



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Артемьева Жанна Николаевна

**РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И
ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ТОПЛИВА
МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.12. Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный руководитель:

Дьячкова Светлана Георгиевна

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, заведующая кафедрой Химической технологии

Официальные оппоненты:

Сагаченко Татьяна Анатольевна

доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, ведущий научный сотрудник

Самойлов Наум Александрович

доктор технических наук, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт нефти и газа «ПЕ-ТОН», г. Уфа, ведущий научный сотрудник Патентного бюро Департамента технологии и науки

Защита состоится «12» октября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 ауд.

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

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.23
кандидат технических наук, научный сотрудник
отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов

Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Топливо маловязкое судовое (ТМС) – один из многотоннажных продуктов, потребность в поставках которого как для отечественного рынка, так и для экспорта в последние годы увеличивается. В качестве компонентов ТМС в настоящее время используются дистиллятные фракции прямой и вторичной переработки нефти, востребованные также при производстве других, более высокомаржинальных, чем ТМС нефтепродуктов. Удовлетворение растущей потребности в ТМС на фоне повышения глубины переработки нефти и снижения себестоимости продукции ставит перед исследователями задачу расширения сырьевой базы ТМС и разработки новых рецептур с заменой ценных компонентов на доступное нефтяное сырье, в том числе на тяжелые дистилляты и побочные продукты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Вместе с тем, получение ТМС, отвечающего нормативным требованиям по содержанию серы, стабильности и температурным характеристикам при вовлечении в топливо компонентов, имеющих в своем составе повышенное содержание сернистых соединений, непредельных и полиароматических углеводородов, является в настоящее время сложной, малоизученной научно-практической задачей. Традиционно данная проблема решается за счет вовлечения топлива в капиталоемкие процессы депарафинизации и гидрогенизации либо применением антиокислительных и депрессорно-диспергирующих присадок. Однако, сведения об обоснованности выбора компонентов и присадок, о механизмах действия присадок в топливе очень ограничены, носят эмпирический характер и не опираются на теоретические исследования, объясняющие механизм взаимодействия углеводородов в топливно-дисперсной системе. А методы математического моделирования, учитывающие физико-химическое взаимодействие и эксплуатационные характеристики компонентов в процессе создания и оптимизации рецептур топливных систем практически не применяются.

Цель и основные задачи работы. Цель настоящей работы заключалась в расширении сырьевой базы и оптимизации состава топлива маловязкого судового на основе тяжелых и средних дистиллятов и побочных продуктов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Комплексное исследование углеводородного состава и физико-химических свойств низкомаржинальных тяжелых и средних дистиллятов и побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии.
2. Оптимизация состава ТМС из основных и побочных продуктов с учетом объемов производства и фактических значений критичных показателей и углеводородного состава каждого компонента с применением метода математического моделирования.
3. Изучение влияния широкого ряда антиокислительных (АОП) и депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП) отечественного и зарубежного производства на характеристики ТМС, причин, влияющих на приемистость топливно-дисперсных систем к ДДП и приводящих к повышению стабильности топлив с участием АОП, природы взаимодействия между углеводородами топлива и присадками.
4. Поиск оптимального способа десульфуризации ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов.

5. Поиск эффективных методов получения новых компонентов ТМС на основе побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. На основе комплексного анализа экспериментальных данных и применения метода математического моделирования предложен новый подход к оптимизации рецептуры топлива маловязкого судового, базирующийся на установленных закономерностях смешения средних и тяжелых дистиллятов нефтепереработки, формирующих топливные композиции, более чем на 95% состоящие из ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в соотношении $\sim 1:2$, и позволяющий значительно расширить сырьевую базу топлива.

2. Установлена природа физико-химических взаимодействий топливной системы с присадками, доказаны: радикальный механизм действия антиокислительных присадок (методом ЭПР); наличие дисперсионных межмолекулярных взаимодействий между углеводородами топлива и депрессорами, детектируемых как bathochromный сдвиг хромофора молекулы присадки в УФ-спектре компаунда; увеличение приемистости топлива маловязкого судового к депрессорным присадкам с ростом содержания в нем предельных углеводородов и отношения дисперсной фазы к дисперсионной среде.

3. Установлено, что окислительная десульфуризация (системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$) топлива маловязкого судового по сравнению с гидроочисткой способствует улучшению эксплуатационных свойств топлива: сохранению его температурных характеристик ($T_{\text{всп}}=99\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{НК}}=236\text{ }^\circ\text{C}$) и смазывающей способности (неполное удаление серы – до 0.1 мас.%), повышению окислительной стабильности.

4. Установлено, что побочный продукт окислительной десульфуризации ТМС является перспективным ингибитором кислотной коррозии, проявляя в среде ДМФА антикоррозионную активность по отношению к углеродистой стали марки СтЗсп (степень защиты 75.5 %).

Практическая ценность работы:

1. Разработана математическая модель, позволяющая рассчитать рецептуры ТМС, соответствующего нормативным требованиям, из любого набора компонентов с известным содержанием парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов без определения всех показателей качества по каждому компоненту (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2022615371).

2. Доказана возможность расширения сырьевой базы ТМС за счет вовлечения тяжелых дистиллятов, ранее используемых в производстве малоценных остаточных продуктов; разработана и запатентована новая рецептура ТМС, включающая утяжеленные фракции первичной и вторичной переработки нефти: 10-12% утяжеленной дизельной фракции, 47-60% прямогонной среднедистиллятной фракции, 2-10% тяжелой дизельной фракции, 35% вакуумного дистиллята, 10% кубового остатка блоков гидрирования, 4-10% легкого газойля каталитического крекинга (патент РФ № 2723633, акт внедрения).

3. Предложен и запатентован новый состав ТМС, включающий до 0.1% побочного продукта нефтехимии – низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), применение которого позволит вовлечь в топливо до 75% утяжеленных фракций нефти ($T_{\text{КК}}=370-410\text{ }^\circ\text{C}$), достигнуть нормируемых низкотемпературных характеристик

ТМС без применения ДДП и получить экономический эффект ~50 тыс. руб. на 1 тыс. тонн ТМС (патент РФ № 2734259).

4. Доказана возможность использования побочных продуктов нефтепереработки: легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК) и ловушечного нефтепродукта (ЛН) – для получения компонентов ТМС путем гидроочистки ЛГЗК (ЛГЗК_{г/о}) и фракционирования обезвоженного ЛН с выделением среднестиллятной фракции (СДФЛ). Экономический эффект от вовлечения в ТМС 10% ЛГЗК_{г/о} и 5% СДФЛ, рассчитанный с применением программного обеспечения Aspen PIMS, составляет ~1 млн. руб. и ~10 тыс. руб. на 1 тыс. тонн топлива, соответственно.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» § 47 «Химия и технология переработки углеводородного сырья», программой повышения операционной эффективности и планом работ Испытательного центра – Управления контроля качества (ИЦ-УКК) АО «АНХК», при поддержке гранда (приказ № 64 2016 г.) и стипендии (приказ ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» № 737-П от 28.10.2019) BP Exploration Operating Company Limited (Великобритания).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс фундаментально-прикладных и технологических способов и решений по расширению сырьевой базы и оптимизации состава топлива маловязкого судового на основе тяжелых и средних дистиллятов и побочных продуктов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.
2. Представления о физико-химических взаимодействиях антиокислительных и депрессорно-диспергирующих присадок в топливно-дисперсной системе.
3. Закономерности превращений углеводородов топлива маловязкого судового в процессе окислительной десульфуризации, как более эффективной технологии получения малосернистого топлива по сравнению с гидроочисткой, поставляющей в качестве побочных продуктов органические соединения окисленной серы – перспективные ингибиторы коррозии.

Методология и методы исследования. Для реализации поставленной цели и решения задач использовался современный аналитический инструментарий ИЦ-УКК АО «АНХК», кафедры химической технологии Иркутского национального исследовательского технического университета и Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Используются современные программные продукты (Aspen PIMS program) и физико-химические методы исследования: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная жидкостная хроматография, гель-проникающая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия, потенциометрическое титрование, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, ЭПР-спектроскопия. Методология исследований базируется на поиске перспективных компонентов ТМС на базе тяжелых дистиллятов производства АО «АНХК» и побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, изучении их влияния на физико-химические и эксплуатационные свойства ТМС, оптимизации его состава и расширении на основании полученных данных сырьевой базы ТМС.

Степень достоверности результатов подтверждена систематическим характером исследований, большим количеством экспериментов, воспроизводимостью и согласованностью их результатов, полученных с применением стандартных ме-

тодов испытаний, метрологически обеспеченного аналитического оборудования и современного программного обеспечения.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конференциях и конкурсах: Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов», Иркутск (2017, 2019, 2020, 2021, 2022); XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», Москва (2018); Всероссийской научно-практической конференции при поддержке РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса», Москва (2018); Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2019, 2020); XXVI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (2022); конкурсах на получение стипендии компании BP Exploration Operating Company Limited (Великобритания) в 2019 – 2020 гг. (победитель).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, включая 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и WOS, 2 патента на изобретение, 1 программа для ЭВМ и материалы 8 научно-технических конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений, библиографического списка из 245 наименований и Приложения, изложена на 189 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 48 таблиц.

Степень разработанности. Большой вклад в изучение особенностей производства, компонентного состава, влияния присадок на судовые топлива внесли исследования ВНИИ НП (Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, М.А. Ершов и др.), Санкт-Петербургского горного университета (Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Р.Р. Коноплин, О.А. Дубовиков и др.), Уфимского государственного нефтяного технического университета (А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин и др.), СПбГТИ (ТУ) (А.А. Гайле, В.Н. Клементьев и др.), Калининградского государственного технического университета (Н.Я. Синявский, И.П. Корнева и др.), Средневолжского НИИ по нефтепереработке (В.А. Тыщенко, И.Н. Канкаева, С.В. Котов и др.). Производителями судовых топлив являются такие крупнейшие компании, как ExxonMobile, Shell, Газпром, Лукойл, которые разрабатывают способы получения топлив с содержанием серы до 0.5% в связи с ужесточающимися экологическими требованиями.

Тем не менее, поиск новых компонентов с целью расширения сырьевой базы ТМС и получение топлива, отвечающего современным экологическим и эксплуатационным требованиям, не теряет своей актуальности, а возможность вовлечения в производство этих топлив побочных и малоценных продуктов ставит обозначенную цель в ряд первостепенных проблем нефтепереработки.

Содержание работы. Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследований для ее достижения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Современные тенденции в производстве судовых топлив. Проблемы и методы их решения (Обзор литературы). На основе обзора литературных и патентных источников освещены современные проблемы производства судового топлива, рассмотрено изменение нормативных и законодательных требований к его качеству и необходимость в связи с этим использования присадок (ДДП и АОП), информация по теоретической обоснованности применения которых в настоящее время крайне ограничена. Анализ литературных данных показал, что рост потребности в ТМС и одновременное ужесточение требований к его качеству, наряду с необходимостью повышения глубины переработки нефти на НПЗ делает актуальным расширение сырьевой базы ТМС за счет низкомаржинальных компонентов.

Глава 2. Объект и методы исследования. Объектом исследования является технология производства ТМС на основе использования утяжеленных продуктов первичной и вторичной переработки нефти (прямогонной среднестиллятной фракции (ПСДФ); легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК); среднестиллятной фракции гидроочистки смеси дизельных фракций с бензином замедленного коксования (ГСДФ); кубового остатка атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования (КО); среднестиллятной фракции атмосферной перегонки ловушечного продукта (СДФЛ); дизельной фракции (ДФЗК) и легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК); тяжелой дизельной фракции с атмосферной колонны (ТДФ) и утяжеленной дизельной фракций с вакуумной колонны (УДФ) установок первичной переработки нефти; вакуумных дистиллятов различного фракционного состава (ВД), продуктов их десульфуризации; побочных продуктов нефтехимии (низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ)) и нефтепереработки (ловушечный нефтепродукт (ЛН)). Приведены физико-химические и эксплуатационные характеристики компонентов ТМС.

Для оценки показателей качества компонентов и топливных композиций использовались современные физико-химические методы исследования и стандартизированные методики: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Agilent 5100 ICP-OES); высокоэффективная жидкостная хроматография (хроматограф ProStar), гель-проникающая хроматография (хроматограф Agilent 1200); хромато-масс-спектрометрия (спектрометр SHIMADZU GCMS-QP2010 SE); спектрофотометрия (спектрофотометр UNICO 1201; Specord 210 Plus); ИК-спектроскопия (ИК-Фурье-спектрометр IRAffinity-1S); потенциометрическое титрование (автоматические титраторы T50, DL32); рентгенофлуоресцентная спектрометрия (анализатор Lab-X3500); ЭПР-спектроскопия (спектрометр Brüker ELEXSYS E580).

Процесс гидроочистки топлива и его компонентов в лабораторных условиях проводился на двухреакторной установке компании Vinci Technologies (Франция).

Моделирование рецептур топлив и оценку экономического эффекта выполняли с использованием программного обеспечения Aspen PIMS (Process Industry Modeling System) – экономико-технологической системы моделирования нефтепереработки.

Глава 3. Расширение сырьевой базы и оптимизация состава топлива маловязкого судового. Обсуждение собственных результатов.

3.1. Новые рецептуры топлива маловязкого судового на базе нефтепродуктов производства АО «АНХК». Топливо маловязкое судовое (ТМС) – один из многотоннажных продуктов АО «АНХК», для приготовления которого ранее использовались прямогонные среднестиллятные фракции (ПСДФ), легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), гидроочищенные среднестиллятные фракции (ГСДФ), кубовый остаток атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата (КО) и дизельная фракция замедленного коксования (ДФЗК). Вместе с тем, данные компоненты могут быть использованы для получения более ценной, чем ТМС продукции. С целью расширения сырьевой базы ТМС осуществлен поиск новых компонентов среди нефтепродуктов производства АО «АНХК». Установлено, что групповой химический состав, физико-химические и эксплуатационные свойства тяжелых дистиллятов, таких как утяжеленные дизельные фракции установок АВТ-6 и ГК-3 (УДФ), легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК), тяжелая дизельная фракция (ТДФ) установки ГК-3 и вакуумный дистиллят (ВД), близки к области нормируемых показателей ТМС и могут легко корректироваться добавками либо оптимизацией рецептуры. Следовательно, вышеперечисленные продукты, которые до настоящих исследований направлялись, в основном, на производство остаточных топлив, являются перспективными, доступными и дешевыми компонентами ТМС (табл. 1).

Показано, что при выведении из рецептуры ТМС компонентов ПСДФ уст. ГК-3, ГСДФ и ДФЗК количество парафино-нафтеновых углеводородов в топливе компенсируется за счет вовлечения УДФ и ВД, а также увеличения содержания ПСДФ уст. АВТ-6 и КО (табл. 1). Такая замена компонентов обеспечивает сохранение температурных характеристик, вязкости и воспламеняемости ТМС нового состава, поскольку увеличение содержания в топливе высококипящего компонента КО (табл. 1) приводит к повышению значений вязкости и температур вспышки и застывания топлива. Содержание в топливе низкокипящих ГСДФ и ДФЗК приводило к понижению температуры вспышки ТМС, поэтому их удаление из рецептуры топлива очевидно не только по показателям снижения себестоимости ТМС, но и с точки зрения оптимизации эксплуатационных показателей.

По мере утяжеления фракционного состава вовлекаемых продуктов [ТДФ ($T_{\text{КК}}=373$ °С), УДФ ($T_{\text{КК}}=390$ °С), ЛГЗК ($T_{\text{КК}}=394$ °С)] увеличивается содержание в них тяжелых парафинов, серосодержащих соединений и ароматических углеводородов, растет плотность, вязкость и температура застывания самих компонентов. Снижение содержания ароматических углеводородов при выводе из состава ТМС таких компонентов как ПСДФ с уст. ГК-3, ДФЗК и ГСДФ, компенсируется вовлечением в топливо ТДФ, УДФ и ВД, а также увеличением доли ПСДФ с уст. АВТ-6 (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические показатели и углеводородный состав компонентов, используемых в приготовлении ТМС

Наименование	Плотность при 15 °С, кг/м ³	Массовая доля серы, %	Температура застывания, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	Температура начала кипения, °С	Температура конца кипения, °С	Содержание непредельных углеводородов, %	Содержание ароматических углеводородов, %	Содержание парафиновых углеводородов, %
ТМС (по ТУ 38.101567-2014)	≤893	вид I – ≤0.5 вид II – ≤1.0	≤ -10	≥61	≤11.4	Не норм.	Не норм.	Не норм.	Не норм.	Не норм.
	841	0.0009	-17	60	4.5	161	355	0.4	24.2	75.4
Компоненты для приготовления ТМС, используемые по технологии до 2016 г.	852	0.59	-50	59	1.9	170	317	35.0	30.3	34.7
	851	0.31	-19	82	5.3	201	355	0.9	31.5	67.6
	869	0.49	-3	85	11.4	185	358	1.3	35.0	63.7
	946	1.16	-46	71	2.8	182	339	9.8	76.5	13.7
	833	0.0001	0	146	10.8	270	349	0.7	1.9	97.4
	899	1.03	-4	109	11.0	234	394	23.1	44.9	32.0
	870	0.5	-4	91	11.8	220	373	1.4	34.6	64.0
	861	0.37	-27	85	4.5	218	368	2.2	38.8	59.0
	892	0.67	13	132	26.8	274	390	3.5	39.5	57.0
	903	0.71	11	169	28.7	320	413	3.2	44.4	52.4
Предлагаемые компоненты для приготовления ТМС	Компоненты новых ре-центр									
	892	0.67	13	132	26.8	274	390	3.5	39.5	57.0
	903	0.71	11	169	28.7	320	413	3.2	44.4	52.4

Методом математического моделирования с использованием программы Aspen PIMS найдены приемлемые по составу и качеству композиции ТМС с вовлечением тяжелых дистиллятов первичного и вторичного происхождения (табл. 2). Для оптимизации состава ТМС, соответствующего ТУ 38.101567-2014, в программу PIMS в качестве параметров расчета были введены объемы производства и фактические значения критичных показателей каждого компонента (массовая доля серы, вязкость, плотность). Эксплуатационные характеристики топлив, приготовленных согласно рецептурам № 1-7, хорошо коррелируют с расчетными данными и лежат в области близкой регламентируемой ТУ 38.101567-2014.

Таблица 2 – Компонентный состав (мас.%) и эксплуатационные характеристики рецептур ТМС

Компонент		Новый состав ТМС						
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
ПСДФ уст. АВТ-6		31	8	5	–	60	60	47
КО		26	34	30	19	8	10	–
ЛГКК		13	8	5	6	10	10	4
УДФ уст. ГК-3		5	15	11	–	10	10	–
УДФ уст. АВТ-6		–	–	–	15	–	–	12
ЛГЗК		–	5	9	–	2	–	–
ТДФ		25	25	36	60	10	10	2
ВД		–	5	4	–	–	–	35
Эксплуатационные характеристики	Нормируемое значение	Фактические значения						
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	не более 11.4	9.2	10.3	10.6	11.3	10.5	10.1	11.4
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	не ниже 61	98	111	108	106	93	97	100
Температура застывания*, °С	не выше -10	-2	-2	-2	-1	3	4	5
Плотность при 15 °С, кг/м ³	не более 893	869	872	873	871	880	875	884
Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.47	0.48	0.49	0.49	0.48	0.47	0.49

*температура застывания приводится без добавления в рецептуру ДДП

Предложенный подход к моделированию рецептур ТМС носит общий характер и может быть применим для оптимизации всех видов многокомпонентных топлив на любом нефтеперерабатывающем предприятии. Он позволяет учесть не только качественные характеристики компонентов, но и их объемы, получаемые на действующих производствах и возможность перераспределения их потоков без экономических потерь для компании в целом.

На основании фракционного и



Рисунок 1 – Групповой химический состав ТМС по рецептуре 2016 г., рецептурам № 1-7 и усредненное по новым рецептурам

группового химического состава компонентов (табл. 1) и сформированного из них ТМС (рис. 1), количеств парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, вносимых с учетом их процентного вовлечения компонентами в конкретную рецептуру (рис. 2), установлено, что приоритетными компонентами ТМС являются нефтепродукты, формирующие топливный состав более чем на 95% представленный ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами, оптимальное соотношение которых составляет в среднем 1:2.

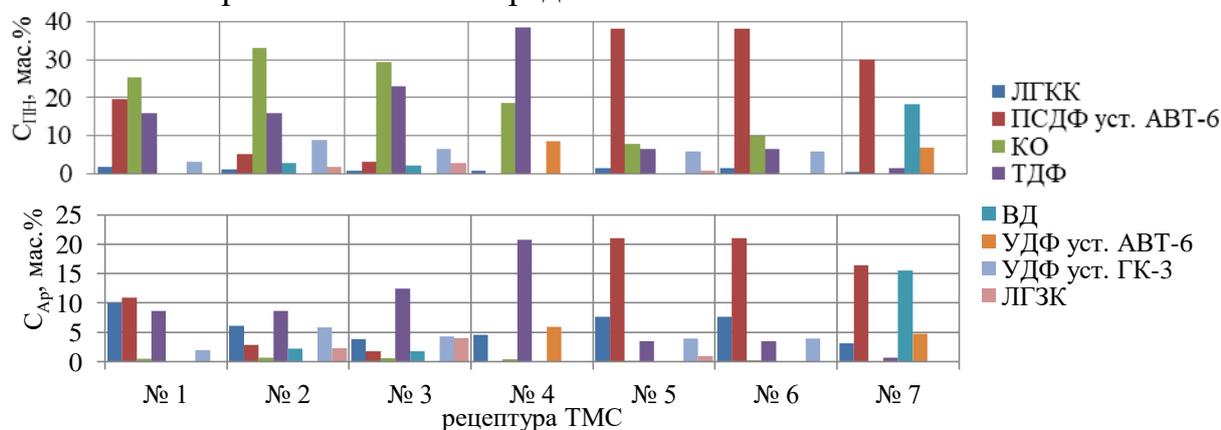


Рисунок 2 – Содержание парафино-нафтеновых ($C_{ПН}$) и ароматических ($C_{Ар}$) углеводородов, вносимое каждым компонентом с учетом его массовой доли в ТМС разного состава

На основании полученных данных разработана математическая модель, позволяющая рассчитать рецептуры ТМС, соответствующего нормативным требованиям, из любого набора компонентов с известным содержанием парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Подбор требуемой рецептуры ТМС заключается в решении следующей системы ограничений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \omega'_i (x''_i - Zx'_i) = 0 \\ \sum_{i=1}^n \omega'_i (x''_i + x'_i - C) > 0, \text{ где } \omega'_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i^0}; \omega_i^0 = \frac{m_i^0}{\sum_{i=1}^n m_i^0}; m_i \text{ и } m_i^0 - \text{вовлека-} \\ 0 \leq \omega'_i \leq \omega_i^0 \end{cases}$$

емое в ТМС и максимально-возможное количество i -го компонента, соответственно, кг; x'_i и x''_i – концентрации ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в i -м компоненте смеси, соответственно, мас.%; Z – требуемое соотношение парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС (≈ 2); C – требуемое суммарное содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС (95 мас.‰); n – количество компонентов в ТМС. Критерий оптимальности данной задачи: $\sum_{i=1}^n \omega'_i \rightarrow \max$.

Данный метод расчета удобен и прост в исполнении и, в отличие от программного продукта Aspen PIMS, не требует ввода данных по всем эксплуатационным характеристикам компонентов, следовательно, позволяет значительно сократить временные и материальные затраты на аналитическую подготовку.

Предложена и запатентована новая рецептура ТМС, согласно которой топливо содержит смесь фракций первичной переработки нефти (УДФ уст. ГК-3, ПСДФ уст. АВТ-6, ТДФ, ВД, УДФ уст. АВТ-6) и тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения (КО, ЛГКК) с введением 0.04 мас.‰ ДДП OFI 8863 для достижения требуемых низкотемпературных характеристик, а также 0.03 мас.‰ АОП Kerobit TP26P.

Таким образом, на примере номенклатуры нефтепродуктов производства АО «АНХК» предложены новые рецептуры ТМС с заменой компонентов на малоценные продукты. Увеличение содержания ПСДФ уст. АВТ-6 и КО с 10 до 60% и до 34%, соответственно, и вовлечение в ТМС УДФ до 15%, ТДФ до 60%, ВД до 35% и ЛГЗК до 10% позволяют освободить ценный ресурс ПСДФ уст. ГК-3, ГСДФ и ДФЗК и вывести до 70% фракций в приготовление высокомаржинальных продуктов, расширив сырьевую базу ТМС за счет тяжелых дистиллятов.

3.2 Улучшение низкотемпературных свойств ТМС. Высокие температуры застывания тяжелых дистиллятов как компонентов ТМС, их вязкостно-температурные характеристики, снижающие подвижность топлив при низких температурах, требуют корректировки этих параметров в готовом продукте, что обычно достигается за счет ресурсо- и капиталоемких процессов депарафинизации и гидрогенизации. Использование депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП) является более перспективным подходом для улучшения низкотемпературных характеристик топлив, т.к. технология вовлечения ДДП проста в исполнении, не требует для своего осуществления сложного аппаратного оформления, катализаторов, экстремальных режимов.

Было изучено влияние на низкотемпературные свойства ТМС 14 ДДП различных производителей: ДД-08, СТМ-Ф2, Dodiflow 4971, Dodiflow 8112, Dodiflow 8022, Диприс 5416, Anti-Wax, Anti-Wax 2, SR-1677 CFPP, ЕС5947А, Infineum R707, Infineum IDN 10966, ВЭС 410, OFI 8863. В качестве исследуемой топливной смеси использовали ТМС № 7 (разд. 3.1). Установлено, что все исследуемые присадки при введении в количествах, рекомендованных производителем, значительно снижают температуру застывания топлива. Но наибольшую агрегативную устойчивость обеспечивают только пять из них, обладающие бифункциональной полиалифатической структурой и комплементарные к парафинам.

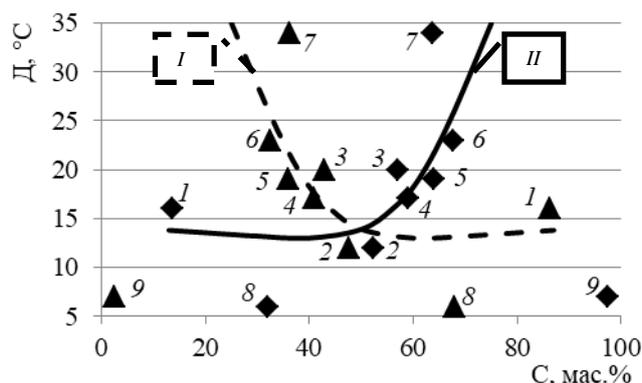


Рисунок 3 – Зависимость депрессии (D) при введении ВЭС-410ДДП от содержания (C) ДС (I) и ДФ (II) в ТДС компонентов: 1 – ЛГКК, 2 – ВД, 3 – УДФ уст. АВТ-6, 4 – УДФ уст. ГК-3, 5 – ТДФ, 6 – ПСДФ уст. ГК-3, 7 – ПСДФ уст. АВТ-6, 8 – ЛГЗК, 9 – КО

обладающие хорошей взаимной растворимостью.

Установлено, что введение ВЭС-410ДДП в компоненты топлива значительно снижает их температуру застывания и дает высокую депрессию (рис. 3). ВЭС-410ДДП (раствор сополимера этилена с винилацетатом в керосине), обладая высоким сродством к парафинам, снижает температуру застывания ТДС за счет блоки-

С целью установления механизма взаимодействия ДДП с топливно-дисперсной системой (ТДС) ТМС и влияния его углеводородного состава на приемистость к присадкам было изучено воздействие ДДП – ВЭС-410ДДП на индивидуальные компоненты (разд. 3.1), каждый из которых в отдельности представляет ТДС, состоящую из дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС). ДФ состоит из парафинонафтеновых углеводородов и присадок. ДС образуют углево-

ровки роста кристаллов при низких температурах, а высокое содержание предельных углеводородов в компонентах ТМС обеспечивает их высокую приемистость к присадке (рис. 3). Наличие достаточного количества углеводородов в ДС способствует хорошей растворимости в ней ассоциата парафинов с присадкой. Установлено, что эффективность действия депрессоров в ТДС зависит от её углеводородного состава и соотношения в ней ДФ/ДС. С увеличением содержания ДФ и снижением содержания ДС в тяжелых дистиллятах (1-9) депрессия температуры застывания компонентов ТМС растет (рис. 3). Компоненты КО (9) и ЛГЗК (8) выпадают из этой зависимости. Это объясняется тем, что в КО, содержащем 97.4% парафино-нафтеновых углеводородов, практически полностью отсутствуют углеводороды ДС, способной извлечь из ДФ ассоциат депрессора и парафинов и тем самым снизить температуру застывания топлива. Высокое содержание непредельных углеводородов (23.1%), входящих в состав ДС ЛГЗК (8), снижает растворимость в ней образуемого ассоциата, препятствуя его выводу из ДФ, поэтому при добавлении ДДП температура застывания ЛГЗК снижается незначительно.

Методом УФ спектроскопии установлено наличие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между углеводородами компонентов ТМС и ДДП. В УФ-спектрах растворов ДДП в компонентах ТМС обнаружены новые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах присадки и нефтепродукта (рис. 4). Их появление вызвано батохромным сдвигом (~20-25 нм) полосы поглощения хромофорной карбонильной группы в молекуле ДДП, который соответствует $n \rightarrow \pi^*$ электронному переходу и характерен для дисперсионных ММВ.

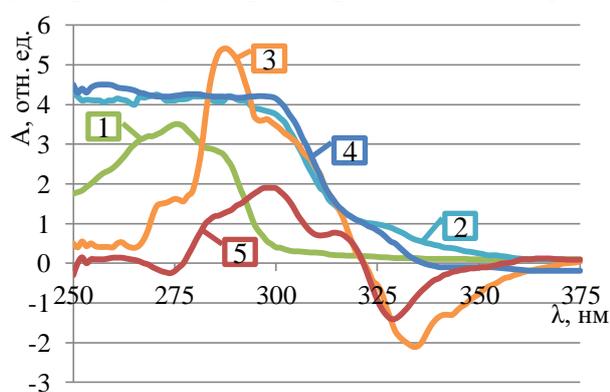


Рисунок 4 – УФ-спектры: 1 – ВЭС-410ДДП, 2 – ВД, 3 – раствор ВЭС-410ДДП в ВД, 4 – ЛГКК, 5 – раствор ВЭС-410ДДП в ЛГКК

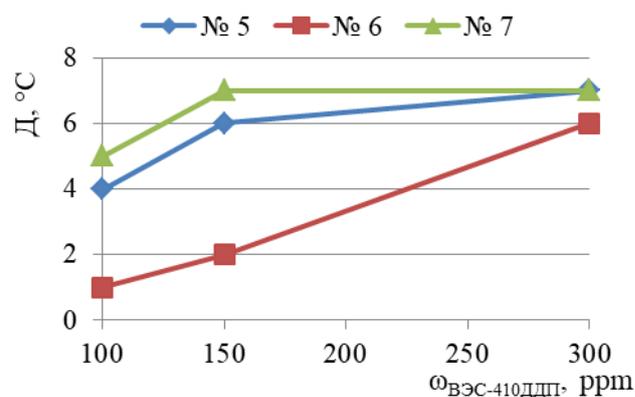


Рисунок 5 – Депрессия температуры застывания композиций ТМС при введении ВЭС-410ДДП

В пользу дисперсионного типа ММВ присадок и углеводородов ТДС свидетельствует увеличение депрессии температуры застывания (рис. 5), независимость седиментационной устойчивости и кинематической вязкости топлива от содержания в нем присадки, наблюдаемые для разного компонентного состава ТМС и различных по природе присадок.

3.3. Повышение стабильности ТМС. Тяжелые дистилляты, вовлекаемые в ТМС, характеризуются высоким содержанием непредельных и ароматических углеводородов, способных легко вступать в ионные, перициклические и радикальные реакции, снижающие стабильность топлива при хранении. Возможное решение этой проблемы – применение антиокислительных присадок (АОП). Изучено влияние 9 АОП отечественного и зарубежного производства (Агидол-1, NMРА,

Kerobit 3712, Kerobit TP26P, EC 5208A, EC 5202A, FOA 31A, FOA-8106, Difron SB-8) на стабильность тяжелых дистиллятов – компонентов ТМС. В качестве моделей выбраны три из них, различающихся по углеводородному составу и стабильности при хранении – УДФ, ЛГЗК, КО (рис. 6).

Стабильность компонентов ТМС, а также эффективность действия АОП оценивали по окислительной стабильности – величине обратно пропорциональной количеству выделяющегося при окислении осадка, а также по концентрации фактических смол в компонентах с присадками и без них. Установлено, что КО без добавки АОП имеет значительно бóльшую окислительную стабильность и практически полное отсутствие фактических смол по сравнению с этими показателями для ЛГЗК и УДФ (рис. 6). Это связано с тем, что КО, в отличие от ЛГЗК и УДФ, включает суммарно не более 2% ароматических (АрУВ) и непредельных углеводородов (НУВ), склонных к реакциям конденсации и полимеризации. Напротив ЛГЗК, содержащий максимальное количество АрУВ и НУВ, проявляет минимальную окислительную стабильность и максимальное содержание фактических смол по сравнению с УДФ и КО.

Введение АОП в компоненты привело к повышению их стабильности. Но после хранения концентрация фактических смол значительно повышается в некоторых образцах ЛГЗК и УДФ относительно компонентов без АОП. Это свидетельствует о том, что смолообразование вызвано не только гомолитическими процессами, ингибируемыми АОП, но также ионными и перициклическими реакциями. Различия в поведении присадок можно объяснить их химической природой. Большинство АОП относятся к соединениям фенольного ряда, применение которых в качестве антиоксидантов и ингибиторов радикальных процессов обусловлено способностью фенолов выступать донорами водорода, стабилизируя углеводородные, либо пероксидные радикалы. Активность фенолов зависит от кислотности ОН-группы. Так, в молекуле 4-метил-2,6-дитретбутилфенола (Агидол-1) объемные трет-бутильные заместители выводят гидроксильную группу из сопряжения с бензольным кольцом, снижая кислотность фенольного гидроксила по сравнению с таковой в незамещенных в пара-положении 2,6-дитретбутилфенолов (Kerobit TP26P, Kerobit 3712, EC 5208A). Поэтому Агидол-1 и не содержащие в своем составе фенольные структуры присадки: NMPA (N-метил-п-анизидин), FOA-8106 и EC 5202A, не способны ингибировать радикальные процессы.

Установлено, что из всех исследуемых АОП только Kerobit TP26P эффективна в отношении исследуемых компонентов ТМС (ЛГЗК, УДФ и КО) по обоим реперным показателям – содержанию фактических смол и окислительной стабильности и может являться перспективной АОП при производстве ТМС, в состав которого входят тяжелые дистилляты.

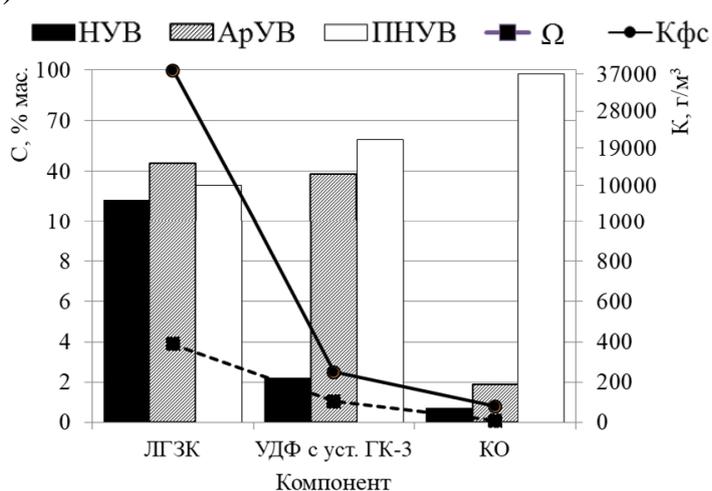


Рисунок 6 – Углеводородный состав (С), концентрация (К) общего количества осадка (Ω) и фактических смол (Кфс) компонентов ТМС

Изучение влияния АОП на стабильность ТМС проводилось на топливах, максимально различающихся по своему компонентному составу (№ 5, 6, 7 табл. 2).

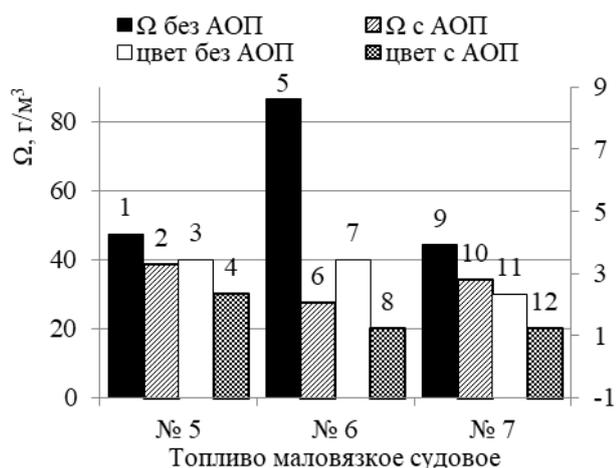


Рисунок 7 – Общее количество осадка (Ω) и цветность исследуемых образцов топлива

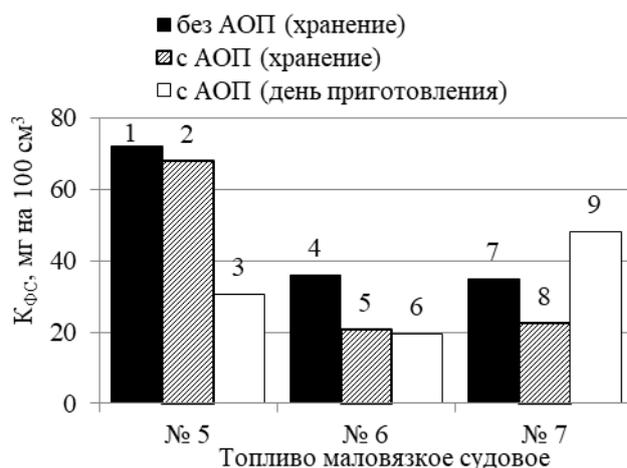


Рисунок 8 – Концентрация фактических смол (Кфс) исследуемых образцов топлива

Введение АОП Kerobit TP26P в ТМС при хранении приводит к увеличению его окислительной стабильности относительно топлива того же состава без АОП, что выражается снижением общего количества осадка (рис. 7, № 2, 6, 10 относительно № 1, 5, 9), смолообразования (рис. 8, № 2, 5, 8 относительно 1, 4, 7) и цвета (рис. 7, № 4, 8, 12 относительно 3, 7, 11). Вместе с тем, для ТМС № 5, в отличие от № 6 и 7, отмечается повышенное значение цвета (рис. 7, № 4) и увеличение количества фактических смол относительно свежеприготовленного образца (рис. 8 № 2 относительно 3). Это объясняется различиями в компонентном и химическом составе исследуемых топлив. Только в состав рецептуры № 5 входит ЛГЗК (табл. 2), содержащий значительное количество ненасыщенных соединений, вступающих в ионные и перициклические реакции, которые не подавляются АОП Kerobit-TP26P.

Методом ЭПР впервые доказана радикальная природа процессов, происходящих при хранении топлив и ингибирующего действия на них АОП. Спектры ЭПР получены в СВ-режиме в присутствии спиновой ловушки – нитрозодурола. В свежеприготовленных образцах топлива с АОП и без нее сигналов свободных радикалов обнаружено не было. Но уже через 9 недель в спектре ЭПР образцов без АОП зарегистрирован азотный триплет с g-фактором 2.0067, константой сверхтонкого взаимодействия $aN = 13.58$ Гц и шириной линии $\Delta H = 2.50$ Гц. Спектр образца с АОП представляет собой аналогичный триплет с параметрами: g-фактор 2.0066, $aN = 13.60$ Гц, $\Delta H = 2.40$ Гц. Однако ЭПР-сигнал образца с присадкой (рис. 9 синий) по интенсивности меньше, чем сигнал образца без присадки (рис. 9 красный) примерно в два раза. Это свидетельствует в пользу снижения стабильности топлив, вызванного радикальными процессами, которые ингибируются АОП.

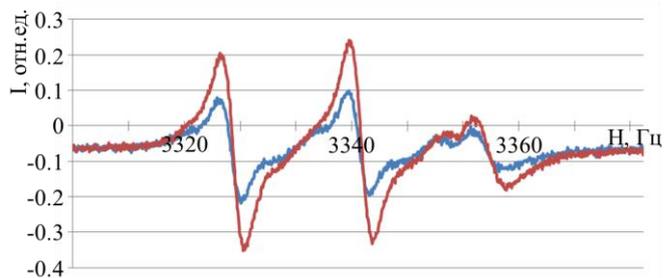


Рисунок 9 – Спектр образца без АОП (красный), спектр образца с присадкой (синий)

3.4. Десульфуризация маловязких судовых топлив. С целью поиска оптимального способа десульфуризации ТМС, полученного с вовлечением тяжелых

дистиллятов, проведено сравнение методов удаления соединений серы из топлива, основанных на гидрогенизационных и окислительных процессах.

Отсутствие дорогостоящих катализаторов и водорода, мягкий температурный режим являются преимуществом окислительного обессеривания перед гидроочисткой. Установлено, что ТМС, подвергнутое двум разным процессам обессеривания, различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что объясняется углеводородным составом, формирующимся в ходе различных химических процессов. Известно, что в условиях гидроочистки наряду с гидрированием непредельных и S-органических соединений происходит изомеризация и крекинг углеводородов и образование низкокипящих фракций топлива, в то время как при окислении деструкционные процессы протекают в значительно меньшей степени. Показано, что гидроочистка ТМС приводит к снижению в нем содержания олефинов (с 2.4% до 1.8%), углеводородов нафталинового (с 12% до 2.1%) и фенантренового (с 2.8% до 0.1%) рядов при увеличении содержания производных бензола (с 23.0% до 35.3%) за счет деструкции конденсированных ароматических структур. В то время как окислительное обессеривание практически не снижает содержание непредельных углеводородов (2.3%) и не приводит к увеличению соединений бензольного ряда (16.3%).

Установлено, что окислительная стабильность ТМС как после окислительной десульфуризации ($TMS_{окисл.}$), так и после гидроочистки ($TMS_{г/о}$) увеличивается: снижается общее количество осадка и концентрация фактических смол. Вместе с тем, $TMS_{окисл.}$ по этим показателям более стабилен, чем $TMS_{г/о}$ (рис. 10), поскольку при окислительной десульфуризации кислород за счет своей триплетности быстрее взаимодействует со свободными радикалами, чем молекулы исходных веществ, с образованием частиц, не способных к продолжению цепи.

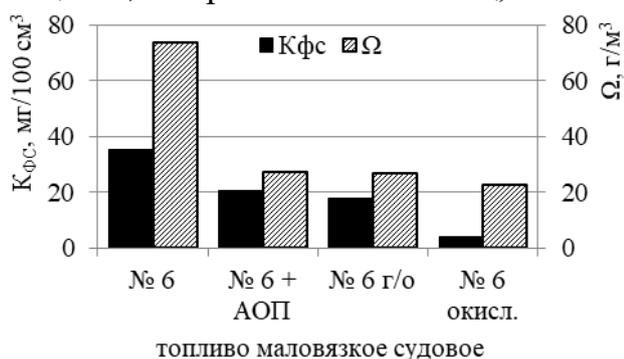


Рисунок 10 – Общее количество осадка (Ω) и концентрация фактических смол ($K_{фс}$) в образцах ТМС после хранения

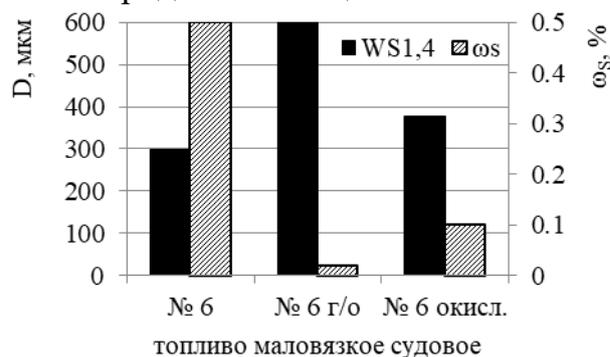


Рисунок 11 – Сравнение смазывающей способности ($WS_{1,4}$) и содержания серы (ω_s) образцов ТМС (№ 6, № 6_{г/о}, № 6_{окисл.})

Найдено, что окисление ТМС под действием системы H_2O_2/CH_3COOH приводит к снижению содержания серы в топливе с 0.5 мас.% до 0.1 мас.% (рис. 11, ω_s). Гидроочистка ТМС того же состава снижает содержание серы в продукте до 0.02 мас.%, что ведёт к значительной потере смазывающей способности топлива (рис. 11, $WS_{1,4}$). Окислительное обессеривание ТМС позволяет частично сохранить S-органические соединения (рис. 11, ω_s), соответственно, получить топливо, значительно превосходящее нормативные показатели по смазывающей способности без введения противоизносных присадок.

Показано, что ТМС после окислительной десульфуризации обладает большей приемистостью к ДДП, чем после гидроочистки. Эффективность действия депресоров на ТМС зависит от углеводородного состава и соотношения в нем ДФ/ДС (разд. 3.2). С увеличением количества ДФ приемистость топлива к ДДП растет в ряду ТМС_{исх.} ($T_{заст.} = -28^{\circ}\text{C}$) \rightarrow ТМС_{г/о} ($T_{заст.} = -35^{\circ}\text{C}$) \rightarrow ТМС_{окисл.} ($T_{заст.} = -44^{\circ}\text{C}$) в полном соответствии с процентным содержанием ДФ (59.8 \rightarrow 60.7 \rightarrow 74.0) в ТДС.

Установлено, что окислительное обессеривание ТМС не приводит к изменению температур вспышки и начала кипения топлива ($T_{всп.} = 99^{\circ}\text{C}$, $T_{НК} = 236^{\circ}\text{C}$), в то время как в результате гидроочистки ТМС температура вспышки снижается на $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ($T_{всп.} = 78^{\circ}\text{C}$) относительно ТМС_{исх.} ($T_{всп.} = 97^{\circ}\text{C}$). Причина заключается в протекании процессов крекинга при гидроочистке топлива, которые приводят к образованию низкомолекулярных, низкокипящих фракций и, как следствие, снижению температуры начала кипения ТМС_{г/о} ($T_{НК} = 203^{\circ}\text{C}$) относительно ТМС_{исх.} ($T_{НК} = 221^{\circ}\text{C}$). В условиях окислительной десульфуризации данные процессы отсутствуют.

Наличие деструкционных процессов в условиях гидроочистки ТМС было подтверждено методом гель-проникающей хроматографии (рис. 12). Молекулярно-массовое распределение образца УДФ_{окисл.} близко к таковому для УДФ_{исх.}, что свидетельствует о слабых деструкционных процессах при окислительной десульфуризации. Вместе с тем, на хроматограмме УДФ_{г/о} фиксируется смещение кривой молекулярно-массового распределения исходного компонента ТМС в сторону низкомолекулярных составляющих (рис. 12), что объясняется значительным сокращением количества полиароматических углеводородов за счет процессов их деструктивного гидрирования и крекинга тяжелых парафинов.

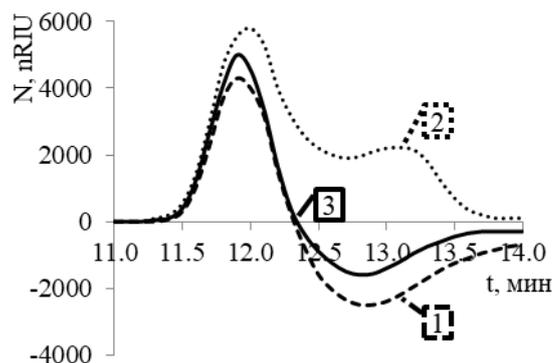


Рисунок 12 – Гель-хроматограммы: 1 – УДФ_{исх.}; 2 – УДФ_{г/о}; 3 – УДФ_{окисл.}

В методе окислительной десульфуризации продукты окисления удаляются из топлива экстракцией ДМФА. В хромато-масс-спектре экстракта после удаления из него растворителя наряду с пиками ионов, обусловленных фрагментацией углеводородных групп, присутствуют пики S-органических соединений: сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот. В ИК-спектре экстракта ТМС_{окисл.} наряду с полосами поглощения, соответствующими валентным ($\nu_{\text{C-H}}$, cm^{-1} : 3100, 2960, 2920, 2870) и деформационным ($\delta_{\text{C-H}}$, cm^{-1} : 790, 870, 1020, 1250) колебаниям связи C-H в алифатических соединениях и валентным ($\nu_{\text{C=C}}$, cm^{-1} : 1680, 1600) колебаниям связи C=C в ароматических соединениях, присутствуют полосы поглощения серосодержащих групп: валентные колебания группы S=O в сульфоксидах ($\nu_{\text{S=O}}$, cm^{-1} : 1090 и 1120), сульфонах ($\nu_{\text{S=O}}$ 1390 cm^{-1}) и эфирах сульфокислот ($\nu_{\text{S=O}}$ 1470 cm^{-1}). Таким образом, экстракт в ДМФА представляет собой сложную многокомпонентную смесь органических сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот. Установлено, что побочный продукт окислительной десульфуризации ТМС является перспективным ингибитором коррозии, проявляет антикоррозионную активность по отношению к углеродистой стали марки СтЗсп (степень защиты 75.5 %).

3.6. Побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии как компоненты ТМС. В работе показана возможность вовлечения побочных продуктов нефтепереработки – ловушечный нефтепродукт и легкий газойль замедленного коксования, и нефтехимии – низкомолекулярный полиэтилен, в качестве компонентов ТМС.

Ловушечный нефтепродукт (ЛН) – неизбежный побочный продукт нефтеперерабатывающей промышленности, представляет собой устойчивую водонефтяную эмульсию (содержание воды до 60%), органическая фаза которой на 50% объема состоит из бензиновых фракций с преобладанием парафино-нафтенных углеводородов (75 об.%). Установлена возможность применения до 94% формирующегося в АО «АНХК» ЛН без предварительной переработки в производстве остаточных продуктов: М-100 и RMG-380 в количестве 1.0 мас.% и 0.1 мас.%, соответственно, что увеличивает их маржинальность. По результатам внедрения этого мероприятия в 2019 г. экономический эффект составил ~1.1 млн. руб. в год за счёт уменьшения на 12.9% нагрузки на установку Г-64.

Найдено, что обезвоживание и последующее фракционирование ЛН позволяет получить до 30% среднестиллятной фракции (СДФЛ) – 180-270 °С, которую можно вовлекать в ТМС в количестве 5% без ущерба для нормативных показателей последнего. Экономический эффект при вовлечении СДФЛ в ТМС вместо мазута за счет разницы в стоимости продуктов составит ~7 млн. руб. в год (расчет в программе Aspen PIMS). Вовлечение ЛН без подготовки в ТМС (до 1 мас.%) приводит к несоответствию топлива по цвету и повышает до предельного значения коксуемость.

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) является побочным продуктом производства полиэтилена, и в настоящее время его применение ограничено. Имеются сведения о снижении температуры застывания дизельных топлив при вовлечении НМПЭ, однако до проведения настоящих исследований в ТМС он не вовлекался, и результаты по приемистости ТМС к НМПЭ описаны не были.

В качестве объектов исследования были взяты: НМПЭ (\bar{M} – 4000-5000 а.е.м) – отход производства полиэтилена высокого давления АО «Ангарский завод полимеров» и ТМС состава № 1-4 (раздел 3.1) с содержанием утяжеленных фракций ($T_{\text{КК}} \geq 360$ °С) в диапазоне 30-75 мас.% и температурой застывания, не удовлетворяющей нормируемым требованиям (табл. 2).

Показана возможность использования НМПЭ в качестве альтернативы ДДП при вовлечении в ТМС утяжеленных фракций. Найдено оптимальное количество НМПЭ (0.1 мас.%), добавление которого во все исследуемые топливные композиции обеспечивает нормируемое значение температуры застывания (рис. 13).

Установлено, что при одинаковом количестве добавки олигомера температура застывания ТМС зависит от содержания в нём утяжеленных фракций: с увеличением в

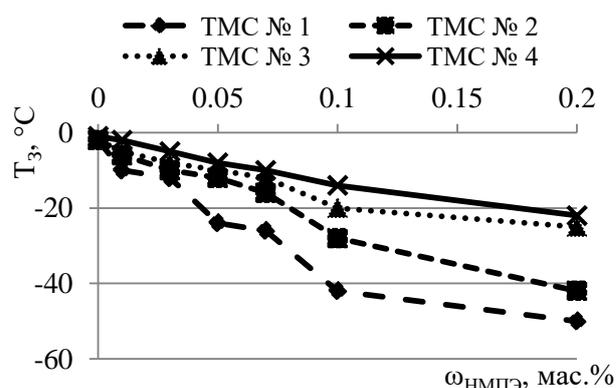


Рисунок 13 – Зависимость температуры застывания (T_z) от содержания НМПЭ ($\omega_{\text{НМПЭ}}$)

рецептуре ТМС утяжеленных фракций эффективность действия НМПЭ, как ДДП, снижается. Количество вводимого НМПЭ в топливо для достижения нормативных показателей по температуре застывания (≤ -10 °С) коррелирует с содержанием утяжеленных фракций (УФ), как $УФ:НМПЭ = (75-30):(0.07-0.01)$ мас. %.

Присутствие высококипящих парафино-нафтеновых углеводородов в топливе ухудшает его низкотемпературные свойства. Исследования показали, что действие НМПЭ, как и других ДДП, основано на его взаимодействии именно с парафино-нафтеновыми углеводородами: даже их незначительное увеличение в ТМС приводит к большему понижению температуры застывания, при этом исходные ТМС № 1-4 имеют практически одинаковую температуру застывания минус 1 °С – минус 2 °С (рис. 14).

Ранее (разд. 3.2) было показано, что ДДП проявляют свою активность только в случае возникновения ММВ между углеводородами ТДС и присадки, которые могут быть зафиксированы, как батохромный сдвиг полосы поглощения соответствующей хромофорной группы в молекуле присадки. Методом УФ-спектроскопии доказано наличие ММВ в ТДС с добавлением НМПЭ. В УФ-спектрах растворов НМПЭ в ТМС обнаружены новые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах присадки и нефтепродукта (рис. 15), вызванные $n \rightarrow \pi^*$ переходом (~200 нм) частично сохранившейся в НМПЭ хромофорной C_2H_4 -группы.

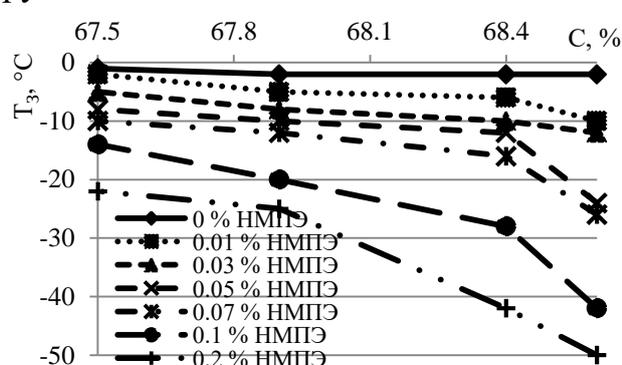


Рисунок 14 – Зависимость температуры застывания (T_z) от содержания парафино-нафтеновых углеводородов (C) в ТМС при различном количестве НМПЭ

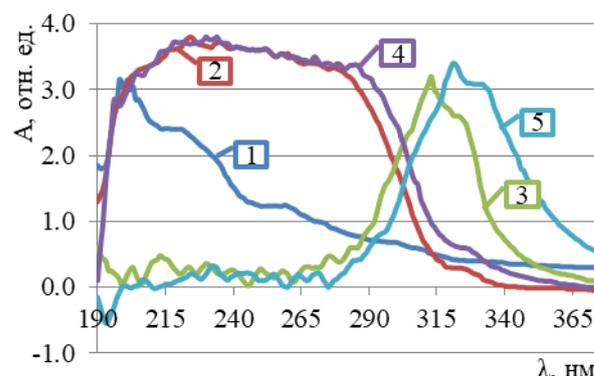


Рисунок 15 – УФ-спектры: 1 – НМПЭ, 2 – ТМС № 4, 3 – раствор НМПЭ в ТМС № 4, 4 – ТМС № 7, 5 – раствор НМПЭ в ТМС № 7

Разработан и запатентован новый состав ТМС, удовлетворяющий нормативным требованиям, содержащий 75 мас. % утяжеленных фракций, выкипающих при температуре 370-410 °С, и 0.01-0.1 мас. % НМПЭ, без применения ДДП. Использование НМПЭ при приготовлении ТМС в качестве альтернативы дорогостоящим ДДП позволит получить положительный экономический эффект более 50 тыс. руб. на 1 тыс. тонн ТМС.

Дистилляты процессов коксования (ДПК) до недавнего времени вовлекались в основном в производство низкомаржинальных остаточных топлив. На примере ЛГЗК показано, что ДПК могут успешно вовлекаться в судовые топлива с сохранением нормируемых показателей последних. Установлено, что ограничения по вовлечению ЛГЗК в производство ТМС, вызванные высоким содержанием серы и соединений, инициирующих не только гомолитические процессы, ингибирующие-

ся АОП, но также ионные и перициклические реакции, которые могут быть сняты гидрированием.

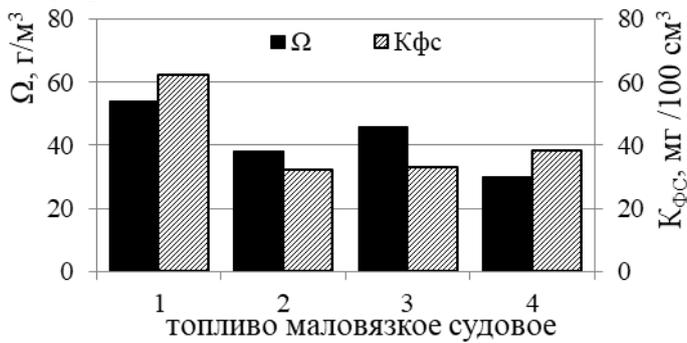


Рисунок 16 – Показатели стабильности образцов топлива маловязкого судового: 1 – № 5; 2 – № 5 + 2% ЛГЗК_{Г/О}; 3 – № 5 + 10% ЛГЗК_{Г/О}; 4 – № 5_{Г/О}

Комплексный анализ стабильности четырех образцов ТМС: № 5 (разд. 3.1), № 5 после гидроочистки, № 5 + 2% ЛГЗК_{Г/О}, № 5 + 10% ЛГЗК_{Г/О}, показал, что замена в рецептуре компонента ЛГЗК на ЛГЗК_{Г/О} позволяет повысить окислительную стабильность топлива. Составы, содержащие ЛГЗК_{Г/О} в количестве 2 и 10%, по всем показателям стабильности превосходят исходное ТМС № 5 (рис. 16). Не-

смотря на то, что гидроочистка всей топливной композиции приводит к более высоким показателям стабильности ТМС, экономически целесообразнее гидрировать только ЛГЗК. Введение 10% ЛГЗК позволит заменить в топливе ТДФ, вовлекаемую в производство дизельного топлива летнего, на более дешевый и доступный ДПК, что приведет к увеличению маржинальности продукта.

Экономические расчеты на базе программного продукта PIMS с учетом стоимости отдельно каждого компонента показали, что вовлечение 10% ЛГЗК_{Г/О} в производство 1 тыс. тонн ТМС даст экономический эффект ~1 млн. руб.

Выводы

1. На основе установленных закономерностей формирования углеводородного состава ТМС, создания математической модели для прогнозирования и оптимизации рецептуры ТМС, обоснования выбора АО и ДД присадок в зависимости от природы топливно-дисперсной системы, комплементарности и механизма взаимодействий между углеводородами топлива и присадок, реализации эффективных методов десульфуризации ТМС и предподготовки побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки, расширена сырьевая база и разработаны новые рецептуры ТМС.

2. В топливе маловязком судовом, отвечающем нормативным требованиям, оптимальное соотношение предельных и ароматических углеводородов составляет ~ 2:1, при их суммарном содержании $\geq 95\%$. Доказана возможность формирования данного топлива с вовлечением до 75% низкомаржинальных дистиллятов: утяжеленных дизельных фракций установок АВТ-6 и ГК-3 (до 15%), легкого газойля замедленного коксования (до 10%), тяжелых дизельных фракций (до 60%) и вакуумного дистиллята (до 35%).

3. С увеличением содержания предельных углеводородов и дисперсной фазы в ТМС его приемистость к депрессорным присадкам усиливается за счет дисперсионных межмолекулярных взаимодействий, доказанных методом УФ спектроскопии по батохромному сдвигу хромофорной группы присадки в среде нефтепродукта. Наибольшую агрегативную устойчивость топлив обеспечивают присадки, обладающие бифункциональной полиалкифатической структурой и комплементарные к алканам дисперсной фазы: ДД-08, Dodiflow 8022, Dodiflow 8112, Infineum R707 и Infineum IDN 10966.

4. Методом ЭПР спектроскопии доказан радикальный механизм действия антиокислительных присадок на стабильность ТМС: интенсивность зарегистрированного в топливе радикального сигнала с g -фактором 2.0067, значительно снижается в присутствии АОП, и он полностью исчезает после гидроочистки. Подтверждение этому – факт максимальной стабилизирующей активности антиокислительных присадок фенольной структуры, являющейся ловушками радикалов.

5. Предложены и запатентованы новые рецептуры ТМС, одна из которых позволяет получать стабильное при хранении топливо из смеси фракций первичной переработки нефти и тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения, 0.04 мас.% ДДП OFI 8863 и 0.03 мас.% АОП Kerobit TP26P (патент № 2723633 РФ); вторая рецептура, полученная при вовлечении в качестве компонентов топлива до 75 % утяжеленных фракций нефтепереработки ($T_{\text{КК}}=370-410$ °С) и 0.1 мас.% низкомолекулярного полиэтилена, позволяет получать ТМС, соответствующее нормативным требованиям без добавки депрессорных присадок (патент № 2734259 РФ).

6. Различия в эксплуатационных характеристиках малосернистых ТМС, полученных в ходе окислительных либо гидрогенизационных процессов, обусловлены отсутствием реакций изомеризации и крекинга в условиях окислительной десульфуризации, что приводит к сохранению температурных характеристик топлива ($T_{\text{всп}}=99$ °С, $T_{\text{НК}}=236$ °С), его высокой смазывающей способности ($D=314$ мкм), большей стабильности и приемистости к депрессорным присадкам.

7. Побочные продукты процесса окислительной десульфуризации (окисленные серосодержащие соединения) являются перспективным ингибитором кислотной коррозии, подавляют коррозионную активность экстрагента ДМФА по отношению к углеродистой стали марки СтЗсп (степень защиты 75.5%), что позволит упростить материальное обеспечение технологического процесса.

8. Разработан способ получения нового компонента ТМС – фракции 180-270 °С, полученной из отходов нефтепереработки после их обезвоживания и фракционирования с выходом до 30%, вовлечение которой в ТМС (5%) даст экономический эффект около 7 млн. руб. в год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, WOS:

1. Artemeva, Zh.N. Introduction of heavy diesel fractions of primary and secondary refining processes in the production of light oil products / Zh.N. Artemeva, I.E. Kuzora, S.G. Dyachkova, O.V. Starikova // *Izvestiya Vuzov – Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*. – 2019. – V. 9. – N 2. – P. 328-341.

2. Artemeva, Zh.N. Low-Viscosity Marine Fuel Based on Heavy Diesel Fractions of Secondary Origin: Problems and Solutions / Zh.N. Artemeva, S.G. Dyachkova, I.E. Kuzora, T.I. Vakul'skaya, D.V. Pavlov, M.A. Lonin // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – N 9 – P. 1100-1107.

3. Artemeva, Zh.N. Recycling of Waste from Oil Refining and Petrochemical Industries – a New, Eco-friendly Approach to Commercial Products / Zh.N. Artemeva, S.G. Dyachkova, I.E. Kuzora, S.V. Zabrodina // *Ecology and Industry of Russia*. – 2020. – V. 24. – N 12. – P. 23-27.

4. Artemeva, Zh.N. Comparison of hydrogenation and oxidation processes as methods for improving the operational properties of low-viscosity marine fuel / Zh.N. Arte-

meva, S.G. Dyachkova, T.N. Gershpigel, E.V. Prudnikova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – V. 56. – N 3. – P. 358-368.

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

5. Артемьева, Ж.Н. Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, Т.И. Вакульская, Д.В. Павлов, Т.Н. Гершпигель // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – N 4. – С. 18- 21.

6. Кузора, И.Е. Снижение запаса качества топочных мазутов путем оценки вязкостных характеристик тяжелых компонентов / И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский, И.А. Семёнов, О.В. Старикова, В.Д. Черепанов, А.А. Ганина, Ж.Н. Артемьева // Мир нефтепродуктов. – 2017. – № 8. – С. 16-19.

7. Ганина, А.А. Расширение ассортимента присадок к базовым топливам в АО «АНХК». Проблемы и перспективы / А.А. Ганина, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, Д.А. Дубровский, Ж.Н. Артемьева, И.А. Семёнов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 12. – С. 4-13.

8. Артемьева, Ж.Н. Оценка возможности использования ловушечного нефтепродукта как компонента товарных нефтепродуктов / Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, М.А. Лонин // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2019. – № 5. – С. 3-9.

9. Артемьева, Ж.Н. Оценка эффективности действия антиокислительных присадок на стабильность тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения, как перспективных компонентов топлива маловязкого судового / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, М.А. Лонин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – № 9. – С. 36-43.

Патенты на изобретения:

10. Патент № 2723633 РФ Судовое маловязкое топливо / Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова. – № 2019122126 Заяв. 15.07.19; Оpubл. 17.06.20, Бюл. № 17.

11. Патент № 2734259 РФ Топливо маловязкое судовое / С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, Ж.Н. Артемьева, Е.Е. Швалев. – № 2020116744 Заяв. 22.05.20; Оpubл. 13.10.20, Бюл. № 29.

12. Артемьева, Ж.Н. Расчет состава топлива маловязкого судового / С.Г. Дьячкова, Ж.Н. Артемьева, И.А. Семёнов // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2022615371, 30.03.2022. Заявка № 2022613224 от 14.03.2022.

Другие публикации:

13. Артемьева, Ж.Н. Подбор рецептур и проведение испытаний топлива маловязкого судового (ТМС) с вовлечением тяжелых компонентов и депрессорно-диспергирующих присадок / Ж.Н. Артемьева, О.В. Старикова, Т.Ю. Посельская, Е.М. Галушко, С.Г. Дьячкова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: Материалы VII всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Иркутск: ИРНТУ, 2017. – С. 129-131.

14. Артемьева, Ж.Н. Производство топлива маловязкого судового с вовлечением тяжелых компонентов и депрессорно-диспергирующих присадок / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, О.В. Старикова // Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: сборник тезисов XII Всероссийская научно-

техническая конференция. Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – С. 199.

15. Артемьева, Ж. Н. Приемистость депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок к тяжелым дизельным и вакуумным фракциям первичного и вторичного происхождения / Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова // Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса: материалы конференции. Москва: ОАО «ВНИПИнефть», 2018. – С. 57-59.

16. Артемьева, Ж.Н. Вовлечение побочных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности в товарные топлива / Ж.Н. Артемьева, А.А. Ганина, А.С. Легина, С.Г. Дьячкова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Иркутск: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2019. – С. 123.

17. Артемьева, Ж.Н. Расширение ресурсов дизельных и судовых топлив за счет изменения их компонентного состава / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы конференции XX Юбилейная международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных. Томск: ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019. – С. 337.

18. Артемьева, Ж.Н. Топлива маловязкие судовые, отвечающие требованиям ТР ТС 013/2011 в редакции 2020 года / Ж.Н. Артемьева, В.Э. Соболева, С.Г. Дьячкова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: сборник научных трудов научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. – Иркутск: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2020. – С. 137.

19. Артемьева, Ж.Н. Исследование действия антиокислительных присадок на стабильность тяжелых дистиллятов, как компонентов топлива маловязкого судового / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2020. – С. 341-342.

20. Дьячкова, С.Г. Исследование продуктов окислительной десульфуризации топлива маловязкого судового методом хромато-масс-спектрометрии / С.Г. Дьячкова, Ж.Н. Артемьева, Н.Б. Алимов, А.Ю. Сотников // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2021. – С. 93-95.