

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Алтынов Андрей Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ
КОНДЕНСАТОВ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Короткова Елена Ивановна

Доктор химических наук, профессор, ТПУ,
заведующий кафедрой-руководитель отделения и
на правах кафедры.

Официальные оппоненты:

Курзина Ирина Александровна

Доктор физико-математических наук, доцент,
заведующая кафедрой природных соединений,
фармацевтической и медицинской химии
Химического факультета Томского
государственного университета, г. Томск

Кудряшов Сергей Владимирович

Доктор химических наук, профессор, заместитель
директора по научной работе Института химии
нефти Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Томск.

Защита состоится 24.10.2023 в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, проспект Ленина 43а аудитория 225.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан ... (дата, когда разослан автореферат)

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and a surname.

Киргина М.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Российская Федерация занимает первое место по добыче, а соответственно и по подготовке природного газа в мире. В процессе подготовки товарного газа помимо целевого продукта образуются также побочные продукты, требующие рационального использования. Одним из таких продуктов является стабильный газовый конденсат.

В тоже время в мире наблюдается стабильный рост спроса на автомобильные бензины, что связано с ежегодным увеличением количества транспорта, и в свою очередь вынуждает производителей искать новые источники сырья для производства топлива.

Возможным решением проблемы рационального использования стабильного газового конденсата является его каталитическая переработка в компоненты автомобильных бензинов. Реализация такого рода процесса возможна на цеолитных катализаторах, которые в силу своей пористой структуры наиболее эффективны для переработки легкого углеводородного сырья, которым и является стабильный газовый конденсат. Кроме того, несомненными достоинствами цеолитных катализаторов является стойкость к каталитическим ядам и относительно невысокая стоимость, что позволяет реализовывать процессы с их использованием в малотоннажном исполнении.

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день изучены и реализованы процессы переработки различного нефтяного сырья (прямогонные бензиновые фракции, попутный нефтяной газ и др.) на цеолитных катализаторах, однако для стабильных газовых конденсатов подобные исследования не проводились.

В связи со всем вышеизложенным актуальным является разработка технологии переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе для получения компонентов автомобильных бензинов.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ «20-38-90157 Аспиранты» по теме «Разработка научных основ переработки стабильного газового конденсата на цеолитных катализаторах для получения компонентов моторных топлив», гранта РНФ 21-73-00095 по теме «Разработка методики малотоннажного производства бензинов и низкозастывающих дизельных топлив переработкой углеводородного сырья на цеолитном катализаторе», а также гранта Президента МК-351.2020.3 по теме «Исследование каталитических превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитах для получения компонентов моторных топлив».

Цель диссертационной работы заключается в изучении физико-химических закономерностей переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе и создание кинетической математической модели процесса.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить и проанализировать состав и свойства образцов стабильного газового конденсата, полученных с различных месторождений Западной Сибири.

2. Реализовать переработку стабильных газовых конденсатов различного состава на цеолитном катализаторе при стандартных технологических параметрах, а также в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура, давление и объемная скорость подачи сырья) и размера частиц цеолитного катализатора.

3. Определить и проанализировать состав и свойства продуктов переработки стабильных газовых конденсатов различного состава на цеолитном катализаторе, а также продуктов, полученных в условиях варьирования технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора.

4. Выявить закономерности влияния состава стабильных газовых конденсатов, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Определить оптимальные технологические параметры переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе, а также оптимальный размер частиц цеолитного катализатора.

5. Разработать рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок с использованием в качестве основных смесевых компонентов стабильного газового конденсата и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе.

6. Провести термодинамический анализ и разработать формализованную схему превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе.

7. Разработать математическую модель процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе и подобрать кинетические параметры. Разработать программный продукт для расчета состава продуктов переработки стабильного газового конденсата в соответствии с кинетической моделью процесса.

Научная новизна работы заключается в том, что **впервые**:

1. Установлено, что переработка стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе позволяет значительно повысить их октановое число (в среднем на 17 пунктов), при этом содержание в составе стабильных газовых конденсатов н-парафинов снижается, а содержание ароматических углеводородов увеличивается более чем 13 раз, что делает получаемые продукты перспективным смесевым компонентом автомобильных бензинов.

2. Выявлены закономерности влияния состава стабильных газовых конденсатов, технологических параметров процесса и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Показано, что с увеличением содержания ароматических углеводородов в составе сырьевого стабильного газового конденсата, растет их содержание в продуктах переработки, а с увеличением содержания н-парафинов – растет содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов. Показано, что

увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к повышению октанового числа продуктов на 6,7 пункта, увеличению содержания олефиновых и ароматических углеводородов, в частности бензола. Установлено, что с увеличением давления процесса с 2,5 атм. до 4,5 атм., октановое число продуктов снижается на 2,5 пункта, содержание нафтен, олефинов и ароматических углеводородов растет. Выявлено, что с увеличением объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ наблюдается снижение октанового числа продукта на 3,1 пункта, повышение содержания изопарафинов, нафтен и олефинов. Показано, что при увеличении размера частиц цеолитного катализатора снижается давление насыщенных паров и увеличивается плотность получаемых продуктов, содержание нафтен, олефиновых и ароматических углеводородов растет.

3. Разработана формализованная групповая схема превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитного катализатора, включающая в себя следующие основные реакции: изомеризации парафинов; крекинга парафинов и нафтен; перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и парафинов; перераспределения водорода в циклоолефинах с образованием нафтен и ароматических углеводородов.

4. Разработана кинетическая математическая модель процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе, включающая 180 реакций восьми типов.

5. С использованием генетического алгоритма подобраны кинетические параметры, которые позволяют выполнять расчет состава продуктов переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе с удовлетворительной точностью.

Практическая значимость работы

Установлено, что оптимальными технологическими параметрами переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе являются: температура – 375 °С, давление – 2,5 атм., объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹; оптимальный размер частиц цеолитного катализатора – 0,50-1,00 мм.

Разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98. Разработанные рецептуры полностью удовлетворяют требованиям стандартов на моторные топлива. Доля вовлекаемого в рецептуры смешения стабильного газового конденсата и продукта его переработки на цеолитном катализаторе составляет в среднем более 60 %.

Выявленные закономерности превращений углеводородов, входящих в состав стабильных газовых конденсатов, а также закономерности влияния состава сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора позволят проводить моделирование и оптимизацию процесса, выбирать параметры для получения продукта требуемого качества при переработке сырья различного состава.

Выявленные закономерности и рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок найдут свое применение на

нефтегазодобывающих предприятиях, позволят рационально использовать стабильный газовый конденсат, производить моторное топливо для обеспечения собственных нужд.

Разработанная кинетическая модель процесса переработки стабильного газового конденсата и созданный на ее основе программный продукт могут использоваться при проектировании нефтеперерабатывающих заводов малой мощности, расчете материального баланса установки переработки стабильного газового конденсата и оценке ожидаемого экономического эффекта от ее строительства.

Положения, выносимые на защиту

1. Формализованная схема превращений углеводородов, входящих в состав стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе.
2. Закономерности влияния технологических параметров процесса (температура, давление, объемная скорость подачи сырья), размера частиц цеолитного катализатора и состава перерабатываемого сырья на состав и свойства получаемых продуктов.
3. Установленные оптимальные технологические параметры реализации процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе, позволяющие получить максимальный выход продукта заданного качества.
4. Кинетическая математическая модель процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена массивом экспериментальных данных с лабораторной каталитической установки, полученных в широких пределах изменения технологических параметров процесса, размера частиц катализатора и состава сырья; применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Основные положения диссертационного исследования обсуждены на всероссийских и международных научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты работы представлены и обсуждены на научно-практических конференциях Всероссийского и Международного уровней: XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, ТПУ, 20-23 мая 2019 г. (получен Диплом II степени); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 6-10 сентября 2021 г.; XXV Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», посвященном 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания ТПУ, Томск, 5-9 апреля 2021 г.; Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила, г. Тюмень, ТИУ, 25-27 ноября 2021 г.;

IV Scientific-Technological Symposium, г. Новосибирск, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 26-30 апреля 2021 г.; XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, ТПУ, 16-19 мая 2022 г.

Личный вклад автора состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований; проведении лабораторных испытаний по переработке стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования углеводородного состава перерабатываемого сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора; обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей; формулировании основных положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Алтыновым А.А. или при его непосредственном участии.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 27 работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК, 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science, в том числе одна статья в журнале первого квартиля (Q1, IF = 7,8) и одна статья в журнале второго квартиля (Q2, IF = 6,1). Кроме того, опубликованы материалы и тезисы 19 докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 43 таблицы, библиография включает 107 наименований и 3 Приложения.

Содержание работы

Во введении показана актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены понятие и способ получения стабильных газовых конденсатов, основные теоретические аспекты производства автомобильного бензина, также рассмотрены основы цеолитного катализа, направления протекающих химических превращений. Выполнен обзор современных способов и технологий использования стабильного газового конденсата. Рассмотрены процессы переработки легкого углеводородного сырья на цеолитах, направления превращений легких углеводородов на цеолитах. Сделаны следующие выводы:

1. На сегодняшний день стабильный газовый конденсат (СГК) нашел широкое применение в нефтяной промышленности, однако отсутствует рациональный способ его применения, который позволил бы полностью раскрыть потенциал углеводородного состава СГК. Для полноценного применения СГК в нефтяной промышленности требуется

разработка технологии его переработки в компоненты моторных топлив, в частности, компоненты автомобильных бензинов.

2. Переработка СГК на цеолитном катализаторе для получения ценных топливных компонентов является наиболее логичным решением, поскольку данный тип катализаторов является стойким к каталитическим ядам, пригоден для переработки на нем легкого углеводородного сырья, не требует больших капитальных затрат и является высокoэкологичным при его утилизации.

3. Протекающие трансформации углеводородов представляют собой сложный маршрут последовательно параллельных реакций. Однако анализ литературных источников показал, что отсутствует как детальная (по индивидуальным углеводородам) схема превращений легких углеводородов, так и схема превращения именно СГК на цеолитных катализаторах. Имеющиеся формализованные схемы превращений отражают либо только отдельно взятые вещества, либо вещества, объединенные по группам углеводородов, что не позволит прогнозировать выход индивидуальных углеводородов, в том числе, строго регламентируемых в составе автомобильных бензинов.

В второй главе дана характеристика объекта исследования, а также описаны методика переработки СГК на цеолитном катализаторе, методики экспериментального определения состава и свойств сырья и продуктов, методика расчета в программном продукте «Compounding», методика разработки кинетической модели.

Объектом исследования являются образцы СГК, полученные с различных месторождений Западной Сибири. Маркировка образцов СГК и соответствующих им продуктов переработки на цеолитном катализаторе представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Маркировка образцов СГК и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе

Маркировка сырья	СГК №1	СГК №2	СГК №3	СГК №4	СГК №5	СГК №6	СГК №7	СГК №8	СГК №9
Маркировка продукта	ПП №1	ПП №2	ПП №3	ПП №4	ПП №5	ПП №6	ПП №7	ПП №8	ПП №9

Для переработки образцов СГК использовался цеолитный катализатор марки КН-30, структурный тип ZSM-5, производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов».

В ходе работы была осуществлена переработка образцов СГК на лабораторной каталитической установке. Принципиальная технологическая схема лабораторной каталитической установки представлена на рисунке 1.

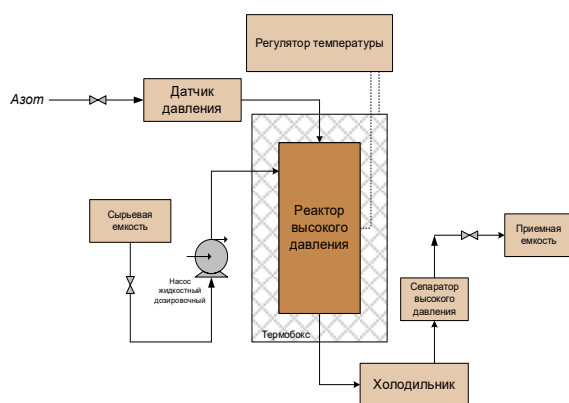


Рисунок 1 – Схема лабораторной каталитической установки

Технические характеристики лабораторной каталитической установки фирмы устанавливают допустимые размеры частиц катализатора от 0,25 до 2,00 мм. В работе были использованы 3 фракции катализатора с размером зерна 0,25-0,50 мм, 0,50-1,00 мм и 1,00-1,60 мм.

Подготовленная фракция цеолитного катализатора загружается в реактор. Загруженный катализатор прокаливается в реакторе в течении 6 часов при температуре 500 °С в среде азота.

После прокаливания из пор катализатора удаляется вся влага, которой он мог напитаться из окружающей среды в процессе его измельчения. Пройдя все вышеописанные этапы, катализатор считается готовым к использованию на каталитической установке. Проведение эксперимента осуществлялось в условиях варьирования технологических параметров процесса.

Таблица 2 – Маркировка условий проведения эксперимента

№ эксперимента	Условия проведения эксперимента	Маркировка условий проведения эксперимента
1	350 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-1
2	375 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-2
3	400 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-3
4	425 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-4
5	375 °С; 3,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-5
6	375 °С; 4,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-6
7	375 °С; 2,5 атм.; 3 ч ⁻¹	ПП №1-7
8	375 °С; 2,5 атм.; 4 ч ⁻¹	ПП №1-8

Технологические параметры варьировались в следующих пределах: температура от 350 до 425 °С с шагом 25 °С; давление – от 2,5 до 4,5 атм. с шагом 1 атм.; объемная скорость подачи сырья – от 2 до 4 ч⁻¹ с шагом 1 ч⁻¹.

Маркировка полных условий проведения эксперимента представлена в таблице 2 (на примере продукта переработки на цеолитном катализаторе ПП №1).

В третьей главе приведены результаты исследования состава и свойств образцов СГК, а также продуктов их переработки на цеолитном катализаторе. Результаты исследования влияния технологических параметров процесса переработки на цеолите и размера частиц катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов, удовлетворяющих требованиям современных стандартов, с использованием полученных продуктов переработки на цеолите и СГК в качестве базовых смесевых компонентов.

В рамках работы было проведено исследование состава и характеристик образцов СГК, полученных с различных месторождений Западной Сибири. Были определены такие показатели как: содержание серы,

плотность, давление насыщенных паров (ДНП), октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ), октановое число по моторному методу (ОЧМ), содержание бензола, фракционный состав и групповой углеводородный состав. Результаты определения состава и характеристик образцов СГК представлены в таблицах 3-5.

Из результатов, представленных в таблице 3, видно, что содержание серы в образцах СГК в среднем составляет 17 мг/кг, а в отдельных случаях (СГК №8-9), данный показатель составляет 0 мг/кг (следовое количество, меньше пределов чувствительности прибора).

Плотность образцов СГК изменяется в диапазоне 651,6...719,1 кг/м³, что меньше требований по плотности, предъявляемых к автомобильным бензинам (требования стандартов – 725,0-780,0 кг/м³).

ДНП образцов СГК варьируется в пределах 58,7...104,3 кПа.

Таблица 3 – Характеристики образцов СГК

Шифр образца	Содержание серы	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	мг/кг	кг/м ³	кПа	пункты	
СГК №1	28	719,1	104,3	69,7	66,9
СГК №2	27	653	74,9	75,7	71,5
СГК №3	27	654	93,7	69,8	67,6
СГК №4	30	651,6	97,4	70,6	67,8
СГК №5	17	674	71,4	66,4	63,2
СГК №6	20	685,4	67,2	69	65,7
СГК №7	7	692,5	65,5	67,2	64
СГК №8	0	667	86	67,8	65,1
СГК №9	0	682,4	58,7	66,5	63,4

ОЧИ образцов СГК не отличаются высокими значениями по сравнению с марочными автомобильными бензинами. В среднем данный показатель составляет 69,2 пункта, однако данное значение превышает ОЧИ среднестатистических прямогонных бензинов на 10 пунктов.

Согласно данным таблицы 4, фракционный состав исследуемых образцов СГК имеет значения близкие к фракционному составу прямогонных бензинов. Наиболее тяжелым фракционным составом характеризуется образец СГК №7, наиболее широким фракционным составом – образец СГК №2, наиболее узким – образец СГК №8.

Таблица 4 – Фракционный состав образцов СГК

Шифр образца	Объем, %										
	н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	к.к.
СГК №1	28	36	41	46	51	57	64	73	85	103	140
СГК №2	12	27	28	36	49	63	72	98	105	136	172
СГК №3	25	27	28	36	36	36	60	68	72	92	126
СГК №4	7	7	28	36	36	49	60	69	81	98	145
СГК №5	29	43	46	50	56	61	66	77	85	95	117
СГК №6	31	48	52	56	57	69	83	101	127	168	168
СГК №7	37	42	46	56	64	72	84	98	118	144	185
СГК №8	28	42	43	45	50	55	66	77	87	100	114
СГК №9	29	44	49	51	56	61	73	80	100	112	123

По результатам хроматографического анализа образцов СГК, отраженным в таблице 5, можно отметить, что преобладающей группой углеводородов во всех образцах являются парафиновые углеводороды.

Рассматривая парафиновые углеводороды, стоит отметить, что в преобладающем количестве образцов содержание парафинов нормального строения превалирует над парафинами изостроения (СГК №№1-5 и СГК №8). В образцах СГК №№6, 7, 9 наблюдается инверсия. Наибольшим

содержанием н-парафинов характеризуется образец СГК №3, наименьшим – образец СГК №7. Наибольшим содержанием изопарафинов характеризуется образец СГК №7, наименьшим – образец СГК №2.

Таблица 5 – Углеводородный состав образцов СГК

Шифр образца	Содержание, % об.					
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды	бензол
СГК №1	46,15	37,60	15,44	0,26	0,58	0,11
СГК №2	35,92	32,29	20,08	3,95	7,74	0,08
СГК №3	47,70	38,42	10,61	3,07	0,17	0,12
СГК №4	45,07	38,04	14,53	1,86	0,57	0,11
СГК №5	40,64	38,25	19,35	1,14	0,62	0,14
СГК №6	35,15	43,00	19,06	1,24	1,51	0,10
СГК №7	33,40	44,40	17,26	1,68	3,26	0,00
СГК №8	43,83	38,43	16,73	0,61	0,40	0,13
СГК №9	34,46	43,63	20,37	0,98	0,57	0,14

Наибольшим содержанием нафтенных характеризуется образец СГК №9, наименьшим – образец СГК №3. Содержание олефиновых углеводородов в образцах СГК находится в диапазоне 0,26-3,95 % об., что полностью соответствует требованиям стандартов, согласно которым объемная доля олефиновых углеводородов в автомобильных бензинах не должна превышать 18 % об. Наибольшим содержанием олефинов характеризуется образец СГК №2, наименьшим – образец СГК №1.

Содержание ароматических углеводородов в исследуемых образцах СГК находится в пределах 0,17...7,74 % об., что полностью соответствует предъявляемым требованиям. Наибольшим содержанием ароматических углеводородов характеризуется образец СГК №2, наименьшим – образец СГК №3

Содержание бензола в образцах СГК полностью удовлетворяет требованиям стандартов, объемная доля данного вещества в образцах не превышает 0,15 % об. Наибольшим содержанием бензола характеризуется образцы СГК №№5,9, наименьшим – образец СГК №7.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что СГК пригодны для применения в качестве сырья для каталитической переработки с целью получения компонентов автомобильных бензинов, ввиду большого запаса по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов, в частности бензола.

Была осуществлена переработка образцов СГК различного состава на цеолитном катализаторе. Переработка в условиях варьирования состава сырья осуществлялась при наборе технологических параметров, принятых в качестве стандартных (условия проведения эксперимента 2, таблица 2). Для проведения исследования были выбраны образцы СГК №№1, 4-9, как наиболее отличающиеся по составу и свойствам. Для полученных продуктов, были определены характеристики и состав. Результаты представлены в таблицах 6-7.

Анализируя данные, представленные в таблице 6, можно отметить, что ОЧИ продукта переработки СГК в среднем составляет 84,8 пункта, что соответствует требуемым значениям ОЧИ бензина марки АИ-80.

Значение плотности и ДНП полученных продуктов не удовлетворяют требованиям стандартов, что говорит о невозможности применения продуктов переработки СГК на цеолите в качестве готового моторного топлива, однако полученные продукты могут быть использованы в качестве основного смесового компонента автомобильного бензина.

Таблица 6 – Характеристики продуктов переработки СГК на цеолите (варьирования состава сырья)

Шифр образца	Плотность	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	кг/м ³	кПа	пункты	
ПП №1-2	708,0	130,1	85,2	80,3
ПП №4-2	690,4	123,6	82,5	77,3
ПП №5-2	681,8	153,6	88,4	84,1
ПП №6-2	690,6	168,5	86,1	81,3
ПП №7-2	713,5	117,2	85,1	79,9
ПП №8-2	695,1	126,7	83,9	79,2
ПП №9-2	703,2	127,3	82,6	77,8

Сравнивая характеристики продуктов переработки СГК на цеолите (таблица 6) с характеристиками сырьевых образцов СГК (таблица 3) можно отметить следующее:

1. Увеличение ОЧИ продуктов переработки относительно сырья в среднем на 16,6 пунктов;
2. Рост ДНП продуктов переработки СГК в среднем на 56,7 кПа;
3. Незначительное повышение плотности продуктов переработки СГК в среднем на 15,8 кг/м³.

Анализируя групповой состав сырья и полученных продуктов, стоит отметить уменьшение объемной доли н-парафинов в продуктах переработки СГК на цеолите (в среднем на 10,81 % об.) и незначительное увеличение доли изопарафинов (в среднем на 4,40 % об.).

По сравнению с исходным сырьем в соответствующих продуктах переработки СГК содержание нафтенов в среднем снизилось более чем в 2 раза, а содержание олефинов в среднем увеличилось более чем в 3 раза.

Наибольшее увеличение объемной доли в продуктах переработки СГК по сравнению с сырьем наблюдается у ароматических углеводородов – содержание выросло более чем в 13 раз.

Таблица 7 – Углеводородный состав продуктов переработки СГК на цеолите (варьирования состава сырья)

Шифр образца	Содержание, % об.					
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды	бензол
ПП №1-2	27,53	41,34	11,69	6,14	13,29	1,25
ПП №4-2	33,25	43,94	7,74	4,81	10,26	0,07
ПП №5-2	29,56	48,12	6,89	3,24	12,18	1,14
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88	1,05
ПП №7-2	26,45	45,34	6,94	2,19	19,08	1,42
ПП №8-2	28,07	43,96	8,79	2,86	16,32	1,06
ПП №9-2	27,39	45,41	9,78	2,72	14,69	0,93

Вместе с тем, можно видеть, что все полученные продукты переработки СГК на цеолите по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов соответствуют требованиям стандартов.

Объемная доля бензола в полученных продуктах по сравнению с содержанием его в сырьевых СГК в среднем увеличилась в 10 раз.

Анализируя влияния состава сырьевых СГК на состав и характеристики продуктов переработки на цеолите можно заключить следующее:

- Чем больше ароматических углеводородов присутствует в сырье, тем больше ароматических углеводородов будет присутствовать и в продуктах переработки на цеолите;
- Увеличение содержания парафинов нормального строения в сырье приводит к росту содержания олефиновых и нафтеновых углеводородов в получаемых продуктах переработки на цеолите.

Также была осуществлена переработка образца СГК №6 в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура, давление, объемная скорость подачи сырья). Варьирование технологических параметров осуществлялось согласно таблице 2.

Варьирование технологических параметров осуществлялось с использованием в качестве сырья образца СГК №6, поскольку продукт переработки данного образца СГК (ПП №6-2) из всех полученных продуктов характеризуется средним содержанием ароматических углеводородов и наибольшим значением ДНП.

Были определены характеристики и состав продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе, полученных в условиях варьирования технологических параметров процесса. Полученные результаты представлены в таблицах 8-9.

Таблица 8 – Характеристики ПП №6
(варьирования технологических параметров)

Шифр образца		ПП №6-1	ПП №6-2	ПП №6-3	ПП №6-4	ПП №6-5	ПП №6-6	ПП №6-7	ПП №6-8
Плотность при 15 °С	кг/м ³	678,9	690,6	714,6	739,6	713,3	713,6	696,2	700,5
ДНП	кПа	145,7	168,5	157,6	115,5	97,7	101,5	132,8	98,0
ОЧИ	пункты	81,3	86,1	87,2	88,0	86,3	83,6	84,8	83,0
ОЧМ		77,1	81,3	81,8	82,1	81,2	78,6	80,2	78,3

Из данных, представленных в таблице 8, видно, что повышение температуры процесса переработки на цеолите с 350 до 425 °С приводит к увеличению ОЧИ получаемых продуктов на 6,7 пункта, ОЧМ на 5,0 пункта, плотности на 60,7 кг/м³. ДНП получаемых продуктов имеет экстремум (максимум) при температуре процесса 375 °С.

Как можно видеть из результатов, представленных в таблице 9, при увеличении температуры процесса переработки на цеолите наблюдается снижение содержания в полученных продуктах н-парафинов (на 8,40 % мас.) и изопарафинов (на 11,59 % мас.); в отличие от ароматических углеводородов, чье содержание в получаемых продуктах увеличивается с ростом температуры процесса (на 21,48 % мас.).

Содержание олефинов с увеличением температуры увеличивается, но имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 375 °С. Содержание нафтенов с увеличением температуры снижается и имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 400 °С.

Таблица 9 – Углеводородный состав
ПП №6 (варьирования
технологических параметров)

Шифр образца	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды	бензол
	% об.					
ПП №6-1	32,91	47,66	9,46	2,35	7,62	0,38
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88	1,05
ПП №6-3	29,08	40,17	6,62	2,48	21,64	1,82
ПП №6-4	24,31	36,07	7,75	2,75	29,10	2,63
ПП №6-5	23,92	45,99	8,39	2,95	18,72	1,30
ПП №6-6	26,02	44,20	8,73	2,51	18,52	1,31
ПП №6-7	28,21	45,69	8,74	3,97	13,40	0,87
ПП №6-8	25,78	47,63	10,27	5,51	10,80	0,65

Содержание олефинов с увеличением температуры увеличивается, но имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 375 °С. Содержание нафтенов с увеличением температуры снижается и имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 400 °С. Таким образом, можно заключить, что оптимальными технологическими параметрами переработки СГК на цеолитном катализаторе являются следующие: температура 375 °С; давление 2,5 атм. и объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹.

Данные технологические параметры являются оптимальными, т.к. позволяют получать продукт, наиболее пригодный для использования в качестве смесового компонента автомобильных бензинов.

Изменение технологических параметров приводит к получению продукта, менее пригодного для использования в смешении бензинов, так:

1. Повышение температуры процесса более чем до 375 °С, приведет к увеличению содержания в получаемых продуктах ароматических углеводородов, содержание которых строго регламентируется. Однако при уменьшении температуры ниже 375 °С значительно снижается ОЧИ продукта (до 81,3 пунктов).

2. Повышение давления процесса приводит к росту содержания бензола в продуктах. При давлении 2,5 атм. содержание бензола минимально (1,05 % об.).

3. Повышение объемной скорости подачи сырья приводит к значительному снижению ОЧИ продукта (на 3,1 пункта). ОЧИ имеет максимальное значение при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Кроме того была осуществлена переработка образца СГК №6 в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора. Варьирование размера частиц цеолитного катализатора осуществлялось согласно главе 2, при технологических параметрах процесса, определенных ранее как оптимальные (условия проведения эксперимента 2, (таблица 2).

Характеристики и состав продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора представлены в таблицах 10-11.

Из результатов, представленных в таблице 10, следует, что использование любой фракции катализатора позволяет повысить октановое число получаемых продуктов относительно сырья более чем на 15 пунктов. Из данных видно, что наблюдается экстремум (максимум) ОЧИ (86,1 пункта) при размере частиц цеолита 0,50-1,00 мм. Также стоит отметить, что с

увеличением размера частиц цеолитного катализатора снижается значение ДНП (на 37,2 кПа) с одновременным увеличением плотности (на 19,6 кг/м³).

Таблица 10 – Характеристики ПП №6-2
(варьирование размера частиц
цеолитного катализатора)

Фракция катализатора	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
мм	кг/м ³	кПа	пункты	
0,25-0,50	674,4	188,6	85,9	81,6
0,50-1,00	690,6	168,5	86,1	81,3
1,00-1,60	694,0	151,4	84,4	79,9

Таблица 11 – Углеводородный состав
ПП №6-2 (варьирование размера частиц
цеолитного катализатора)

Фракция катализатора, мм	Содержание, % об.					
	н-парафины	изопарафины	нафты	олефины	ароматические углеводороды	бензол
0,25-0,50	33,99	45,57	6,13	1,73	12,61	0,97
0,50-1,00	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88	1,05
1,00-1,60	30,93	43,81	8,47	2,67	14,14	0,92

Из данных, представленных в таблице 11, можно видеть, что экстремум (максимум) содержания парафинов нормального и изостроения наблюдается при размере частиц катализатора 0,50-1,00 мм. Также с увеличением размера частиц катализатора наблюдается увеличение содержания нафтеновых (на 2,34 % об.), олефиновых (на 0,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 1,53 % об.). Содержание бензола изменяется в диапазоне 0,92-1,05 % об., и практически не зависит от используемой фракции катализатора.

Таким образом, анализируя полученные данные по составу и свойствам продуктов ПП №6-2, полученных в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора можно заключить, что оптимальной фракцией катализатора является 0,50-1,00 мм, поскольку полученный продукт характеризуется наибольшими октановыми числами и имеет состав, оптимальный для вовлечения в смешение бензинов.

С использованием программного продукта «Compounding», были разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98. В качестве дополнительных смесевых компонентов были использованы толуол и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Выбор данных компонентов обусловлен их высокими октановыми числами, доступностью и относительной дешевизной.

Характеристики дополнительных смесевых компонентов представлены в таблице 12. Разработанные рецептуры смешения бензинов представлены в таблице 13.

Из данных, представленных в таблице 13, видно, что для производства автомобильного бензина марки АИ-92 применялись только три из четырех используемых смесевых компонентов. Применение МТБЭ для производства данной марки бензина не требуется. Основным компонентом является СГК №6 (доля в рецептуре 40 % мас.). Содержание толуола минимально относительно других марок и составляет 33 % мас.

При рассмотрении рецептуры смешения автомобильного бензина марки АИ-95, можно видеть снижение доли СГК №6 в общем смесевом

объеме (до 30 % мас). В сравнении с рецептурой бензина АИ-92 содержание СГК №6 снизилось на 10 % мас., одновременно с этим на 6 % мас. повысилось содержание ПП №6-2. Также для получения данной марки бензина необходимо незначительное вовлечение высокооктанового компонента МТБЭ в количестве 2 % мас., а также большего количества толуола. Это связано с более высокими требованиями по октановому числу, предъявляемыми к данной марке автомобильного бензина.

Для рецептуры автомобильного бензина марки АИ-98 требуется увеличение доли вовлекаемого МТБЭ в 4,5 раза, при этом содержание толуола снизится всего на 1 % мас. Также можно отметить существенное снижение доли СГК №6 относительно рецептуры смешения бензина марки АИ-92 на 17 % мас., а относительно бензина марки АИ-95 на 7,5 % мас.

Таблица 12 – Характеристики дополнительных смесевых компонентов

Характеристика	Толуол	МТБЭ
ОЧИ, пункты	120,0	124,4
ОЧМ, пункты	103,3	109,5
ДНП, кПа	7,6	40,3
Плотность при 15 °С, кг/м ³	867,3	735,0
Содержание веществ, % об.		
бензол	0,47	0,00
ароматические углеводороды	97,26	0,01
олефины	0,58	0,44

Таблица 13 – Рецептуры смешения бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98

Содержание, % мас.	Марка		
	АИ-92	АИ-95	АИ-98
ПП №6-2	27	33	34
СГК №6	40	30	23
Толуол	33	35	34
МТБЭ	0	2	9

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением марки автомобильного бензина доля, вовлекаемого ПП №6-2 и МТБЭ увеличивается, а доля СГК №6 снижается;
2. Доля вовлекаемого толуола в рецептуры смешения автомобильных бензинов почти не изменяется и находится в диапазоне 33-35 % мас.

Ограниченное вовлечение в рецептуры смешения бензинов ПП №6-2 обусловлено его высоким значением ДНП, которое составляет 168,5 кПа.

Свойства бензинов, полученных по разработанным рецептурам смешения, представлены в таблице 14.

Как можно видеть из данных, представленных в таблице 14, автомобильные бензины, полученные по разработанным рецептурам, соответствуют всем требованиям современных стандартов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в качестве смесового компонента автомобильных бензинов.

Таблица 14 – Свойства автомобильных бензинов, полученных по разработанным рецептурам смешения

Марка	АИ-92	АИ-95	АИ-98	Норма
				АИ-92/95/98
ОЧИ, пункты	92,3	95,3	98,5	92,0/95,0/98,0
ОЧМ, пункты	86,4	89,0	91,4	83,0/85,0/88,0
ДНП, кПа	74,9	79,2	78,9	35,0-80,0*
				35,0-100,0**
Плотность при 15 °С, кг/м ³	746,9	751,8	753,5	725,0-780,0
Содержание веществ, % об.				
бензол	0,48	0,55	0,55	1,00
ароматические углеводороды	31,71	34,30	33,65	35,00
олефины	1,34	1,38	1,33	18,00

* в летний период

** в зимний и межсезонный период

В четвертой главе приведен список теоретически возможных реакций и результат термодинамического анализа данных реакций. Разработана формализованная схема превращения углеводородов СГК на цеолитном катализаторе. Программно реализована кинетическая модель, и произведен подбор кинетических параметров реакций. Результаты проверки разработанной модели на адекватность.

Основываясь на анализе состава сырья и продуктов переработки СГК на цеолите, а также теоретических знаниях о механизме протекающих превращений на высококремнистых цеолитах типа ZSM-5, был сформирован перечень теоретически возможных реакций, протекающих в процессе переработки СГК на цеолите. Полный перечень составил 905 реакций.

В рамках работы был проведен термодинамический анализ теоретически возможных реакций неэмпирическим методом в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) при температуре 375 °С и давлении 0,25 МПа. Термодинамический анализ показал, что из 905 теоретически возможных реакций возможно протекание 846 реакций.

При хроматографическом исследовании составов образцов СГК и продуктов его переработки идентифицировано 845 индивидуальных веществ. Результатом формализации является перечень, который включает 29 индивидуальных веществ и 21 псевдокомпонент.

Изучение направлений превращений углеводородов на цеолитных катализаторах и выявленные закономерности влияния состава сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора на состав и характеристики получаемых продуктов позволили предложить формализованную групповую схему превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе, представленную на рисунке 2.

Формализованная групповая схема превращений веществ в процессе переработки СГК на цеолитном катализаторе включает в себя следующие типы реакций:

1. Изомеризация парафиновых углеводородов (44 реакции);

2. Крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов (24 реакции);

3. Перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и н-парафинов (54 реакции);

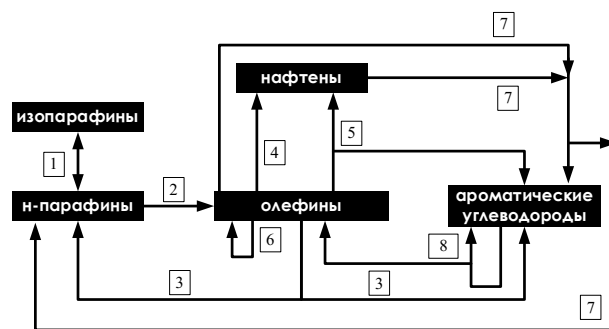


Рисунок 2 – Формализованная групповая схема превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе

4. Перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов (14 реакций);

5. Перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенов через диеновый синтез (15 реакций);

6. Конденсация олефинов (9 реакций);

7. Перераспределение водорода с участием олефинов и нафтен, продуктом которых являются ароматические соединения и н-парафины (18 реакций);

8. Деалкилирование тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения (2 реакции).

С целью выполнения расчетов концентраций продуктов переработки СГК на цеолите была разработана программа на языке Python (версия 3.7).

Подбор кинетических параметров для расчета массового состава продукта переработки СГК на цеолите был выполнен с помощью эволюционного алгоритма, реализованного в отдельном модуле на языке программирования Python.

С помощью эволюционного алгоритма решена обратная кинетическая задача по подбору значений констант скоростей химических реакций, которые входят в качестве коэффициентов в систему дифференциальных уравнений, описывающих скорости реакций.

Проверка разработанной модели на адекватность проводилась путем определения средневзвешенной погрешности. Групповые составы продуктов переработки исследуемых образцов СГК, полученные в результате хроматографического анализа и расчетом с использованием кинетической модели представлены таблице 15. Результаты расчета средневзвешенной погрешности расчета составов продуктов переработки СГК на цеолите представлены в таблице 16.

**Таблица 15 – Групповой состав продуктов переработки СГК на цеолите
полученный расчетным и экспериментальным путем.**

Продукт переработки СГК на цеолите	Вид определения	Единица измерения	и-парафины	н-парафины	олефины	ароматические углеводороды	нафтенy
ПП №7-2	расчет	% мас.	41,52	24,50	2,28	22,59	9,11
	эксперимент		40,00	24,10	2,20	24,14	9,55
ПП №4-2	расчет		42,37	26,20	2,20	21,24	7,99
	эксперимент		42,00	30,55	4,98	13,29	9,18
ПП №5-2	расчет		42,91	26,15	1,79	21,15	8,02
	эксперимент		45,55	26,89	3,56	15,97	2,02
ПП №6-2	расчет		43,76	24,37	2,17	21,15	8,55
	эксперимент		43,23	28,20	2,24	18,03	8,29
ПП №9-2	расчет		44,04	24,24	2,14	20,76	8,83
	эксперимент		42,44	25,06	2,93	18,70	10,86

Проверка модели на адекватность показала, что разработанная программная реализация кинетической модели может быть с удовлетворительной точностью (общая средневзвешенная погрешность не превышает 9,33 % мас.) использоваться для приближенного расчета материального баланса процесса переработки СГК на цеолите при температуре процесса 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Таблица 16 – Средневзвешенная погрешность расчета составов продуктов переработки СГК на цеолите

Продукт переработки СГК на цеолите	Средневзвешенная погрешность, % мас.
ПП №7-2	4,06
ПП №4-2	16,72
ПП №5-2	10,46
ПП №6-2	7,94
ПП №9-2	7,46

Выводы

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Разработана групповая формализованная схема превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе. Групповая формализованная схема включает в себя следующие реакции: изомеризация парафиновых углеводородов; крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов; перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и н-парафинов; перераспределение водорода в олефинах с образованием диолефинов; диеновый синтез с образованием циклоолефинов; перераспределение водорода в циклоолефинах с образованием нафтенy и ароматических углеводородов; алкилирование с образованием нафтенy из олефинов; крекинг нафтенy с образованием олефинов и нафтенy; конденсация олефинов с образованием олефинов с большей длиной цепи; деалкилирование с образованием олефинов и ароматических углеводородов.

2. Выявлены закономерности влияния состава СГК, технологических параметров процесса (температура, давление и объемная скорость подачи сырья) и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Показано, что с увеличением содержания

ароматических углеводородов в составе сырьевого стабильного газового конденсата, растет их содержание в продуктах переработки, а с увеличением содержания н-парафинов – растет содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов. Показано, что увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к повышению ОЧИ продуктов на 6,7 пункта; увеличению содержания олефинов (на 0,40 % об.) и ароматических углеводородов (на 21,48 % об.), в частности бензола. Установлено, что с увеличением давления процесса с 2,5 атм. до 4,5 атм. ОЧИ продукта снижается на 2,5 пункта; содержание нафтен (на 1,69 % об.), олефинов (на 0,29 % об.) и ароматических углеводородов (на 4,64 % об.) растет. Выявлено, что с увеличением объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ наблюдается снижение ОЧИ продукта на 3,1 пункта; повышение содержания изопарафинов (на 1,55 % об.), нафтен (на 3,23 % об.) и олефинов (на 3,29 % об.). Установлено, что использование любой фракции катализатора позволяет повысить ОЧИ получаемых продуктов относительно сырья более чем на 15 пунктов. Показано, что при увеличении размера частиц цеолитного катализатора снижается ДНП (на 37,2 кПа) и увеличивается плотность (на 19,6 кг/м³) получаемых продуктов; содержание нафтеновых (на 2,34 % об.), олефиновых (на 0,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 1,53 % об.) растет.

3. Определены оптимальные технологические параметры переработки СГК на цеолитном катализаторе (температура 375 °С, давление 2,5 атм., объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹), а также оптимальный размер частиц цеолитного катализатора (0,50-1,00 мм). Данные параметры позволяют получать продукт, наиболее пригодный для использования в качестве смесового компонента автомобильных бензинов.

4. Разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98 с использованием в качестве основных смесевых компонентов СГК и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе. Автомобильные бензины, полученные по разработанным рецептурам смешения, полностью соответствуют требованиям стандартов. Доля вовлекаемых в рецептуру смешения бензинов СГК и продуктов его переработки на цеолите составляет в среднем более 60%.

5. Проведен термодинамический анализ, разработана формализованной схемы превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе, на основе которой создана кинетическая математическая модель процесса, включающая в себя 180 реакций, в том числе: 44 реакции изомеризации н-парафинов; 24 реакции крекинга н-парафинов; 54 реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и парафинов; 14 реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтен; 15 реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтен; 9 реакций конденсации олефинов; 18 реакций перераспределения водорода в олефинах

и нафтенах с образованием ароматических соединений; 2 реакции деалкилирования тяжелых ароматических соединений.

6. Разработан программный продукт для расчета состава продуктов переработки СГК на цеолите, в основе которого лежит кинетическая модель. С использованием генетического алгоритма подобраны кинетические параметры модели, которые позволяют выполнять расчет состава продуктов переработки СГК при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ с удовлетворительной точностью.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Kirgina M.V., Belinskaya N.S., **Altynov A.A.**, Bogdanov I.A., Temirbolat A.M. Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst (Article number 103605) // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020 – Vol. 84. – p. 1-8. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103605.

2. Belinskaya N.S., **Altynov A.A.**, Bogdanov I.A., Popok E.V., Kirgina M.V., Simakov D. Production of Gasoline Using Stable Gas Condensate and Zeoforming Process Products as Blending Components // Energy and Fuels. – 2019 – Vol. 33 – №. 5. – p. 4202-4210.

3. **Altynov A.A.**, Bogdanov I.A., Korotkova E.I., Kirgina M.V. Development of Gasoline Blending Recipes Based on the Product Obtained by Processing of Stable Gas Condensate on Zeolite Catalyst [Electronic resorces] // Petroleum and Coal. – 2021 – Vol. 63 – №. 1. – p. 91-95.

4. Bogdanov I.A., **Altynov A.A.**, Kirgina M.V., Mardanov K.E. Directions of transformation of the stable gas condensate hydrocarbons on a zeolite catalyst under zeoforming conditions [Electronic resorces] // Petroleum and Coal. – 2020 – Vol. 62 – №. 3. – p. 792-798.

5. **Алтынов А.А.**, Лукьянов Д.М., Богданов И.А., Киргина М.В. Разработка формализованной схемы химических превращений углеводородов C5-C7 на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 // Вестник технологического университета. – 2021 – Т. 24 – №. 8. – С. 18-24.

6. Богданов И.А., **Алтынов А.А.**, Марданов К.Э., Киргина М.В. Направления превращений углеводородов стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе в условиях проведения цеоформинга // Ползуновский вестник. – 2020 – №. 3. – С. 60-65. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.03.011.

7. **Алтынов А.А.**, Богданов И.А., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава сырья и технологических параметров на характеристики продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019 – №. 11. – С. 9-14.

8. **Алтынов А.А.**, Богданов И.А., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2019 – №. 2. – С. 217-242.

9. **Алтынов А.А.,** Богданов И.А., Киргина М.В. Производство компонентов автомобильного бензина цеоформингом стабильного газового конденсата: влияние размера частиц цеолитного катализатора на характеристики продуктов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р.З. Магарила: материалы, Тюмень, 25-27 Ноября 2021. – Тюмень: ТИУ, 2021 – Т. 1. Химия и химические технологии. Биотехнология и продовольственная безопасность. Энергетика, электротехника и приборостроение – С. 23-25.

10. **Алтынов А.А.,** Богданов И.А., Киргина М.В. Исследование влияния давления и расхода сырья на характеристики продуктов цеоформинга газового конденсата стабильного // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Томск, 6-10 Апреля 2020. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020 – Т. 2 – С. 260-261.

11. Темирболат А.М., **Алтынов А.А.** Выбор оптимальных параметров переработки стабильного газового конденсата в компоненты автомобильных бензинов на цеолите // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. – Томск: ТПУ, 2020 – С. 412-413.

12. **Алтынов А.А.,** Киргина М.В. Малотоннажное производство бензинов на цеолитах в условиях, отдаленных нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений // Нефть и газ: технологии и инновации: материалы Национальной научно-практической конференции. В 3 томах, Тюмень, 19-20 Ноября 2020. – Тюмень: ТИУ, 2020 – Т. 2 – с. 114-116.

13. **Altynov A.A.,** Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Kinetic modeling of light hydrocarbon zeoforming process // Mendeleev-2021: Book of Abstractd of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, St. Petersburg, September 6-10, 2021. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2021 – p. 129.

14. **Алтынов А.А.** Направления превращения легких парафинов на цеолитном катализаторе: формализованная схема превращения // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 20-22 Апреля 2021. – Нижний Новгород: ННГУ, 2021 – С. 235.

Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н. Киргиной М.В., за ценные советы при подготовке работы, а также своему научному коллективу и лично Богданову И.А. и Лукьянову Д.М. за помощь в выполнении исследований.