

MODIFICATION OF DIESEL FUEL PROPERTIES BY ADDITIVES AND SUPPLEMENTS OF VARIOS FUNCTIONAL PURPOSE

L. D. Volkova, O. K. Kim, N. A. Zakarina

JSC« D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: kimolya82@mail.ru

Key words: diesel fuel additives, biodiesel fuel, catalysts, cetane number, cracking.

Abstract. The data of literatures about increasing of the diesel fuels (DF) production, about problems and advantages which are appear at it's using are considered. Use of additives of various types (depressor dispersing, the cetane increasing, antismoke, anti-oxidizing and others is analysed. Prospects of multipurpose additives using which at the minimum concentration increase the qualitative and operational characteristics of diesel fuel are shown. The special attention is paid to biodiesel fuel and it's additives in composition of diesel fuel providing considerable decreasing of the emissions of carbon monoxide, increasing the greasing ability and cetane number of DF. The successful using of catalytic cracking of the mixed oil and vegetable raw materials, with the subsequent hydrogenation, allowing to receive considerable yields of DF with the improved ecological indicators is noted.

The results of catalytic cracking of vacuum gasoils with the yield of light gasoil which is one of components of diesel fuel are considered.

УДК 665.753.4.038

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ПРИСАДКАМИ И БИОДОБАВКАМИ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Л. Д. Волкова, О. К. Ким, Н. А. Закарина

АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского", Алматы, Казахстан

Ключевые слова: дизельное топливо, присадки, биодизельные топлива, катализаторы, цетановое число, крекинг.

Аннотация. Рассмотрены данные литературы об увеличении выпуска дизельных топлив (ДТ), о проблемах и преимуществах, которые возникают при его использовании. Проанализировано применение присадок различных типов (депрессорно-диспергирующих, цетаноповышающих, антиокислительных, противодымных и других). Показана перспективность использования многофункциональных присадок, которые при минимальных концентрациях повышают качественные и эксплуатационные характеристики дизтоплива. Особое внимание уделено биодизельному топливу и добавкам его к ДТ, обеспечивающим значительное снижение выбросов монооксида углерода, повышающим смазывающую способность и цетановое число ДТ. Отмечено успешное использование каталитического крекинга смешанного нефтяного и растительного сырья, с последующим гидрированием, позволяющее получать значительные выходы ДТ с улучшенными экологическими показателями.

Рассмотрены результаты работ по каталитическому крекингу вакуумных газойлей с количественным выходом лёгкого газойля, который является одним из компонентов дизельного топлива.

Введение. Дизельное топливо (ДТ) является одним из наиболее востребованных нефтепродуктов. Оно дешевле, чем бензин. Средний расход горючего в дизельных двигателях на 25–30% ниже, чем в карбюраторных.

Дизельное топливо отличается удивительной универсальностью. Область применения дизельного топлива достаточно широка. Основные его потребители – грузовой автотранспорт, водный и железнодорожный транспорт, военная и сельскохозяйственная техника. Кроме того, остаточное дизельное топливо (или соляровое масло) часто используется в качестве котельного топлива, в смазочно-охлаждающих средствах и других. Важным аспектом, касающимся безопасности его использования, является то, что дизельное топливо нелетучее и, таким образом, вероятность возгорания у дизельных двигателей намного меньше.

Высокие показатели надежности и экономичности дизельных двигателей определяют их широкое применение. Это приводит к тому, что потребности мирового рынка в дизельном топливе исчисляются миллионами тонн в год [1]. Такие объёмы стимулируют как добычу нефти, так и технологии её переработки.

Различают три основные марки дизельного топлива – летнее топливо (ДТЛ), зимнее (ДТЗ) и арктическое (ДТА). Основными параметрами, определяющими принадлежность горючего к той или иной марке, является диапазон температур, в котором топливо может использоваться. В настоящее время в класс дизельных топлив введено и межсезонное дизельное топливо (ДТЕ). Согласно этого стандарта ДТЛ-топливо рекомендуется использовать при T выше -5°C ; ДТЕ-топливо – при $T > -15^{\circ}\text{C}$; ДТЗ – при T не ниже -35°C , ДТА – при T не ниже -45°C .

Следует отметить, что стандарты на показатели ДТ и его компоненты в связи с ужесточением экологических требований постоянно меняются и достижения авторов можно оценить по году публикации работы. Важно при этом соответствие стандартов ГОСТ и европейских. Действующий стандарт дизтоплива марок Евро 3 и 4 EN 590:2004; EN 590:2009 соответствует ГОСТ 305:82. Требования к современным дизельным топливам сформулированы в техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 013/2011, ГОСТ Р 52368 [2] и Межгосударственном ГОСТ 32511 на топливо дизельное, в которых регламентированы цетановое число, которое для Евро-4 должно быть не менее 55 единиц; содержание серы – не более 5–10 мг/кг, массовая доля полициклических ароматических углеводородов – не более 2,0 масс%; температура вспышки – не менее 55°C (EN 1424:2011). С 1 января 2015 года в России введен в действие стандарт ГОСТ 305:2013. Евросоюз в 2015 году принял стандарт на Евро-6. Ежегодный информационный указатель “Национальные стандарты” (Россия) регулярно публикует данные об изменениях стандартов на топливо.

Присадки к дизельным топливам. Во всем мире ведутся многочисленные исследования по улучшению характеристик дизельного топлива и уменьшению его стоимости. Присадки зачастую являются оптимальным решением проблем, возникающих при производстве и применении топлив. В настоящее время существует масса разнообразных присадок, изменяющих его свойства [3–6]. Согласно определению, данному в [7], присадки – это соединения синтетического или природного происхождения, добавляемые к топливам, в концентрациях, не превышающих сотых или тысячных долей процента для улучшения или сохранения на длительный срок их эксплуатационных свойств.

Различные присадки дизтоплив имеют различное функциональное назначение: депрессорно-диспергирующие, повышающие цетановое число ДТ, противоизносные, антиокислительные, антистатические, ингибирующие коррозию, противодымные. При обработке топлива различными присадками может быть существенно снижена температура застывания, повышено цетановое число, улучшен коэффициент сгорания и понижена задымленность выхлопных газов и др. Сами по себе присадки достаточно дорогие, но они обеспечивают достижение требуемых показателей ДТ при концентрациях до 0,001%, что экономически оказывается оправданным. Широко распространено использование пакета присадок. Остановимся на наиболее часто используемых присадках.

а) Получение низкотемпературного дизельного топлива; депрессорно-диспергирующие присадки. Низкотемпературные свойства ДТ характеризуются такими показателями, как температура помутнения ($T_{\text{пом}}$), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания ($T_{\text{заст}}$) и определяются, в основном, наличием парафиновых углеводородов, поскольку, начиная с 180 – 200°C , наиболее высокими температурами кристаллизации (плавления) обладают нормальные и малоразветвленные парафиновые углеводороды. При ПТФ кристаллы n -алканов достигают до

размеров, способных забить стандартный фильтр, но текучесть топлива сохраняется. При достижении температуры застывания кристаллы *n*-алканов образуют пространственный каркас.

В силу климатических условий для стран, имеющих холодные регионы, в том числе для Казахстана, остро стоит вопрос об обеспечении транспорта низкозастывающим топливом. Улучшение низкотемпературных свойств ДТ является важной проблемой.

Известен ряд способов [8-14] улучшения низкотемпературных свойств ДТ: использование депрессорно-диспергирующих присадок; снижение температуры конца кипения фракции на 40–60°C, т.е. удаление из нее высокоплавких парафиновых углеводородов; ультразвуковая кавитационная обработка топлив; использование химических и адсорбционных способов депарафинизации, то есть снижение общего содержания парафиновых углеводородов; компаундирование ДТ более низкозастывающими продуктами, что, однако, противоречит стратегии рационального использования нефтяных ресурсов; методы каталитической депарафинизации и дегидроизомеризации, позволяющие превращать парафиновые углеводороды в углеводороды других классов, расщеплять и изомеризовать их.

Перспективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств является применение депрессорно-диспергирующих присадок. Исследований в этой области достаточно много. В [9, 10], например, разработанные депрессорные присадки послужили основой создания современного поколения низкозастывающих дизельных топлив с температурой помутнения на 10°C ниже по сравнению с существующими марками зимнего и арктического топлив. Депрессорные присадки к ДТ по их химической природе можно классифицировать следующим образом: сополимеры этилена с полярными мономерами, продукты полиолефинового типа, полиметилакрилатные присадки и другие [11]. Высокая эффективность депрессоров ЭВА (сополимер этилена с винилацетатом) относительно показаний предельной температуры фильтруемости показана в [12]. Близкие данные по синергетическому эффекту в системе тройной сополимер - этиленвинилацетат получены в [11]. Согласно [12] для повышения низкотемпературных характеристик летних дизельных топлив целесообразно вводить в их состав лёгкий газойль каталитического крекинга.

Эффективность депрессорных присадок ДТ сильно зависит от его характеристик. В работах [13, 14] показано, что топлива широкого фракционного состава имеют большую приемистость к депрессорам, чем топлива более узкого фракционного состава. Групповой углеводородный состав прямо влияет на эффективность действия присадок. По убыванию восприимчивости к депрессорам углеводороды располагаются в последовательности: *n*-парафины, ароматические углеводороды (АрУВ), изо-парафины, нафтены. Хорошая восприимчивость *n*-парафинов к депрессорам объясняется механизмом действия депрессоров, которые взаимодействуют с кристаллизующимися парафинами. Если парафинов много, эффективность действия присадок снижается. С другой стороны, тяжелые парафины нужны для того, чтобы депрессор мог собрать высаживающиеся кристаллы на поверхности и при понижении температур препятствовать образованию кристаллической решетки парафинов и агрегации отложений, то есть определенное количество тяжелых парафинов нужно в составе дизтоплива. Найдено, что чем уже фракция “выкипания” дизельного топлива, тем менее эффективны известные депрессорные присадки. Поэтому для различных фракций ДТ нужны свои присадки. По мнению авторов работы [15] на поверхности парафинов возможно, кроме адсорбции, и внедрение депрессоров в структуру кристаллов твердых углеводородов.

Для снижения ПТФ при использовании зимнего и арктического видов топлив депрессорные присадки приходится использовать в композиции с диспергаторами, в качестве которых могут, например, выступать наftenаты или сульфонаты бария и кальция. Представляют они собой поверхностно-активные вещества. Так в [16], исследовано влияние поверхностной активности различных присадок на степень дисперсности и показатели качества зимних топливных систем “Европрис.” Как правило, все используемые на практике диспергаторы иностранного производства. Точный их состав иностранными фирмами не разглашается. При разработке диспергаторов использовалась идея создания на поверхности зарождающихся кристаллов электрических зарядов, благодаря которым они будут отталкиваться, не вырастая в крупные образования. Однако, как было показано в [13], тип используемых присадок определяется фракционным составом ДТ и желаемый эффект не всегда достигается. Отсюда возникает необходимость внесения соответствующ-

щих составу ДТ присадок. "Карта совместимости" функциональных присадок к малосернистым топливам с целью определения отсутствия помутнения и кристаллизации компонентов ДТ составлена в [17].

Депрессорно-дисперсионные присадки являются дефицитной и дорогостоящей продукцией. Действие их, как показано выше, зачастую ограничивается качественным составом ДТ, а также находится в зависимости от типа нефти. Поэтому альтернативными способами получения низкотемпературных сортов ДТ являются каталитические методы получения ДТ с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

б) *Каталитические способы улучшения низкотемпературных характеристик дизтоплив.* Ухудшение низкотемпературных свойств топлив обусловлено, как отмечалось выше, присутствием в дизельной фракции нормальных и слаборазветвленных парафинов а также нафтенов с длинными боковыми цепями. Большое число исследователей считает, что для организации схемы получения нефтепродуктов с улучшенными низкотемпературными характеристиками в процессе производства целесообразно включать стадии каталитической депарафинизации и дегидроизомеризации. В сочетании с процессом гидроочистки это дает возможность получать низкотемпературные сорта ДТ, удовлетворяющие современным экологическим требованиям [18]. Принцип действия каталитических процессов состоит в химическом преобразовании углеводородов. Это является принципиальным отличием каталитических методов получения низкотемпературных топлив.

В основе процесса гидродепарафинизации лежит селективный гидрокрекинг длинноцепочечных алканов [19]. Селективность процесса обусловлена молекулярно-ситовым эффектом: размер пор цеолитов ограничивает доступ к активным центрам катализаторов разветвленных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Относительное содержание длинноцепочечных н-парафинов существенно снижается, что улучшает низкотемпературные показатели продукта.

Процессы гидродепарафинизации и дегидроизомеризации проводятся на бифункциональных катализаторах, содержащих цеолиты или цеолитоподобные структуры в качестве кислотной составляющей, а также металлы, осуществляющие функцию гидрирования-дегидрирования. Их различные сочетания обеспечивают либо селективный гидрокрекинг (в случае гидродепарафинизации), либо изомеризацию длинноцепочечных н-парафинов в процессе изодепарафинизации. Обеспечение изомеризирующей функции является более сложным направлением синтеза и требует использования благородных металлов.

Известно довольно большое число работ по исследованию каталитической депарафинизации с целью получения низкотемпературных продуктов [20-23]. В [21, 22], например, для получения низкотемпературных топлив в процессе гидродепарафинизации использован высококремнеземный цеолит марки СКГ-2, модифицированный железом (FeHЦВМ). Катализатор отличается повышенной устойчивостью к действию ядов, так что можно работать не только с гидроочищенным, но и прямогонным сырьем. В качестве гидрирующего компонента выбраны нитраты и вольфраматы никеля. По эффективности получения низкотемпературного ДТ процесс не уступает изодепарафинизации. Технология двухступенчатой каталитической депарафинизации утяжеленных дизельных фракций в смеси с газойлем для получения летних, зимних и арктических топлив рассмотрена в [23]. В настоящее время процесс гидродепарафинизации реализован по информации работы [24] в ОАО "Лукойл-Ухтанефтепереработка", ОАО "Сургутский ЗСК," ОАО "Ачинский НПЗ" (Россия), ТОО "Атырауский НПЗ" (Казахстан) и другие. На всех предприятиях эксплуатируются катализаторы фирм Sud-Chemie, UOP, Criterion. Следует отметить, что на ряде российских НПЗ с успехом используются отечественные катализаторы СКГ-1, СКГ-5, не уступающие зарубежным аналогам (Hydex-G).

в) *Противоизносные, цетанповышающие, антиокислительные и другие присадки.* Улучшение эксплуатационных характеристик ДТ достигается использованием противоизносных присадок. В большинстве случаев используются поверхностно-активные вещества. Данные присадки приводят к образованию защитной пленки на поверхности металла, минимизирующей ее износ [25-28]. Хорошими противоизносными присадками являются серосодержащие соединения: осерненные минеральные масла, олефиновые полимеры, ди- и полисульфиды. При повышенных температурах и нагрузках эти соединения взаимодействуют с металлом с возникновением пленки, препятст-

вующей износу. Для контроля смазывающей способности топлив введен показатель "скорректированный диаметр пятна износа" с нормой не более 460 мкм. Суть метода заключается в измерении пятна износа, образующегося при трении пары шарик-пластина под действием приложенной нагрузки 200 г при 6000°С при полностью погруженной поверхности раздела в емкость с топливом. В [25] найдено, что этот показатель зависит от содержания серы и фракционного состава ДТ.

Противоизносные характеристики ДТ зависят от наличия в нем других присадок. Чем ниже температура конца кипения ДТ, тем большее количество присадки требуется. Однако при адсорбции молекул противоизносных присадок на поверхности металла неизбежно возникает конкуренция поверхностно-активных соединений других присадок при их одновременном присутствии в топливе. В [26] отмечено, что достижение максимального значения толщины граничной пленки на трущихся поверхностях происходит быстрее в топливе, содержащем только противоизносную присадку, чем в топливе, содержащем одновременно депрессорную и противоизносную присадки. Дизтопливо, соответствующее ГОСТ 305-82, получено в [27, 28] введением 1% противоизносной присадки, представляющей собой высокомолекулярный продукт процесса гидроформилирования пропилена с температурой кипения 180–320°С.

Для повышения одного из важнейших показателей качества дизельного топлива – цетанового числа, которое характеризует период задержки воспламенения дизельного топлива, определяет запуск двигателя, обеспечивает менее жесткий режим его работы со снижением количества вредных выбросов, предложено большое число присадок в первую очередь на основе алкилнитратов [29], нитрозфиров [30-32]. В [33] показано, что азотсодержащая присадка, использованная авторами, участвует, кроме того, в образовании защитной пленки на поверхности трущихся деталей дизельного двигателя. Изменение цетанового числа ДТ в присутствии этилгексилнитрита (ЭГН) описано в [34]. Эффективность ЭГН растет с повышением цетанового числа, то есть со снижением в ДТ содержания АрУВ. На основании расчетов, проведенных полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ 6, доказана повышенная стабильность арильных радикалов и отрицательное влияние АрУВ на инициирование и спокойное горение топливно-воздушной смеси. Это объясняет более высокую эффективность алкилнитратов в топливах с более высоким цетановым числом, то есть содержащих меньшее количество ароматических углеводородов. 1,1-Диметоксиметан, получаемый каталитической реакцией ацетилена и метанола, предложен как присадка, повышающая цетановое число ДТ в [35].

Хорошая окислительная стабильность ДТ является необходимой характеристикой экологически чистого дизельного топлива. Ввод в ДТ смазывающих и цетаноповышающих присадок существенно ухудшает этот показатель. Он снижается примерно в 1,5 раза. В этом случае следует применять антиокислительные присадки, ответственные за сохранение свойств ДТ при хранении и транспортировке. Самые эффективные антиокислительные присадки найдены среди фенолов, аминов и аминифенолов [36, 37].

Еще один тип присадок к ДТ – противодымные присадки, обеспечивающие чистоту выхлопа. Расчет необходимого количества противодымной присадки ЭКО-1 к ДТ проведен в [38]. Предложена формула расчета массовой доли присадки к ДТ. В [39] были исследованы 29 чистых кислородсодержащих соединений и 10 смесей коммерческих топлив с целью определения их коптящих характеристик. На примере C₅-кислородсодержащих добавок показано, что соединения с более высокой долей углерод-углеродных связей вносят более высокий вклад в образование копоти.

Одним из способов приведения качества ДТ к требованиям современных стандартов является использование специальных многофункциональных присадок [40-42]. В [40] приведены данные по полифункциональной цетаноповышающей, депрессорно-диспергирующей, противоизносной присадке (ЦДП). Отмечен синергетический эффект воздействия противоизносного и цетаноповышающего компонента, позволяющий уменьшить эффективную концентрацию добавки и снизить конечную стоимость топлива. Говоря о механизме действия многофункциональной эффективной для ДТ присадки "Европрис," в [41] отмечают, что её действие состоит в максимальном уменьшении среднего радиуса частиц топлива. Аналогичные выводы сделаны в [42]. При анализе данных по известным присадкам к ДТ в [41] сделано заключение, что среди более чем 50 типов используемых на практике присадок, наиболее востребованы цетаноповышающие, противоизносные, депрессор-

но-диспергирующие и антистатические присадки. Объёмы их производства в России и других странах СНГ ограничены.

Истощение нефтяных месторождений и продолжающийся рост цен на нефть и нефтепродукты делают неизбежным всё более широкое использование в дизельных двигателях топлив из возобновляемых сырьевых ресурсов. Альтернативой дизельным топливам на основе сырой нефти служит биодизельное топливо, получаемое химической реакцией между растительными маслами либо животными жирами и спиртами (метиловым, этиловым или изопропиловым) в присутствии катализаторов (щёлочь или кислота).

Биодизельное топливо. С химической точки зрения биодизели представляют собой моноалкиловые эфиры. В процессе этерификации масла вступают в реакцию с метиловым спиртом и гидроксидом натрия, который служит катализатором, в результате чего образуются жирные кислоты, а также побочные продукты: глицерин, глицериновые основания, растворимый поташ и мыло. Хотя энергетическая ценность биодизеля приблизительно равна энергетической ценности обычного дизельного горючего, биодизель является более экологически чистым топливом и более безопасным при хранении и использовании по сравнению с обычным дизельным горючим. К тому же, биодизель обладает рядом существенных преимуществ [43]:

- не токсичен (его токсичность составляет лишь 10% от токсичности поваренной соли);
- разлагается в естественных условиях (приблизительно за то же время, что и сахар);
- при попадании в воду не причиняет вреда растениям и животным;
- практически не содержит серу и канцерогенных бензинов;
- источником его являются возобновляемые ресурсы, не способствующие накоплению газов,

вызывающих парниковый эффект, что характерно для горючего, полученного на основе нефти.

Процесс производства биодизеля высокого качества из подсолнечного масла в щелочной среде разработан в [44]. Этот непрерывный процесс обеспечивает максимальные выходы биодизеля и глицерина. Создание кинетических моделей производства биодизеля из возобновляемого сырья, влияние молекулярной структуры компонентов биодизеля на процесс его сгорания рассмотрены в обзоре [45]. Реакция переэтерификации подсолнечного масла изопропиловым спиртом рассмотрена в [46]. Показаны высокий выход биодизеля и отсутствие чувствительности кислотного катализатора к качеству сырья.

По мнению авторов [47] широкому внедрению технологии получения биодизельного топлива препятствует использование гомогенных кислотных или щелочных катализаторов: серной кислоты, едкого натра, метилата натрия и др. Эти катализаторы позволяют проводить процесс в мягких условиях (температура 60–90°C, давление 0,1 МПа). При этом необходимость нейтрализации катализаторов приводит к образованию большого количества стоков. Получаемый при этом побочный продукт – глицерин из-за значительного содержания в нем хлорида натрия не имеет коммерческого применения. В связи с этим во многих странах ведется разработка технологии с использованием гетерогенных катализаторов переэтерификации. Предложена новая технологическая схема переработки рапсового масла, особенность которой состоит в применении только одного реактора переэтерификации с неподвижным слоем гетерогенного катализатора основной природы (ИК-70-2) и наличии дополнительной стадии гидрооблагораживания части биодизеля с получением высокоцетановых углеводородов, так называемого гриндизеля (green diesel), который может использоваться в качестве улучшающей добавки к традиционным дизельным топливам. В работе [48] в качестве катализатора получения биодизеля из рапсового масла и метанола предложен гетерогенный K_2CO_3/MgO -катализатор.

Синтез этилового эфира левоулиновой кислоты из биомассы с последующим использованием в качестве добавки к дизельному топливу проведен в [49] с использованием сульфатированного диоксида циркония. Для этерификации глицерина трет-бутиловым эфиром в [50] использован гетерогенный кислотный катализатор на диоксиде кремния.

Получение биодизельных топлив переэтерификацией растительных масел получило широкое признание. Однако, посевные площади для выращивания достаточного для получения биодизеля количества масличных культур ограничены. Ведётся поиск различных видов недорогого сырья для создания долгосрочного рентабельного и стабильного производства биодизеля. К числу востребованного сырья относится, например, рыбий жир [51], древесный субстрат [52] из целлюлозо-

содержащего сырья, получаемый после твердофазного культивирования грибов, дающий смесь алифатических и ароматических углеводородов. В [53] для производства биодизеля предложено масло алепского сорго, не являющегося пищевым продуктом и на его основе получено биодизельное топливо. Смеси его с нефтяным топливом, как показали исследования, удовлетворяют известным стандартам ASTM и EN1424. Использование микроводорослей для производства биотоплива с последующим введением его в состав дизельного топлива рассмотрено в [54]. Цетановое число дизельных топлив по данным работы [55] может быть увеличено на 13 пунктов при введении в состав ДТ присадок на основе микроэмульсий масла лесного ореха и высших спиртов, что экономически выгоднее, чем переэтерификация.

Анализ используемых для каталитического крекинга масел и катализаторов процесса приведен в [56]. Показана высокая востребованность рапсового масла и возможные пути улучшения экологических показателей дизтоплива.

Биодизельное топливо как добавка к дизельному топливу. В условиях ограниченного выпуска чистого биодизельного топлива на данном этапе производства биодизель может служить прекрасной добавкой к дизельному топливу. Биодизель, получаемый из растительных жиров, применяется на автотранспорте в виде различных смесей с дизельным топливом. В РК в 2011 г. принят технический регламент "Требования к безопасности биодизеля". В России принят ГОСТ Р523 – "Топливное дизельное ЕВРО", где предусматривается 5% содержание эфиров (B5).

К числу достоинств смесового биодизеля, можно отнести следующие показатели:

- Более высокое цетановое число. Для минерального дизтоплива 42-45 единиц, для биодизеля – не менее 51.

- Хорошие смазочные характеристики. Минеральное дизтопливо при устранении из него сернистых соединений теряет свои смазочные способности. Биодизель, несмотря на отсутствие серы, характеризуется хорошими смазочными свойствами, что продлевает срок жизни двигателя. Это вызвано его химическим составом и содержанием в нем кислорода.

- Увеличение срока службы двигателя. При работе двигателя на смесовом биодизеле одновременно производится смазка его подвижных частей, в результате которой, как показывают испытания, достигается увеличение срока службы самого двигателя и топливного насоса в среднем на 60%. Исчезает необходимость в модернизации двигателя.

- Условия хранения смесового биодизеля аналогичны обычному дизельному топливу.

- Биодизель повышает класс смесового топлива до уровня EURO 4.

- Уменьшает детонационный стук, вибрацию.

- Снижает вредные выбросы, дымность.

При этом удастся получать показатели токсичности отработавших газов, которые заметно лучше аналогичных показателей дизеля, работающего на чистом дизельном топливе [57, 58]. Улучшения показателей токсичности отработавших газов достигают даже при небольшом содержании биодизельного топлива в смеси. Это позволяет рассматривать исследованные биодизельные топлива как экологические добавки к нефтяному дизельному топливу.

Таким образом, биодизель интересен прежде всего, как потенциальная добавка, позволяющая скорректировать некоторые физико-химические показатели и эксплуатационные свойства топлив и тем самым, заменить ряд присадок, которые в настоящее время используются при выработке товарных дизельных топлив, отвечающих требованиям Евро-3 и более высоких категорий.

Каталитические методы увеличения производства дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. Если при производстве биодизеля требуется строительство дополнительных мощностей и разработка инфраструктур [59], что сказывается на стоимости биодизеля, то создание технологии производства биодизеля оксигенированного биологического сырья совместимо с инфраструктурой нефтеперерабатывающих заводов [56, 60, 61]. Решением проблемы является разработка процесса гидроочистки смесового сырья на основе растительных масел и жиров и нефтяной дизельной фракции с использованием существующих структур НПЗ. В [60] показано, что введение в состав дизельного дистиллята до 20% растительного масла благоприятно сказывается на качестве конечного продукта. В процессе гидроочистки увеличивается содержание парафиновых углеводородов, цетановое число повышается на 7 - пунктов. При варьировании сырья и условий проведения процесса гидроочистки и гидрирования исследованных

различных сортов растительных масел (хлопковое, подсолнечное) масел как в чистом виде, так и в виде 10% смесей с минеральными дизельными фракциями, полученные каталитическим крекингом вакуумного газойля, возможно получение дизельных топлив, отвечающих стандартам EN-900, EN-590 (2004 год) [61].

Повышенный спрос приводит к поискам новых источников дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. Таким источником служит и каталитический крекинг [62-67], в котором одной из дистиллятных фракций является лёгкий газойль. В [62-64] отмечено, что кислородсодержащие отходы производства биотоплив (ацетон, глицерин, метанол и их смеси) полностью конвертируются в непредельные углеводороды, представляющие интерес для нефтехимической промышленности в условиях каталитического крекинга на микросферических катализаторах при введении их в сырьё до 10% мас. Однако, лёгкий газойль каталитического крекинга характеризуется низким цетановым числом и образуется с относительно небольшой селективностью (15–20%) из-за высокого содержания ароматических углеводородов (70-80%). Селективное получение лёгкого газойля с низким содержанием ароматических соединений требует поиска и изучения новых каталитических систем. В [65] – это цирконофосфаты, силикоалюмофосфаты (SAPO), сложные силикаты магния (силикаты). В их присутствии при каталитическом крекинге ВГ достигнут выход лёгкого газойля 35% с содержанием ароматических соединений 20%. В работе [66] Ni-Mo-алюмосиликатный катализатор после проведения пилотных испытаний рекомендован для практического использования с целью получения малосернистого высокоцетанового дизельного топлива с выходом 64–66% гидрокрекингом вакуумного газойля. Следует отметить, что нами [67] при использовании композитного катализатора HLaY+пилларированная алюминием глина в крекинге утяжеленного вакуумного газойля достигнут выход лёгкого газойля 72% с содержанием ароматических углеводородов – 25% и цетановым числом, равном 62 единицы. Таким образом, каталитический крекинг, а также каталитический крекинг, совмещенный с гидроочисткой продукта, открывает широкие возможности получения экологически чистого дизельного топлива.

Закключение. Растущий спрос на дизельное топливо требует использования присадок, улучшающих его технологические характеристики. Приведены данные по основным присадкам и добавкам, среди которых все большее значение играет биодизельное топливо. Основное внимание в обзоре уделено получению низкозастывающих ДТ.

На основании анализа приведенных данных сделано заключение о перспективах получения низкозастывающих сортов дизтоплива каталитической гидродепарафинизацией, совмещенной с гидрокрекингом, и изодепарафинизацией, а также получение дизельных топлив, отвечающих классам Евро-4 и Евро-5, совмещением каталитического крекинга нефтяных фракций с сырьём растительного происхождения с последующей гидроочисткой. Получаемое дизельное топливо эквивалентно по качеству дизельному топливу с многофункциональной присадкой. Обсужден вопрос о получении дополнительных объемов легкого газойля, как компонента дизтоплива, каталитическим крекингом утяжеленного углеводородного сырья. Создание подобных каталитических технологий не требует строительства дополнительных заводских мощностей и разработки инфраструктур для получения дизтоплив, что представляется целесообразным с экономической точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 64 с.
- [2] Митусова Т.Н. Дизельные топлива. О разработки и испытаний до нормативных документов на промышленном производстве // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 28-34.
- [3] Данилов А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем производстве // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 34-37.
- [4] Грипина И.И. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. – 247 с.
- [5] Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – СПб.: Химиздат, 2010. – 356 с.
- [6] Грипин Д.Ф., Зинина Н.Д. Экологически чистые дизельные топлив с низким и ультранизким содержанием серы и присадки к ним // Ж. прикл. химии. – 2015. – Т. 88, № 7. – С. 1013-1027.
- [7] Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
- [8] Маннапов И.В., Скащенко А.Ю. Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 3. – С. 168-183.

- [9] Хвостенко Н.Н. Разработка низкозастывающих дизельных топлив с депрессорными присадками: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ярославль, 1998. – 17с.
- [10] Груданова А.И., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Чернышова Е.А. Катализатор для получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками // Катализ в промышленности. – 2015. – № 2. – С. 46-52.
- [11] Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
- [12] Кондрашева Н.К. Влияние синтетических природных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив разного состава // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 6. – С. 39-40.
- [13] Мухтаров Н.Ш., Карпов С.А., Капустин В.М. Эффективность диспердиализирующих присадок в зависимости от фракционного состава дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 10. – С. 46-48.
- [14] Мухтаров Н.Ш., Карпов С.А., Горячев Ю.В. О механизме действия депрессорных присадок к дизельным топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 1. – С. 31-35.
- [15] Фазитов С.Ф., Нарзиева С.О., Рузиева Р.С., Хожиев С.У., Саноев А.С. Депрессорные присадки на основе низкотемпературного полиэтилена и изучение механизма их действия на дизельные топлива // Молодой учёный. – 2015. – № 3. – С. 249-251.
- [16] Заварухина Ю.Б., Смирнова Л.А., Башкатова С.Т. Влияние поверхностной активности присадок на степень дисперсности и эксплуатационные свойства топливной дисперсной системы // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С. 20-21.
- [17] Наумкин П.В., Тимофеева Г.В., Котов С.В., Рудяк К.Б., Родина М.А. Оценка совместимости функциональных присадок для дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 8. – С. 37-40.
- [18] Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. – Ч. 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – С. 3-7.
- [19] Киселёва Т.П., Целютина М.И., Алиев Р.Р., Скорникова С.А. Получение низкозастывающих топлив с применением катализаторов на основе высококремнезёмного цеолита // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 5. – С. 411-417.
- [20] Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Мисько О.М., Красильникова Л.А., Бычкова Д.М., Лощенкова И.Н. Регулирование гидродепарафинирующей активности отечественного высококремнезёмного цеолита ЦВМ и катализаторов на его основе для процессов получения низкозастывающих нефтепродуктов // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 1. – С. 81-88.
- [21] Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. О способах производства низкозастывающих дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 12. – С. 3-7.
- [22] Болдушевский Р.Э., Капустин В.М., Чернышова Е.А., Гуляева Л.А., Груданова А.И., Столоногова Т.И. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа // Катализ в промышленности. – 2015. – № 4. – С. 80-85.
- [23] Китова М.В. Каталитическая депарафинизация нефтяного сырья на новых катализаторах с получением экологически чистых моторных топлив: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2007. – 20 с.
- [24] Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. – Ч. 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – С. 3-8.
- [25] Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Н.Я. современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 2. – С. 6-8.
- [26] Баулин О.А., Рахимов З.Ф., Рахимов М.Н. Возможные варианты получения дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 189-192.
- [27] Патент 2254357 РФ Композиты жидкого топлива / Рахимов М.Н., Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Баулин О.А., Чистов О.И.; опубл. 20.06.2005, Бюл. № 17. – 6 с.
- [28] Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с добавками и присадками. – М.: Колос, 2008. – 232 с.
- [29] Митусова Т.Н., Калинина М.В., Полина Е.В., Довлатбекова О.Б. Цетаноповышающие присадки и их хранение // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 9. – С. 43-46.
- [30] Патент 2451718 РФ Присадка для повышения цетанового числа / Новицкий Г.Н., Гильченко М.Д., Данилов А.М.; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. – 6 с.
- [31] Патент 2485092 РФ Способ получения нитроэфиров одноатомных спиртов / Егоров С.А., Жуков Ю.Н., Карпова О.И., Жаринов Ю.Б.; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17. – 6 с.
- [32] Патент 2309975 РФ Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива / Новицкий Г.Н., Водолажский С.В., Соколов Б.Г., Сомов В.Е.; опубл. 10.11.2007, Бюл. № 31. – 6 с.
- [33] Пичугина В.Ф., Иванов Л.В., Буров Е.А. Улучшение триботехнических характеристик металлических пар в дизельном топливе при введении присадки // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 4. – С. 20-22.
- [34] Любименко В.А., Данилов А.М., Колесников С.И., Колесников И.М. Математическая модель для расчета прироста цетанового числа дизельных топлив в присутствии генератора воспламенения // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – № 5. – С. 11-17.
- [35] Trimm D., Cant N., Lei Yu. Oxygenated fuel additives: The formation of methyl vinyl ether and 1,1-dimethoxyethane by the catalysed reaction of acetylene with methanol // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 145, N 1-2. – P. 163-168.
- [36] Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Попова Т.В., Пономаренко И.В. Терихин С.Н., Харитонов В.Р. Улучшение стабильности углеводородных топлив с помощью антиокислительных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 7. – С. 28-30.
- [37] Полетаева О.Ю. Совершенствование антиокислительных присадок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – С. 41-44.
- [38] Фролов В.И., Винокуров В.А., Балак Г.М. Количественное определение антидымной присадки ЭКО-1 в дизельном топливе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 12. – С. 18-20.

- [39] Barrientos E. J., M. Lapuerta, Boehman A.L. Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160, N 8. – P. 1484-1498.
- [40] Волошин Р.О., Двинин В.А., Ясын Ю.П. Разработка полифункциональной присадки ЦДП для улучшения качества дизельных топлив // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015. – № 11. – С. 34-37.
- [41] Башкатова С.Т., Грипина И.Н., Смирнова Л.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. О механизме действия присадок в топливных дисперсных системах // *Химия и технология топлив и масел*. – 2009. – № 5. – С. 11-13.
- [42] Хань Ш., Зен К., Шень Ш., Тань Ф. Взаимодействие депрессорных присадок и растворителей // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 6. – С. 11-15.
- [43] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. Моторные топлива из ненефтяного сырья в дисперсных системах // *Российский химический журнал*. – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 48-52.
- [44] Макейрас Р., Ривьеро Д.Д., Канцела М.А., Урреджоло С., Санчез А. Разработка и моделирование процесса производства биодизеля из подсолнечного масла // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 3. – С. 12-15.
- [45] Lai J.Y.W., Lin K.C., Violi A. Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – Vol. 37, N 1. – P. 1-14.
- [46] Ишбаева А.У., Талипова Л.А., Шахмаев Р.Н., Верплин С.С., Спирихин Л.В., Зорин В.В. Получение биодизеля кислотно-катализируемой перэтерификацией подсолнечного масла изопропиловым спиртом // *Башкирский химический журнал*. – 2009. – Т. 16, № 2. – С. 36-38.
- [47] Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеєва О.А. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 1. – С. 3-7.
- [48] Zhang H., Shen Z., Liang X. The novel efficient catalyst for biodiesel synthesis from rapeseed oil // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – Vol. 55, N 3. – P. 307-312.
- [49] Yadav G. D., Yadav A. R. Synthesis of ethyl levulinate as fuel additives using heterogeneous solid superacidic catalysts: Efficacy and kinetic modeling // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 243. – P. 556-563.
- [50] Fruster F., Arena F., Bonura G., Cannilla C., Spadaro L., Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by *tert*-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 367, N 1-2. – P. 77-83.
- [51] Фан К., Бартон Р., Аустик Г. Получение биодизеля из рыбьего жира // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 5. – С. 3-7.
- [52] Винокуров В.А., Барков В.А., Краснополянская Л.М., Мортиков Е.С. Новые методы получения альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 2. – С. 9-11.
- [53] Ферейрф Батиста А.К., де Соуза Родригес Х., Перейра Н.Р., Хернандез-Терронес М.Г., Виейра А.Т., де Оливейра М.Ф. Использование масла алепского сорго (*Dipteryx alata* Vog.) для получения биодизеля и исследование физико-химических характеристик его смесей с нефтяным дизельным топливом // *Химия и технология топлив и масел*. – 2012. – № 1. – С. 11-13.
- [54] Chen Y.H., Huang B.Yu., Chiang T.H., Tang T.-Ch. Fuel Properties Of Microalgae (*Chlorella Protothecoides*) Oil Biodiesel And Its Blends With Petroleum Diesel // *Fuel*. – 2012. – Vol. 94. – P. 270-273.
- [55] Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Bagdasarov L. N. Heterogeneous Catalytic Conversion Of Glycerol To Oxygenated Fuel Additives // *Fuel*. – 2016. – Vol. 172. – P. 310-319.
- [56] Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Дементьев К.И. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах (сообщение 1) // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 6. – С. 403-407.
- [57] Патент 2515238 РФ. Топливная композиция с улучшенными низкотемпературными характеристиками / Бургазли Д., Бёртон Д., Дэниэлс Д.; опубл. 10.05.2014, Бюл. № 13. – 6 с.
- [58] Żak G., Ziemiański L., Stępień Z., Wojtasik M. Engine Testing Of Novel Diesel Fuel Detergent-Dispersant Additives // *Fuel*. – 2014. – Vol. 122. – P. 12-20.
- [59] Марков В.А., Иващенко Н.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана: Сер. "Машиностроение"*. – 2012. – № 6. – С. 74-81.
- [60] Шевченко Е.Б. Биодизель как присадка к дизельному топливу // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013. – № 3. – С. 28-30.
- [61] Данилов А.М., Калинин Э.Ф., Хавкин В.А. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения // *Российский химический журнал*. – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 4-6.
- [62] Мамедова Т.А., Андриященко Н.К., Аскерова В.Н., Велиев Х.Р., Аббасов В.М., Рустамов М.И. Получение дизельных топлив нового поколения гидроочистой смеси нефтяного и растительного сырья при введении присадки // *Химия и технология топлив и масел*. – 2010. – № 3. – С. 8-11.
- [63] Мамедова Т.А. Исследование и разработка процессов получения экологически безопасных моторных топлив и добавок к ним на основе органических кислот нефтяного и растительного происхождения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Баку, 2013. – 47 с.
- [64] Хаджиев С.Н., Дементьев К.И., Герзелиев И.М. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах (сообщение 2) // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 3-11.
- [65] Corma A., Martinez C., Sauvanaud L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 127, N 1-4. – P. 3-16.
- [66] Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Никель-молибденовые алумосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // *Катализ в промышленности*. – 2014. – № 3. – С. 49-58.

[67] Закарина Н.А., Шадин Н.А., Волкова Л.Д., Яскевич В.А. Модифицированные лантаном НУ-цеолитные катализаторы на пилларированном алюминии монтмориллоните в крекинге вакуумных газойлей // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 2. – С. 13-16.

REFERENCES

- [1] Mitusova T.N., Polina E.V., Kalinina M.V. Modern diesel fuels and it's additives. M.: Tehnika, **2002**, 64 p. (in Russ.).
- [2] Mitusova T.N. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2014**, 5, 28-34 (in Russ.).
- [3] Danilov A.M. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2014**, 5, 34-37 (in Russ.).
- [4] Grishina I.I. Physical and chemical bases of synthesis and patterns, production and use of additives improving the quality of diesel fuels. M.: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, **2007**, 247 p. (in Russ.).
- [5] Danilov A.M. Primenenie prisadok v toplivah. SPb.: Himizdat, **2010**, 356 p. (in Russ.).
- [6] Grishin D.F., Zinina N. D. Zh. prikl. himii, **2015**, 7, 1013-1027.
- [7] Encyclopedic Dictionary of Chemistry. M.: Sovetskaya entsiklopediya, **1983**, 792 p.
- [8] Mannapov I.V., Skaschenko A.Yu. Zh. Neftegazovoe delo, **2014**, 3, 168-183(in Russ.).
- [9] Hvostenko N.N. Design of low stiffening diesel fuels with depressor additives: Avtoref. dis. ... cand. teh. nauk. Yaroslavl, **1998**, 17 p. (in Russ.).
- [10] Grudanov A.I., Gulyaeva L.A., Krasilnikova L.A., Chernyshova E.A. Zh. Kataliz v promyshlennosti, **2015**, 2, 46-52 (in Russ.).
- [11] Terteryan R.A. Depressor additives to fuels and oils. M.: Himiya. **1990**, 238 p. (in Russ.).
- [12] Kondrasheva N. K. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2012**, 6, 39-40 (in Russ.).
- [13] Mukhtarov N. Sh., Karpov S. A., Kapustin V. M. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2012**, 10, 46-48 (in Russ.).
- [14] Mukhtarov N. Sh., Karpov S. A., Goryachev Yu.V. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2014**, 1, 31-35 (in Russ.).
- [15] Fazilov S.F., Narzieva S.O., Ruzieva R.S., Hozhiev S.U., Sanoev A.S. // Zh. Molodoy uchyonyiy, **2015**, 3, 249-251 (in Russ.).
- [16] Zavarukhina Yu.B., Smirnova L.A., Bashkatova S. T. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2008**, 1, 20-21 (in Russ.).
- [17] Naumkin P.V., Timofeev G.V., Kotov S.V., Rudyak K.B., Rodina M. A. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2013**, 8, 37-40 (in Russ.).
- [18] Kiselyova T.P., Aliev R.R., Posohova O.M., Tselyutina M.I. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2016**, 1, 3-7 (in Russ.).
- [19] Kiselyova T.P., Tselyutina M.I., Aliev R.R., Skornikova S.A. Neftchimija, **2015**, 5, 411-417 (in Russ.).
- [20] Konovalchikov O.D., Havkin V.A., Gulyaeva L.A., Misko O.M., Krasilnikova L.A., Byichkova D.M., Loschenkova I.N. Zh. Nauka i tehnologiya uglevodorodov, **2003**, 1, 81-88 (in Russ.).
- [21] Grudanov A.I., Havkin V.A., Gulyaeva L.A., Sergienko S.A., Krasilnikova L.A., Misko O.M. Zh. Mir nefteproduktov, **2013**, 12, 3-7 (in Russ.).
- [22] Boldushevskiy R.E., Kapustin V.M., Chernyshova E.A., Gulyaeva L.A., Grudanov A.I., Stolonogova T.I. Zh. Kataliz v promyshlennosti, **2015**, 4, 80-85 (in Russ.).
- [23] Kitova M.V. Catalytic dewaxing of oil raw materials on new catalysts with receiving of environmentally friendly motor fuels Avtoreferat dis. Cand. Him. nauk, Moskva, 2007, 20 p. (in Russ.).
- [24] Kiselyova T.P., Aliev R.R., Posohova O.M., Tselyutina M.I. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2016**, 1, 3-8 (in Russ.).
- [25] Mitusova T.N., Havkin V.A., Gulyaeva L.A., Kalinina M.V., Vinogradova N.Ya. Zh. Mir nefteproduktov, **2012**, 2, 6-8 (in Russ.).
- [26] Baulin O. A., Rakhimova Z.F., Rakhimov M.N. Zh. Neftegazovoe delo, **2007**, 1, 189-192 (in Russ.).
- [27] Patent 2254357 RF Composites of liquid fuels. Rakhimov M. N., Ishmiyarov M. H., Rakhimov H.Kh., Baulin O. A., Chistov O. I., opubl. **6.20.2005**, 17, 6 p. (in Russ.).
- [28] Kapustin V. M. Oil and alternative fuels with additions and additives. M.: Kolos, **2008**, 232 p. (in Russ.).
- [29] Mitusova T.N., Kalinin M.V., Polina E.V., Dovlatbekova O.B. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2014**, 9, 43-46 (in Russ.).
- [30] Patent 2451718 RF The additive for increasing of the cetane number. Novitsky G.N, Gilchenyuk M.D., Danilov AM.; publ. **27.05.2012**, 15, 6 p.
- [31] 2485092 RF A process for producing nitric esters of monohydric alcohols. Egorov S.A., Zhukov Yu., Karpova O.I., Zharinov Ju.B.; publ. **06.20.2013**, 17, 6 p.
- [32] Patent 2309975 RF The additive for increasing of the cetane number of diesel fuel / Novitsky G.N., Vodolazhsky S.V., Sokolov B.G., Somov V.E.; publ. **10.11.2007**, 31, 6 p.
- [33] Pichugina V.F., Ivanov L.V., Drills E.A. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2013**, 4, 20-22 (in Russ.).
- [34] Lyubimenko V.A., Danilov A.M., Kolesnikov S. I., Kolesnikov I.M. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 5, 11-17 (in Russ.).
- [35] Trimm D., Cant N., Lei Yu. Catalysis Today, **2009**, 1-2, 163-168.
- [36] Vishenyakova T.P., Golubeva I.A., Popova T.V., Ponomarenko I.V., Terikhin S.N., Kharitonov V.R. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **1990**, 7, 28-30 (in Russ.).
- [37] Poletayeva O.Yu. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2014**, 4, 41-44 (in Russ.).
- [38] Frolov V.I., Vinokurov V.A., Ballack G.M. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2008**, 12, 18-20 (in Russ.).
- [39] Barrientos E.J., Lapuerta, M. Boehman A.L. Combustion and Flame, **2013**, 8, 1484-1498.
- [40] Voloshin R.O., Dvinin V.A., Yasin Yu.P. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2015**, 11, 34-37 (in Russ.).
- [41] Bashkatova S.T., Grishina I.N., Smirnova L.A., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2009**, 5, 11-13 (in Russ.).

- [42] Han Sh., Zen K., Shen Sh., Tan F. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 6, 11-15 (in Russ.).
- [43] Tretyakov V.F., T.N's Burdeynaya. Zh. Rossiyskiy himicheskiy zhurnal, **2003**, 6, 48-52 (in Russ.).
- [44] Makeyras R., Rivvero D.D., Kantsela M. A., Urredzholo S., Sanchez I. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 3, 12-15 (in Russ.).
- [45] Lai J. Y.W., Lin K. C., Violi A. Progress in Energy and Combustion Science, **2013**, 1, 1-14.
- [46] Ishbayeva A.U., Talipova L.A., Shakhmayev R.N., Vershinin S.S., Spirikhin L.V., Zorin V.V. Zh. Bashkirskiy himicheskiy zhurnal, **2009**, 2, 36-38 (in Russ.).
- [47] Zavarukhin S.G., Yakovlev V.A., Parmon V.N., Sister V.G., Ivannikova E.M., Yeliseyev O.A. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 1, 3-7 (in Russ.).
- [48] Zhang H., Shen Z., Liang X. Kinetics and Catalysis, **2014**, 3, 307-312.
- [49] Yadav G.D., Yadav A.R. Synthesis of ethyl levulinate as fuel additives using heterogeneous solid superacidic catalysts: Efficacy and kinetic modeling // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 243. P. 556-563.
- [50] Fruster F., Arena F., Bonura G., Cannilla C., Spadaro L., Di Blasi O. Applied Catalysis A: General, **2009**, 1-2, 77-83.
- [51] Fang K., Barton R., Austik G. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 5, 3-7 (in Russ.).
- [52] Vinokurov V.A., Barks V.A., Krasnopolskaya L.M., Mortikov E.S. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 2, 9-11 (in Russ.).
- [53] Fereyra A.K., de Sousa Rodriguez X., Pereira N. R., Hernandez-Terrones M. G., Vieira A.T., de Oliveira M.F. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2012**, 1, 11-13 (in Russ.).
- [54] Chen Y.H., Huang B.Yu., Chiang T.H., Tang T.-Ch. Fuel, **2012**, 270-273.
- [55] Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Bagdasarov L.N. Fuel, **2016**, 172, 310-319.
- [56] Hadzhiyev S.N., Gerzeliyev I.M., Dementiev K.I. Zh. Neftehimija, **2013**, 6, 403-407 (in Russ.).
- [57] Patent 2515238 RF. Fuel composition with improved low temperature properties / Burgazliev D., Burton D. Daniels D. ; opubl. **05.10.2014**, 13, 6p.
- [58] Żak G., Ziemiański L., Stepień Z., Wojtasik M. Fuel, **2014**, 122, 12-20.
- [59] Markov V.A., Ivashchenko N.A., Devyanin S.N., Nagornov S.A. Zh. Vestnik MGTU N.E. Bauman: Seriya "Mashino-stroenie", **2012**, 6, 74-81 (in Russ.).
- [60] Shevchenko E.B. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2013**, 3, 28-30 (in Russ.).
- [61] Danilov A.M., Kalinsky E.F., Havkin V.A. Zh. Rossiyskiy himicheskiy zhurnal, **2003**, 6, 4-6 (in Russ.).
- [62] Mamedova T.A., Andryushchenko N.K., Askerova V.N., Veliyev H.R., Abbasov V.M., Rustamov M.I. Zh. Himija i tehnologija topliv i masel, **2010**, 3, 8-11 (in Russ.).
- [63] Mamedova T.A. Research and development of processes for environmentally beoопасnyh motor fuels and additives to them based on oil organic acids and vegetable oil: Avtoref. dis. ... doct. teh. nauk. Baku, **2013**, 47 p.
- [64] Hadzhiyev S.N., Dementiev K.I., Gerzeliyev I.M. Zh. Neftehimija, **2014**, 1, 3-11 (in Russ.).
- [65] Corma A., Martinez C., Sauvanaud L. Catalysis Today, **2007**, 1-4, 3-16.
- [66] Dick P.P., Klimov O.V., Budukva S.V., Leonov K.A., Pereyma V.Yu. Gerasimov E.Yu., Danilova I.G. Zh. Kataliz v promyshlennosti, **2014**, 3, 49-58 (in Russ.).
- [67] Zakarina N.A., Shadin N.A., Volkova L.D., Yaskevich V.A. Zh. Neftepererabotka i neftehimija, **2015**, 2, 13-16 (in Russ.).

ӘРТҮРЛІ ФУНКЦИОНАЛДЫ ТҮРДЕГІ БИОЛОГИЯЛЫҚ ҚОСПАЛАР МЕН БАСҚА ДА ҚОСПАЛАР АРҚЫЛЫ ДИЗЕЛЬ ОТЫНДАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ТҮРЛЕНДІРУ

Л. Д. Волкова, О. К. Ким, Н. А. Закаринна

«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: дизель отындары, қоспалар, биодизель отындары, катализаторлар, цетан саны, крекинг.

Аннотация. Дизель отындарды (ДО), шығарудың артуы және оны қолдануда туындайтын проблемалары мен артықшылықтары туралы әдебиеттен мәліметтер қарастырылды. Әртүрлі типтегі қоспаларды (депрессорлы-дисперлеушілер, цетан санын арттырғыштар, түтінге қарсытұрушылар, антиотықтырғыштар және басқалары) қолдану зерттелінді. Төмен концентрацияда дизель отындарының сапалық және эксплуатациялық сипаттамаларын арттыратын көпфункционалы қоспаларды қолдану тиімділігі көрсетілген. ДО цетан саны мен майлау қасиетін арттыратын, көміртегі монооксидінің қалдықтарын әлдеқайда төмендететін дизель отындарының құрамына қосылатын биодизель отындарына ерекше көңіл бөлінген. Табиғи және аралас мұнай шикізаттарын каталитикалық крекингілей және одан ары гидрлеуді тиімді қолдана отырып, жоғары экологиялық көрсеткішке ие, шығымы жоғары ДО алу мүмкіндігі көрсетілген. Вакуумды газойлді каталитикалық крекингілеуде түзілетін, дизель отындарының бір компоненті болып табылатын жеңіл газойлдің нәтижелері қарастырылған.

Поступила 21.06.2016 г.