhtin, V.A. Roznyatovskii, P.V. Ivchenko // *Polymer science Series B*. – 2018. – Vol. 60. – № 4. – P. 469–480. DOI: 10.1134/S1560090418040061
3. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel / I. Sharafutdinov, D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, A. Batchvarov, P. Petkov, N. Rudnev // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 677. – Part A. – 132390. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132390
4. A novel pour point depressant with diesel cold-flow properties: performance evaluation of benzene-containing ternary copolymers / Lulu Cui, Xin Li, Feihe Ren, Hualin Lin, Sheng Han // *Energy*. – 2024. – Vol. 228. – 129607. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129607
5. Evaluation of approaches for improving diesel cold flow properties / I. Sharafutdinov, D. Stratiev, R. Dinkov, A. Bachvarov, P. Petkov // *Oil gas European magazine*. – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 94–102.
6. Investigation of solvent dewaxing of straight-run diesel: combination of quantum chemical calculations and experimental condition optimization / Youjia Wang, Liang Zhao, Mengshu Gao, Jinsen Gao, Chunming Xu // *Fuel*. – 2024. – Vol. 358. – Part A. – 130135. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130135
7. Studying the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process on a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst / D.O. Kondrashev, A.V. Kleimenov, L.A. Gulyaeva, V.A. Khavkin, L.A. Krasil'nikova, A.I. Grudanova, D.V. Khrapov, A.V. Panov // *Catalysis in industry*. – 2017. – Vol. 9. – № 2. – P. 128–135. DOI: 10.1134/S2070050417020040.
8. Bogdanov I., Altynov A., Kirgina M. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel // *South African Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 41. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.03.010
9. Hydrocracking catalyst with high activity and selectivity of isomerization: the improved diffusivity between micro-meso pores and micron distance between acid sites and active metal sites / Zh. Cao, Zh. Chen, J. Yub, J. Mei, Sh. Peng, Zi. Wu, R. Guo, Xi. Fang, X. Zhang // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – 119292. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119292
10. Catalytic hydroprocessing of oil residues for marine fuel production / E.V. Parkhomchuk, K.V. Fedotov, A.I. Lysikov, A.V. Polukhina, E.E. Vorobyeva, I.A. Shamanava, N.N. Sankova, D.O. Shestakova, D.M. Reshetnikov, A.V. Volf, A.V. Kleymenov, V.N. Parmon // *Fuel*. – 2023. – Vol. 341. – 127714. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127714.
11. Agaev S.G., Yakovlev N.S. Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel // *Petroleum chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – № 3. – P. 174–178. DOI: 10.1134/S0965544118030027
12. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Dewaxing of heavy diesel fuel in an electric field // *Chemistry and technology of fuels and oils*. – 2017. – Vol. 53. – № 3. – P. 352–359. DOI: 10.1007/s10553-017-0811-9
13. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р.Р. Гайнуллин, Э.Т. Гизятуллин, Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 257–265.
14. Yakovlev N.S., Agaev V.G., Zemlyansky E.O. Improving the cold flow properties of marine diesel fuel using centrifugation // *Revista de la Universidad del Zulia*. – 2020. – Vol. 11. – № 29. – P. 24–33. DOI: 10.46925/rdluz.29.03
15. Tsori Y., Leibler L. Phase-separation of miscible liquids in a centrifuge // *Comptes Rendus Physique*. – 2007. – № 8. – P. 955–960. DOI: 10.1016/j.crhy.2007.09.017
16. Принципы дифференциального центрифугирования сложных смесей липидов в градиенте полярности / В.А. Саркисян, Ю.В. Фролова, В.А. Шипелин, В.М. Коденцова, А.А. Кочеткова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 519–528. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-519-528
17. Богданов Н.Ф., Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 248 с.
18. Круглов (мл.) С.С., Пагашников Г.Л., Круглов (ст.) С.С. Технология кристаллизационного фракционирования для получения парафиновых теплоаккумулирующих материалов // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. – 2020. – № 4 (118). – С. 33–38. DOI: 10.33285/1999-6934-2020-4 (118)- 33-38.
19. Fractionation of P-2 food-grade wax / S.G. Agaev, A.A. Baida, M.A. Tyul'kov, S.V. Gul'tyaev, O.O. Maiorova, A.G. Mozyrev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2022. – Vol. 95. – P. 698–706. DOI: 10.1134/S107042722205010X
20. Тимошенко К. Д. Датчики температуры с твердым наполнителем. – М.: Машиностроение, 1975. – С. 80–82.

Информация об авторах

Николай Семенович Яковлев, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. jakovlevns@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1822-1795>

Михаил Францевич Жданович, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. zhdanovichmf@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0083-1333>

Славик Гамид оглы Агаев, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. lagaslav13@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8671-6389>

Андрей Леонидович Савченков, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. savchenkoval@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-6025-4125>

Поступила в редакцию: 15.02.2024

Поступила после рецензирования: 19.04.2024

Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Liu Y., Xu G., Zhu L., Lin H., Qiu F., Han Sh., Xue Y. Influence of alkyl methacrylate-maleic anhydride-1-hexadecene terpolymers and their mixtures with ethylene-vinyl acetate as pour point depressants in diesel fuel. *Petroleum science and technology*, 2019, vol. 37, no. 18, pp. 2010–2017. DOI: 10.1080/10916466.2019.1605376
2. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Bondarenko G.N., Korchagina S.A., Shlyakhtin A.V., Roznyatovskii V.A., Ivchenko P.V. Copolymers of maleic anhydride and methylene alkanes: synthesis, modification and pour point depressant properties. *Polymer science Series B*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 469–480. DOI: 10.1134/S1560090418040061
3. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Batchvarov A., Petkov P., Rudnev N. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, vol. 677, Part A, 132390. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132390
4. Lulu Cui, Xin Li, Feihe Ren, Hualin Lin, Sheng Han. A novel pour point depressant with diesel cold-flow properties: performance evaluation of benzene-containing ternary copolymers. *Energy*, 2024, vol. 228, 129607. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129607
5. Sharafutdinov I., Stratiev D., Dinkov R., Bachvarov A., Petkov P. Evaluation of approaches for improving diesel cold flow properties. *Oil gas European magazine*, 2012, vol. 38, no. 2, pp. 94–102.
6. Youjia Wang, Liang Zhao, Mengshu Gao, Jinsen Gao, Chunming Xu. Investigation of solvent dewaxing of straight-run diesel: combination of quantum chemical calculations and experimental condition optimization. *Fuel*, 2024, vol. 358, Part A, 130135. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130135
7. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanova A.I., Khrapov D.V., Panov A.V. Studying the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process on a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst. *Catalysis in industry*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 128–135. DOI: 10.1134/S2070050417020040.
8. Bogdanov I., Altnov A., Kirgina M. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 41, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.03.010
9. Cao Zh., Chen Zh., Yub J., Mei J., Peng Sh., Wu Zi., Guo R., Fang Xi., Zhang X. Hydrocracking catalyst with high activity and selectivity of isomerization: the improved diffusivity between micro-meso pores and micron distance between acid sites and active metal sites. *Chemical Engineering Science*, 2023, 119292. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119292
10. Parkhomchuk E.V., Fedotov K.V., Lysikov A.I., Polukhina A.V., Vorobyeva E.E., Shamanaeva I.A., Sankova N.N., Shestakova D.O., Reshetnikov D.M., Volf A.V., Klymenov A.V., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of oil residues for marine fuel production. *Fuel*, 2023, vol. 341, 127714. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127714.
11. Agaev S.G., Yakovlev N.S. Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel. *Petroleum chemistry*, 2018, vol. 58, no. 3, pp. 174–178. DOI: 10.1134/S0965544118030027
12. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Dewaxing of heavy diesel fuel in an electric field. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 352–359. DOI: 10.1007/s10553-017-0811-9
13. Gainullin R.R., Gizatullin E.T., Solodova N.L., Abdullin A.I. Obtaining low-grade petroleum products by dewaxing methods. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2013, vol. 16, no. 10, pp. 257–265. (In Russ.)
14. Yakovlev N.S., Agaev V.G., Zemlyansky E.O. Improving the cold flow properties of marine diesel fuel using centrifugation. *Revista de la Universidad del Zulia*, 2020, vol. 11, no. 29, pp. 24–33. DOI: 10.46925//rdluz.29.03
15. Tsoni Y., Leibler L. Phase-separation of miscible liquids in a centrifuge. *Comptes Rendus Physique*, 2007, no. 8, pp. 955–960. DOI: 10.1016/j.crhy.2007.09.017
16. Sarkisyan V.A., Frolova Yu.V., Shipelin V.A., Kodentsova V.M., Kochetkova A.A. Polarity gradient issues in differential centrifugation of complex lipid mixtures. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 519–528 (In Russ.). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-519-528
17. Bogdanov N.F., Pereverzev A.N. *Dewaxing of petroleum products*. Moscow, Gostopttekhizdat Publ., 1961. 248 p. (In Russ.)
18. Kruglov (Jr.) S.S., Potashnikov G.L., Kruglov (Sr.) S.S. Technology of crystallization fractionation for the production of paraffin heat storage materials. *Equipment and technologies for the oil and gas industry*, 2020, vol. 118, no. 4, pp. 33–38. (In Russ.) DOI: 10.33285/1999-6934-2020-4(118)-33-38.
19. Agaev S.G., Baida A.A., Tyul'kov M.A., Gul'tyaev S.V., Maiorova O.O. Mozyrev A.G. Fractionation of P-2 Food-Grade Wax. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, vol. 95, pp. 698–706. DOI: 10.1134/S107042722205010X
20. Timoshenkov K.D. *Temperature sensors with solid filler*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975. 136 p. (In Russ.)

Information about the author

Nikolay S. Yakovlev, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. jakovlevns@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1822-1795>

Mikhail F. Zhdanovich, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. zhdanovichmf@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0083-1333>

Slavik Hamid ogly Agaev, Dr. Sc., Chief Researcher, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. lagslav13@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8671-6389>

Andrey L. Savchenkov, Cand. Sc., Associate Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation. savchenkoval@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-6025-4125>

Received: 15.02.2024

Revised: 19.04.2024

Accepted: 21.10.2024