

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

На правах рукописи



**АРТЕМЬЕВА ЖАННА НИКОЛАЕВНА**

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

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор

С.Г. Дьячкова

Иркутск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУДОВЫХ ТОПЛИВ. ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ.....	11
1.1. Требования, предъявляемые к современному судовому маловязкому топливу.....	11
1.2. Современное состояние производства ТМС.....	14
1.2.1. Способы получения судового маловязкого топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками.....	15
1.2.2. Способы получения низкосернистых судовых топлив.....	21
1.2.3. Получение судового маловязкого топлива из товарных нефтепродуктов.....	35
1.3. Перспективные методы оценки эксплуатационных свойств судовых топлив.....	37
1.4. Улучшение эксплуатационных свойств маловязкого судового топлива за счет присадок.....	41
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1. Объект исследования.....	45
2.2. Методы исследований.....	45
2.3. Результаты экспериментальных исследований.....	63
2.4. Условия проведения процессов десульфуризации.....	66
ГЛАВА 3. РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ТОПЛИВА МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО НА ПРИМЕРЕ КОМПОНЕНТОВ ПРОИЗВОДСТВА АО «АНХК».....	70
3.1. Новые рецептуры топлива маловязкого судового на базе нефтепродуктов производства АО «АНХК».....	70
3.2. Улучшение низкотемпературных свойств ТМС на базе тяжелых дистиллятов с помощью депрессорно-диспергирующих присадок.....	81
3.3. Повышение стабильности ТМС.....	90
3.3.1. Новая рецептура топлива маловязкого судового.....	103
3.4. Десульфуризация маловязких судовых топлив.....	106
3.4.1. Побочные продукты окислительной десульфуризации ТМС – новые ингибиторы коррозии.....	118
3.5. Побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии как компоненты ТМС.....	122

3.5.1. Использование ловушечного нефтепродукта как компонента для приготовления средних и тяжелых дистиллятов.....	123
3.5.2. Низкомолекулярный полиэтилен как альтернатива депрессорным присадкам при вовлечении в топливо маловязкое судовое .....	130
3.5.3. Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого.....	137
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	149
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	151
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	154
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> .....	186
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> .....	187
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> .....	188
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г</b> .....	189

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности 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 маловязкого судового топлива в настоящее время используются дистиллятные фракции прямой и вторичной переработки нефти, востребованные также при производстве других, более высокомаржинальных, чем ТМС нефтепродуктов. Необходимость удовлетворения растущей потребности в ТМС [1, 2] на фоне повышения глубины переработки нефти и снижения себестоимости продукции [3-5] 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 [6] и побочные продукты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Вместе с тем, получение ТМС, отвечающего нормативным требованиям [7, 8] 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 критических показателей [9] 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.

### **Методология и методы исследования**

Для реализации поставленной цели и решения задач использовался современный аналитический инструментарий Испытательного центра – Управления контроля качества 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 спектromетрия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная жидкостная хроматография с детектированием по коэффициенту рефракции и в условиях гель-проникающей хроматографии, хромато-масс-спектрометрия, спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия, потенциометрическое титрование, рентгенофлуоресцентная спектromетрия, 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.

**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 батохромный 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 %).

#### **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.

#### **Практическая ценность работы заключается в следующем:**

1. Разработана математическая модель, позволяющая рассчитать рецептуры ТМС, соответствующего нормативным требованиям, из любого

набора компонентов с известным содержанием парафино-нафтенных 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 среднестиллятной 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 (ТКК=370-410 °С), 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 (ЛГЗКг/о) и фракционирования обезвоженного ЛН с выделением среднестиллятной фракции (СДФЛ). Экономический эффект от вовлечения в ТМС 10% ЛГЗКг/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 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).

### **Вклад соискателя**

Все представленные в диссертации результаты расчетов и экспериментов получены непосредственно или при участии автора, который лично определял цели и задачи исследования, планировал эксперименты и проведение расчетов. Обработка полученных результатов расчетов, их анализ и подготовка к публикации в статьях и материалах конференций проводились совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

### **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) [10-13]; XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», Москва (2018) [14]; Всероссийской научно-практической конференции при поддержке РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса», Москва (2018) [15]; Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2019, 2020) [16, 17]; XXVI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (2022); конкурсах на получение

стипендии Частной компании с ограниченной ответственностью BP Exploration Operating Company Limited (Великобритания) в 2019 – 2020 учебном году (победитель).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 20 работ: 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, в том числе 4 статьи в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 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.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.х.н., профессору, заведующей кафедрой «Химической технологии» ФГБОУ ВО Иркутского национального исследовательского технического университета Светлане Георгиевне Дьячковой за продолжительную совместную работу и научно-исследовательскую деятельность.

## ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУДОВЫХ ТОПЛИВ. ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ

### 1.1. Требования, предъявляемые к современному судовому маловязкому топливу

В соответствии с Федеральным законом № 184-ФЗ от 27.12.2002 «О техническом регулировании» с целью обеспечения безопасности продукции принимаются технические регламенты, устанавливающие минимальные обязательные требования к ней. Так до 2013 года для судовых топлив требования были установлены Техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 118 от 27 февраля 2008 года (табл. 1.1.1).

Таблица 1.1.1 – Требования к характеристикам судового топлива, утвержденные постановлением Правительства Российской Федерации № 118 от 27 февраля 2008 года

Характеристики судового топлива	Единица измерения	Нормы
Массовая доля серы, не более	%	3.5 (до 31 декабря 2010 года)
		2 (до 31 декабря 2012 года)
		1.5 (с 1 января 2013 года)
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже	°C	61

Данные требования (табл. 1.1.1) были заменены требованиями технического регламента Таможенного союза (ТР ТС 013/2011) [7], принятого решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года № 826 и вступившего в силу с 31 декабря 2012 года (табл. 1.1.2), в которых ужесточено нормируемое значение по содержанию серы с 1 января 2020 года. Несмотря на то, что решением Совета ЕЭК от 19 декабря 2019 года № 108 до 31 декабря 2023 года допускаются производство и обращение судового топлива с содержанием серы не более 1,5% для судов, участвующих

во внутренних водных перевозках, Россия в 2011 году, присоединившись к конвенции МАРПОЛ, приняла на себя обязательства соблюдать регламентированные Приложением VI МАРПОЛ 73/78 [8] требования по содержанию серы с 1 января 2020 года по всему миру не более 0.50 %, а для районов контроля выбросов (SECA) с 1 января 2015 года – не более 0.10 %.

Таблица 1.1.2 – Требования ТР ТС 013/2011 к характеристикам судового топлива

Характеристики судового топлива	Единица измерения	Нормы
Массовая доля серы, не более	%	3.5 (по 31 декабря 2011 года)
		2 (по 31 декабря 2012 года)
		1.5 (с 1 января 2013 года)
		0.5 (с 1 января 2020 года)
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже	°С	61

Обозначенные документы [7, 8] устанавливают требования в целях, обеспечивающих безопасность использования топлива, в частности, на водном транспорте, которая вплотную связана с экологической обстановкой всех стран мира, зависящей от загрязнений как прибрежных зон портовых городов, так и бассейнов Мирового океана [18-23].

Основные же требования к продукту регламентируются в нормативных документах, которые не должны противоречить требованиям технических регламентов. Так основным европейским нормативным документом, устанавливающим требования к судовым топливам, является ISO 8217 «Petroleum products – Fuel (class F) – Specification of marine fuel». В России действуют ГОСТ 32510 «Топлива судовые. Технические условия» и ТУ 38.101567-2014 «Топливо маловязкое судовое», помимо этого большинство производителей самостоятельно разрабатывают стандарты организации, имеющие отступления от основных требований, но не от ТР ТС 013/2011 [23]. Судовое маловязкое топливо по ТУ 38.101567-2014 является аналогом марки DMB по ISO 8217 (табл. 1.1.3)

Таблица 1.1.3 – Требования ТУ 38.101567-2014 к физико-химическим показателям судового маловязкого топлива

Показатель	Значение	Метод испытания
1. Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с, не более	11.4	по ГОСТ 33 или ГОСТ Р 53708, ASTM D 445, EN ISO 3104
2. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	61	по ГОСТ Р ЕН ИСО 2719 или ГОСТ ISO 2719, ГОСТ 6356, ASTM D 93, EN ISO 2719
3. Температура застывания, °С, не выше	минус 10	по ГОСТ 20287
4. Массовая доля серы, %, не более		по ГОСТ Р 51947 или ГОСТ Р 50442, ГОСТ 19121, ГОСТ 32139, ASTM D 1266, ASTM D 4294, EN ISO 8754, EN ISO 14596
вид А	0.1	
вид Б	0.2	
вид I	0.5	
вид II	1.0	
вид III	1.5	
5. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0.025	по ГОСТ 17323
6. Массовая доля воды	следы	по ГОСТ 2477 или EN ISO 12937
7. Коксуемость, %, не более	0.2	по ГОСТ 19932 или ASTM D 189, ASTM D 4530, EN ISO 10370
8. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие	по ГОСТ 6307
9. Зольность, %, не более	0.01	по ГОСТ 1461 или ASTM D 482
10. Массовая доля механических примесей, %, не более	0.02	по ГОСТ 6370
11. Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	893	по ГОСТ Р 51069 или ASTM D 1298, ASTM D 4052, EN ISO 3675, EN ISO 12185
или Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	890	по ГОСТ 3900
12. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	20	по ГОСТ 2070 (метод А)

Основными отличиями требований, предъявляемых ISO 8217 к DMB от ТУ 38.101567-2014 к топливу маловязкому судовому, являются более расширенные низкотемпературные характеристики и наличие таких показателей, как цетановый индекс, содержание сероводорода, кислотное число, содержание общего осадка, окислительная стабильность, содержание метиловых эфиров жирных кислот и смазывающая способность. Так ISO 8217 устанавливает требования к температуре помутнения и предельной температуре фильтруемости топлива дополнительно к температуре застывания, нормируемой ТУ 38.101567-2014, поскольку именно эти показатели коррелируют с температурой применения топлив и могут

гарантировать его пригодность к применению в холодных климатических условиях. В РФ в настоящее время для ТМС осуществляется контроль только температуры застывания, остальные низкотемпературные характеристики входят в перечень квалификационных испытаний, проводимых на стадии разработки и постановки продукции на производство.

Из требований, предъявляемых к судовому топливу очевидна необходимость производства и выпуска в оборот низкосернистого продукта с сохранением своих эксплуатационных характеристик при пониженных температурах.

## **1.2. Современное состояние производства ТМС**

Повышение глубины переработки нефти является актуальной проблемой современной нефтеперерабатывающей промышленности. Технический уровень большинства нефтеперерабатывающих заводов Российской Федерации не соответствует передовому мировому уровню. Основная проблема – низкая глубина переработки нефти (в России составляет в среднем 84%, в Европе – 85%, в США – 96%). Если ранее основными компонентами судовых маловязких топлив являлись дистиллятные фракции прямой и вторичной переработки нефти и газовых конденсатов, то в настоящее время широкое применение находят продукты процессов глубокой переработки нефти, в которых относительно продуктов прямой перегонки нефти отмечается не только большее содержание непредельных и ароматических углеводородов, гетероатомов – серы, азота, кислорода и металлов, но и высокая плотность, температура застывания и помутнения, вязкость и коксуемость. Разработка химии и технологии этих процессов позволит значительно улучшить основные экономические показатели нефтеперерабатывающих предприятий, такие как индекс Нельсона, рентабельность продаж, глубина переработки, но важным при этом остается необходимость улучшения качества топлив с точки зрения охраны окружающей среды [3, 4, 23-32].

### **1.2.1. Способы получения судового маловязкого топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками**

Анализ литературных источников показал, что в качестве компонентов низкотемпературного маловязкого судового топлива могут быть использованы прямогонная дизельная фракция (ПДФ) [33], легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК) [33] и каталитического крекинга (ЛГКК) [33, 34], широкая фракция газойля термического крекинга [35], фракция легкого вакуумного газойля [35], легкий [35] и тяжелый газойль термического крекинга [35], дизельная фракция гидрокрекинга (ДТГК) [34, 36-40], остаток гидрокрекинга [34], гидроочищенная прямогонная дизельная фракция (г/о ПДФ) [34, 36-40], легкий вакуумный газойль (ЛВГО) [36-40].

Высокие температуры застывания тяжелых дистиллятов как компонентов ТМС требуют их корректировки в готовом продукте, что достигается либо облегчением фракционного состава топлив, либо использованием процессов депарафинизации и дегидроизомеризации [41-45], либо введением депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок [24-29]. Учитывая значительное снижение ресурса моторных топлив при облегчении фракционного состава и материалоемкость технологических процессов, использование депрессорно-диспергирующих присадок является наиболее приемлемым подходом. При этом для снижения низкотемпературных характеристик в качестве ДП и ДДП исследователями рассмотрены сополимер этилена с винилацетатом, в котором содержится 20 – 40 мас.% активных звеньев винилацетата [26, 28, 33, 46], Dodiflow 4300, Dodiflow 4598, Депрен «Д» [34] и ДПН-172 [36-40].

Состав ТМС с улучшенными низкотемпературными свойствами для применения в умеренном климате, предложенный ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», включает в себя ПДФ:ЛГКК:ЛГЗК в соотношении 30-50:10-50:20-60 мас.%, при этом температура застывания, составляющая в базовом топливе минус 24 – минус 20 °С, при введении в качестве депрессорной присадки сополимера этилена с

винилацетатом в количестве от 0.10 до 0.50 мас.% понижается до минус 46 – минус 35 °С (табл. 1.2.1.1). Для холодного климата соотношение компонентов ПДФ:ЛГКК:ЛГЗК составляет 30-50:20-50:20-50 мас.% с добавлением обозначенного сополимера в количестве от 0.20 до 0.25 мас.% [33].

Таблица 1.2.1.1 – Компонентный состав судового маловязкого топлива по изобретению

Базовое топливо, мас.%	Примеры по предложенному изобретению										Предъявляемые требования	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
ПДФ	50	50	50	50	50	51	51	40	30	29	не ниже 40	
ЛГЗК	–	50	30	20	10	9	–	–	9	53		
ЛГКК	50	–	20	30	40	40	49	60	61	19		
Цетановое число	44	41	42	43	43	44	44	42	39	38	не выше 1.5	
Содержание серы, мас.%	0.80	1.30	1.10	1.00	0.90	0.88	0.79	0.83	0.96	1.40	не выше 11.4	
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 20 °С	4.06	3.68	3.83	3.91	3.98	3.98	4.05	4.14	4.15	3.83	не выше 890	
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	851	876	866	861	856	856	851	848	850	871	не ниже 61	
Температура вспышки, °С	61	62	62	61	61	59	60	61	62	63	Температура застывания, °С:  Для марки «У» не выше -35 Для марки «Х» не выше -40	
Концентрация присадки ВЭС, мас.%	Температура застывания, °С											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	0	-20	-24	-22	-22	-21	-21	-20	-21	-23		-27
2	0,09	-34	-34	-34	-33	-32	-33	-30	-34	-34		-37
3	0,10	-36	-40	-35	-35	-35	-34	-33	-35	-35		-39
4	0,15	-39	-43	-38	-38	-37	-37	-36	-36	-38		-42
5	0,20	-41	-44	-40	-40	-38	-38	-37	-40	-41		-43
6	0,25	-42	-46	-40	-40	-39	-39	-38	-40	-42		-45
7	0,50	-36	-38	-36	-36	-35	-35	-35	-35	-37		-41
8	0,51	-34	-33	-34	-33	-33	-34	-34	-32	-35	-36	
Максимальная депрессия, °С		22	22	18	18	18	18	18	19	19	18	

Предлагаемый способ позволяет получить ТМС с улучшенными низкотемпературными характеристиками без вовлечения в приготовление керосиновой фракции 120 – 240 °С с увеличением выхода дизельных топлив за счет использования вторичных легких газойлевых фракций.

Для решения проблемы нерационального использования остатка и тяжелой дизельной фракции гидрокрекинга на действующем производстве в зимний период времени ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» совместно с ОАО «Газпром нефть» провели исследования по получению низкотемпературного судового маловязкого



топлива прямым смешением легкого газойля каталитического крекинга с гидроочищенной прямогонной дизельной фракцией, остатком и дизельной фракцией гидрокрекинга в различных пропорциях (табл. 1.2.1.2) [34].

Таблица 1.2.1.2 – Характеристика и компонентный состав базовых основ опытных образцов судового маловязкого топлива

Компонент	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Дизельное топливо “Л” гидрокрекинга	60%	30%	40%
Легкий газойль каталитического крекинга	40%	–	50%
Гидроочищенное дизельное топливо	–	70%	–
Остаток гидрокрекинга	–	–	10%
Наименование показателей	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Вязкость условная при 20 °С, °ВУ	1.79	1.44	1.71
Соответствующая кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	9.34	5.27	8.4
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	103	85	89
Температура застывания, °С	–2	–10	+5
Массовая доля серы, %	0.5576	0.0662	0.6909
Уд. объемная плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	868	826	873
Зольность, масс. %	0.0018	0.003	0.0037
Коксуемость, масс. %	0.01	0.014	0.031
Фракционный состав, °С:			
– начало кипения	211	224	218
10%	260	270	258
50%	350	356	336
90%	390	389	390
96%	400	–	418
– конец кипения	408	401	418

Для доведения низкотемпературных характеристик до установленных требований авторами проведены исследования с применением различных депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок. Эффективность присадок оценивалась по максимальной депрессии при минимальном их вложении.

По результатам испытаний показана эффективность действия не только зарубежных присадок, но и отечественных:

– Dodiflow 4300 в количестве 0.1 % дает депрессию 39 °С и 33 °С, снижая температуру застывания до -38 °С и -40 °С в образцах 1 и 2 соответственно. Для достижения депрессии 33 °С в образце 3 количество присадки необходимо увеличить до 0.25 %;

– Dodiflow 4598 (с диспергатором) в количестве 0.1 % дает депрессию 46 °С и 29 °С, снижая температуру застывания до -40 °С и -30 °С в образцах 1 и 2 соответственно. Для достижения депрессии 40 °С в образце 3 количество присадки необходимо увеличить до 0.25 %;

– Депрен «Д» в количестве 0.05 – 0.1 % дает депрессию 24 °С, снижая температуру застывания традиционного судового маловязкого топлива до -50 °С.

Применение данных присадок позволяет получить судовое маловязкое топливо на базе продуктов современных термодеструктивных и гидрокаталитических процессов, возможное к использованию в высокооборотных дизельных установках судов в холодном и арктическом климате.

ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» разработал способ получения судовых топлив, в том числе низкотемпературных судового легкого (СЛ) и ТМС, сочетающий в себе глубоковакуумную перегонку мазутов, легкий термический крекинг вакуумных газойлей и окисление тяжелых гудронов [35], с получением СЛ следующего состава: 60-80 % широкой фракции газойля термического крекинга (200 °С – КК) и 20-40 % фракции легкого вакуумного газойля (НК – 400 °С), а ТМС – 40-50 % легкого газойля термического крекинга (200 – 400 °С), 40-50 % тяжелого газойля термического крекинга (400 °С – КК) и 10-20 % фракции легкого вакуумного газойля (НК – 400 °С). При этом температура застывания СЛ составляет минус 18 – минус 22 °С, ТМС – минус 26 – минус 30 °С.

В исследованиях [36-40] Санкт-Петербургского горного университета композиция судового маловязкого топлива с низкой температурой

застывания включают в себя ДТГК, г/о ПДФ и ЛВГО производства ООО «ПО «КРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ», качество которых приведено в таблице 1.2.1.3, с введением депрессорно-диспергирующей присадки ДПН-172 производства ООО «Синтез-ТНП».

Таблица 1.2.1.3 – Физико-химические показатели базовых компонентов судового маловязкого топлива

Показатель	ЛВГО	ДТГК	г/о ПДФ
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	7.092	2.52	1.036
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	152	96	92
Температура застывания, °С	+5	-11	-27
Содержание серы, масс. %	1.473	0.0037	0.0007
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	889	827	801
Фракционный состав, °С:			
н.к.	287	200	198
10 %	352	213	243
50 %	395	260	280
90 %	426	334	328
к.к	436	360	351

В работе [36] описано 9 образцов из 16, представленных в [39], в которых основные физико-химические характеристики удовлетворяли требованиям ГОСТ Р 54299 «Топлива судовые» и ТУ 38.101567 «Топливо маловязкое судовое». В каждый из полученных образцов была введена присадка ДПН-172, которая представляет собой 10-ый мас.% раствор активного вещества, являющегося сополимером этилена с винилацетатом, в толуоле, с последующей оценкой её эффективности (табл. 1.2.1.4).

По результатам проведенных исследований авторами выдана рекомендация по возможности применения ДПН-172 в количестве 0.25 – 0.5 мас.% в качестве депрессорно-диспергирующей присадки судового маловязкого топлива.

Таблица 1.2.1.4 – Физико-химические характеристики опытных образцов и оценка влияния присадки ДПН-172

Показатель	Опытные образцы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание серы, мас.%	0.959	0.738	0.518	0.444	0.298	0.956	0.732	0.513	0.301

продолжение таблицы 1.2.1.4

Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	6.76	5.88	5.77	5.51	4.72	2.911	2.097	1.428	1.171
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	865	857	848	845	839	855	842	828	815
Концентрация присадки ДПН-172, мас.% [36]	Температура застывания, °С								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	+6	-1	+1	+1	-5	-5	-7	-15	-17
0.01	0	-3	-4	-6	-9	-7	-10	-17	-20
0.025	-14	-15	-16	-16	-17	-16	-14	-22	-24
0.05	-20	-21	-25	-25	-27	-27	-23	-29	-32
0.1	-24	-27	-31	-32	-31	-43	-35	-39	-43
0.25	-37	-37	-41	-41	-41	-49	-39	-43	-47
0.5	-47	-47	-47	-47	-47	-49	-43	-46	-48
0.75	-43	-43	-45	-45	-45	-46	-37	-42	-45
Максимальная депрессия, °С	53	46	48	48	42	44	36	31	31

Приведенные в работах [33-40] результаты испытаний по применению депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок в ТМС, содержащем тяжелые дистилляты, демонстрируют возможность получения продукта с пониженной температурой застывания. Но, несмотря на значительное количество исследований, необходимо отметить неполноту подхода к оценке эффективности действия присадок на судовые маловязкие топлива, основанного только на изменении температуры застывания, без учета низкотемпературных показателей (температура помутнения, предельная температура фильтруемости), коррелирующих с температурой применения топлив, и седиментационной устойчивости [47]. В исследованиях ТМС ограничены сведения об обоснованности выбора компонентов и присадок, о механизмах действия присадок. На сегодняшний день, учитывая ужесточающиеся экологические требования [7, 8], получаемый продукт [33-40] не соответствует ТР ТС 013/2011 по содержанию серы (более 0.5%). Исключение составляют образец 2, описанный в работе [34], образцы 4, 5 и 9, описанные в работе [36], что связано с неиспользованием, либо использованием незначительного количества в составе топлива сернистых тяжелых дистиллятов.

### 1.2.2. Способы получения низкосернистых судовых топлив

Анализ литературных источников раскрывает различные подходы к получению низкосернистых судовых топлив, связанные с использованием гидроочищенных компонентов [48-54], расчетным вовлечением компонентов с различным содержанием серы [34, 36, 55-57], с подготовкой сырья путем экстракционной очистки, как перспективный метод получения судовых топлив [58-60].

Компанией Shell в 2015 году в качестве судового топлива предложено рассматривать топливные композиции [48], на основе 50 – 90 мас.% остаточного углеводородного компонента. Остальную часть композиции составляют негидроочищенные, гидроочищенные компоненты либо их комбинации.

В качестве не гидроочищенных компонентов авторами предложены легкий и тяжелый газойль; газойль и шламовое масло каталитического крекинга; газойль, легкий и тяжелый газойль пиролиза; легкий и тяжелый газойль крекинга; остаток, тяжелый дистиллят, дизельная фракция, газойль, вакуумный газойль и керосин термического крекинга; тяжелый дистиллят, дизельная фракция, газойль, вакуумный газойль и керосин коксования; вакуумный газойль; гач; ароматические экстракты смазочного масла; деасфальтизат; парафин и углеводороды газожижкостной конверсии; прямогонная дизельная фракция; прямогонный керосин и прямогонный газойль в любой их комбинации.

В качестве гидроочищенных компонентов авторами допускается использовать следующие компоненты в любой их комбинации: дизельные и керосиновые фракции с низким (до 500 ppm) и сверхнизким содержанием серы (до 15 ppm); легкий и тяжелый газойль; газойль каталитического крекинга; газойль, тяжелый и легкий газойль пиролиза; тяжелый и легкий газойль крекинга; тяжелый дистиллят, дизельная фракция, газойль, вакуумный газойль и керосин термического крекинга; тяжелый дистиллят коксования, дизельная фракция, газойль, вакуумный газойль и керосин

коксования; основание, деасфальтизат, дизельная и керосиновая фракции гидрокрекинга; реактивное топливо.

С использованием перечисленных компонентов, качество которых приведено в таблице 1.2.2.1, авторами предложено 106 топливных композиций, качество которых соответствует требованиям ISO 8217 для остаточных судовых топлив [48].

Таблица 1.2.2.1 – Качество компонентов, используемых для получения судовых топлив [48]

Наименование компонента	Показатели качества				
	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание серы, wppm	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Вязкость при 50 °С, сСт
Остаточный углеводородный компонент (1)	~910	~1000	~45	~124	~165
Остаточный углеводородный компонент (2)	~941	~1130	~-2	~207	~880
Шламное масло	~1093	~4000	~0	~100	~800
Газойль пиролиза	~960	~1000	~0	~80	~10
Легкий газойль	~989	~1590	~-15	~80	~10
Остаток термического крекинга	~1026	~5000	~6	~66	~1213
Гач	~814	~32	~35	~60	~10
400 легкий газойль	~880	~400	~-15	~88	~2
15 легкий газойль	~959	~15	~-18	~61	~2
Дизельная фракция	~860	~15	~0	~60	~2
Основания гидрокрекинга	~838	~100	~39	~210	~18
Гидроочищенное дизельное топливо	~845	~50	~-8	~80	~3

В своем следующем изобретении [49] компания Shell по сути дополнила работу [48], ограничив содержание остаточного углеводородного компонента диапазоном от 10 до 50 мас.%, с описанием еще 60 композиций. Снижение содержания остаточного компонента позволило снизить плотность и вязкость судовых топлив, расширив возможность получения менее вязких марок остаточных топлив RMA-10 и RMB-30 (табл. 1.2.2.2) [49] против полученных ранее RMD-80, RME-180, RMG-180 и RMG-380 (табл. 1.9) [48].

Таблица 1.2.2.2 – Состав и характеристики выборочных образцов судовых остаточных топлив, предложенных компанией Shell [48, 49]

Показатель качества по ISO 8217	Метод испытания	Топливная композиция [48]			Топливная композиция [49]		
		104	105	106	1	2	3
Остаточный углеводородный компонент (1), мас.%		30	30	30	28	28	40
Остаточный углеводородный компонент (2), мас.%		40	50	55	0	0	0
Шламовое масло, мас.%		0	0	0	12	0	0
Дизельная фракция, мас.%		30	20	15	60	43	60
Легкий газойль, мас.%		0	0	0	0	29	0
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	ASTM D 4052	892.3	903.2	907.0	880.0	896.9	861.0
Вязкость при 50 °С, сСт	ASTM D 445	27.03	52.88	62.65	6.334	5.204	6.882
Содержание серы, мас.%	ASTM D 4294	0.082	0.089	0.100	0.0951	0.0970	0.0567
Содержание воды, об.%	ASTM D 95	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Температура вспышки, °С	ASTM D 93 Proc. B (Automatic)	71.5	80.5	85.0	62.0	66.6	62.0
Температура застывания, °С	ASTM D 97	12	6	12	<-27	<-27	18
Общий осадок после старения, мас.%	ASTM D 4870 Proc. B	0.02	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Содержание золы, мас.%	ASTM D 482	0.033	0.049	0.041	0.011	<0.001	<0.001
Содержание V, ppm (мг/кг)	IP 501	1	1	1	1	<1	1
Содержание Na, ppm (мг/кг)	IP 501	12	11	14	8	7	10
Содержание Al, ppm (мг/кг)	IP 501	1	<1	1	18	<1	<1
Содержание Si, ppm (мг/кг)	IP 501	13	27	10	20	1	2
Содержание Ca, ppm (мг/кг)	IP 501	85	116	114	5	2	6
Содержание Zn, ppm (мг/кг)	IP 501	2	3	1	1	<1	<1
Содержание P, ppm (мг/кг)	IP 501	1	2	1	1	<1	<1
Коксуемость (микрометод), мас.%	ASTM D 4530	2.75	3.57	3.78	1.70	2.06	1.18

продолжение таблицы 1.2.2.2

Кислотное число, мг КОН/г	ASTM D 664	1.49	1.88	2.19	0.88	0.06	0.08
Содержание H <sub>2</sub> S, ppm (мг/кг)	IP 570	0.00	<0.01	<0.40	<0.01	<0.01	<0.01
Расчетный индекс ароматизации	ISO-FDIS 8217	788.7	788.6	789.9	808.5	830.9	787.1

Разработка композиции судового топлива на базе остаточного углеводородного компонента не позволила получить дистиллятные судовые топлива по таким показателям, как: коксуемость, цвет и цетановый индекс. Обоими способами получения судового топлива предусмотрена возможность доведения тех или иных характеристик соответствующими присадками, но при этом отсутствуют испытания по оценке их приемлемости к компонентам и готовому продукту [48, 49].

Компания ExxonMobil также активно изучает способы получения низкосернистого судового бункерного топлива [50, 51]. В 2013 году компанией была предложена топливная композиция, ориентированная на снижение содержания компонентов, подвергшихся крекингу, а также остаточных компонентов [50]. В качестве основного компонента судового бункерного топлива предложен гидроочищенный вакуумный газойль. Процесс гидроочистки осуществляется на установке гидроочистки путем контакта вакуумного газойля с водородсодержащим газом в присутствии катализатора гидроочистки VIB/VIII группы на основе оксида алюминия при определенных эффективных условиях. По данному изобретению судовое топливо может представлять собой как 100 % гидроочищенный вакуумный газойль (пример 1), так и смесь гидроочищенного вакуумного газойля со шламовым маслом каталитического крекинга (пример 2), либо керосиновой фракцией (пример 3), либо остатком каталитического крекинга (пример 4), либо тяжелым газойлем каталитического крекинга (пример 6). Примеры, обозначенные в изобретении, не ограничивают его, допускается смешение с различными компонентами, вплоть до липидного (биологического) материала. Способ получения судового бункерного топлива не исключает



возможность применения различных присадок для доведения характеристик до установленных значений. Несмотря на ограниченное количество проведенных испытаний заявленным композициям, очевидно, их несоответствие требованиям, предъявляемым к топливу маловязкому судовому по тем или иным показателям (как минимум по вязкости и плотности).

Второй способ получения судового бункерного топлива, предложенный ExxonMobil [51], заключается в гидроочистке вакуумного остатка с последующим его смешением с гидроочищенными дизельными фракциями. Данный способ также не позволяет получить дистиллятное судовое топливо.

Компания ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» применительно к своей схеме производства в 2015 году раскрыла способ получения экологически чистого судового маловязкого топлива путем смешения гидроочищенного дизельного топлива, гидроочищенного вакуумного газойля и легкого газойля каталитического крекинга [52] в соотношении 83-75:2-6:15-19 % соответственно и добавлением депрессорно-диспергирующей присадки. Качество полученного судового маловязкого топлива соответствует заявленному в изобретении СТО 00044434-022-2013, а по факту удовлетворяет также требованиям ТУ 38.101567-2014, ГОСТ 32510 и ISO 8217 по определенным в работе показателям (табл. 1.2.2.3).

Таблица 1.2.2.3 – Компонентный состав и качество топлива судового маловязкого

Состав, мас.%	Образец			
	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Гидроочищенное дизельное топливо	74	83	77	83
Гидроочищенный вакуумный газойль	5	4	7	2
Легкий газойль каталитического крекинга	21	13	16	15
Показатели качества	Образец			
	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1. Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	7.84	7.67	9.3	9.28
2. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	100	93	96	94

продолжение таблицы 1.2.2.3

3.	Температура застывания, °С	минус 32	минус 40	минус 7	минус 30
4.	Массовая доля серы, %	0.005	0.004	0.009	0.0037
5.	Массовая доля меркаптановой серы, %	0.0001	0.0002	0.0005	0.00015
6.	Массовая доля воды, %	0.0061	0.0057	0.0089	0.0072
7.	Содержание водорастворимых кисло и щелочей	отс.	отс.	отс.	отс.
8.	Йодное число, г йода/100 г топлива	2.80	2.9	3.10	3.23
9.	Зольность, %	отс.	отс.	отс.	отс.
10.	Коксуемость 10%-го остатка разгонки (микрометод), мас.%	0.02	0.02	0.01	0.01
11.	Массовая доля механических примесей, %	0.01	0.01	0.01	0.009
12.	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм	351	368	378	359
13.	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	873.5	881.3	887.0	876.2

В изобретении [52] не говорится про введение противоизносной присадки, при этом фактическое значение смазывающей способности имеет существенный запас качества по данному показателю при ультранизком содержании в топливе серы.

В результате совместной работы ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» и ОАО «Газпром нефть» в 2015 году предложен состав топлива судового маловязкого, содержащий 30 % дизельного топлива «Л» гидрокрекинга и 70 % гидроочищенного дизельного топлива, с фактическим значением массовой доли серы 0.0662 %, что удовлетворяет самым жестким экологическим требованиям (табл. 1.2.1.2). Низкотемпературные характеристики в данном случае доводятся до установленных требований применением присадок [34]. При дальнейшей работе авторами в 2016 году разработан оптимальный компонентный состав судового маловязкого топлива с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами, включающий в себя легкий газойль гидрокрекинга (ЛГГК), ЛГКК, ЛГЗК и гидроочищенную прямогонную дизельную фракцию (г/о ПДФ) [53]. В основу разработки композиций были положены исследования углеводородного состава каждого компонента [54].

Принимая во внимание углеводородный состав, как обоснование особенностей физико-химических, эксплуатационных и экологических свойств каждого компонента (цетановый индекс, температура застывания, содержание серы, смазывающая способность), в работе предложены составы низкозастывающего топлива маловязкого судового без использования депрессорных или депрессорно-диспергирующих присадок (табл. 1.2.2.4).

Таблица 1.2.2.4 – Состав и качество опытных образцов судового маловязкого топлива с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами

Состав, масс. %	Номер образца судового маловязкого топлива						
	1	2	3	4	5	6	7
г/о ПДФ	50	50	40	50	–	–	–
ЛГЗК	20	25	30	50	25	30	50
ЛГКК	30	25	30	–	25	30	–
ЛГТК	–	–	–	–	50	40	50
Показатели качества							
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	885	874	882	847	862	872	839
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2.5	2.5	2.4	2.6	2.3	2.3	2.4
Массовая доля серы, %	0.241	0.296	0.352	0.561	0.304	0.356	0.564
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (WSD 1,4) при 60 °С, мкм	351	318	297	273	314	292	264
Температура застывания, °С	–34	–26	–29	–19	–24	–26	–18

Составы, содержащие до 30 % ЛГЗК, удовлетворяют требованиям российских стандартов. Увеличение количества ЛГЗК до 50 % приводит к увеличению массовой доли серы более 0.5 %.

ООО «Газпром нефтехим Салават» предложили способ получения ТМС с улучшенными экологическими, эксплуатационными, антикоррозионными и низкотемпературными свойствами [54] путем компаундирования с последующей гидроочисткой смеси вакуумной дизельной фракции (продукт вакуумной колонны), тяжелой дизельной фракции (продукт ректификационной колонны), фракции НК-360 °С (верхнее циркуляционное орошение вакуумной колонны), полученных путем атмосферно-вакуумной перегонки, с вакуумным газойлем установки висбрекинга полугудрона. На следующем этапе гидроочищенный компаунд

смешивают с легким газойлем каталитического крекинга, полученным из предварительно гидроочищенного вакуумного газойля. Качество компонентов приведено в таблице 1.2.2.5.

Таблица 1.2.2.5 – Показатели качества компонентов Судового маловязкого топлива

Наименование показателя	Вакуумная дизельная фракция после атмосферно-вакуумной перегонки нефти	Легкий газойль установки каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля	Тяжелая дизельная фракция атмосферно-вакуумной перегонки газового конденсата	Верхнее циркуляционное орошение вакуумной колонны атмосферно-вакуумной перегонки газового конденсата	Вакуумный газойль висбрекинга
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	888.5	889.6	860.5	862.5	891.5
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	5.37	2.37	5.34	2.83	10.21
Массовая доля серы, %	2.055	0.299	1.537	1.414	0.561

Гидроочистку проводят на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторе в среде водорода при давлении 30-50 кгс/см<sup>2</sup> при температуре 360-425 °С.

Каталитический крекинг проводят в адиабатических условиях в паровой фазе, при температуре 460 °С и невысоком избыточном давлении не более 0.69 кгс/см<sup>2</sup> на цеолитсодержащем катализаторе.

При необходимости доведения низкотемпературных характеристик до нормируемых значений допускается добавление депрессорно-диспергирующих присадок.

Описанным способом авторам удалось получить судовое маловязкое топливо с заявленными характеристиками (табл. 1.2.2.6), в том числе удовлетворяющее самым жестким экологическим требованиям.

Таким образом, применение гидрогенизационных процессов позволяет получить экологически чистое топливо, но при этом необходимо учитывать и

потерю некоторых эксплуатационных характеристик, таких как смазывающая способность топлива, низкотемпературные характеристики, что решается применением соответствующих присадок. Необходимо отметить, что проблеме смазывающих свойств низкосернистых судовых топлив посвящено ограниченное количество работ [62] и на данный момент нет сформированного решения о необходимости применения противоизносных присадок в судовом топливе.

Таблица 1.2.2.6 – Соотношение вовлекаемых компонентов и качество судового маловязкого топлива

Состав, масс. %	Пример				
	1	2	3	4	5
1. Компонент СТ	65	65	65	50	90
в том числе					
– вакуумная дизельная фракция после атмосферно-вакуумной перегонки нефти	60	60	56	40	85
– тяжелая дизельная фракция атмосферно-вакуумной перегонки газового конденсата	20	20	20	20	5
– верхнее циркуляционное орошение вакуумной колонны атмосферно-вакуумной перегонки газового конденсата	20	20	19	40	5
– вакуумный газойль висбрекинга	–	–	5	–	5
2. Легкий газойль установки каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля	35	35	35	50	10
3. Депрессорно-диспергирующая присадка	–	0,03	–	–	–
Показатели качества	Пример				
	1	2	3	4	5
1. Вязкость кинематическая при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	3.1	3.2	3.8	3.8	3.0
2. Цетановый индекс	45	44	43	40	45
3. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	73	73	75	74	71
4. Массовая доля серы, %	0.04	0.04	0.06	0.1	0.07
5. Содержание воды, %	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
6. Массовая доля механических примесей, %	отс.	отс.	0.001	отс.	отс.
7. Коксуемость, %	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01
8. Зольность, %	0.007	0.008	0.007	0.009	0.007
9. Температура текучести, °С	-11	-25	-10	-10	-14
10. Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	866	869	870	865	875

Аналогично работе [34] в 2017 году ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» с целью расширения сырьевых ресурсов также

в качестве компонента маловязкого судового топлива предложило использовать остаток гидрокрекинга, но уже в составе с прямогонной дизельной фракцией либо гидроочищенным дизельным топливом и получением при этом массовой доли серы до 0.2 % и до 0.05 % соответственно [55].

Остаток гидрокрекинга с качественными характеристиками, указанными в таблице 1.2.2.7, получают путем каталитического крекинга сырья, представляющего собой смесь широкой фракции вакуумного газойля (320 – 460 °С) с тяжелым газойлем замедленного коксования и остатками маслблока.

Таблица 1.2.2.7 – Качество кубового остатка гидрокрекинга

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Текущее значение
1.	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	ASTM D 4052 или ГОСТ 3900	845.1
2.	Содержание общей серы, ppm	ГОСТ Р 51947	4
3.	Фракционный состав, °С НК КК	ASTM D 1160	345 565
4.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ГОСТ 6356	228
5.	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33 или ASTM D 445	5.05
6.	Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	15
7.	Содержание азота, ppm	ASTM D 4629	0.05
8.	Содержание сероводорода, мг/кг	ГОСТ 32505	отсутствие

Заявленный способ позволяет не только расширить сырьевые ресурсы получения топлива маловязкого судового, но и получить низкосернистое топливо, температуру застывания которого доводят применением депрессорно-диспергирующих присадок (табл. 1.2.2.8).

Таблица 1.2.2.8 – Качество топлива судового маловязкого

Состав, мас. %	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Прямогонная дизельная фракция	65	70	–	–
Гидроочищенное дизельное топливо	–	–	65	60
Остаток гидрокрекинга	35	30	35	40

продолжение таблицы 1.2.2.8

Показатели качества	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1. Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	10.46	9.445	10.19	11.32
2. Температура вспышки в закрытом тигле, °С	79	66	76	82
3. Температура застывания, °С	-17	-16	-14	-16
4. Массовая доля серы, %	0.118	0.131	0.0005	0.0005
5. Массовая доля меркаптановой серы, %	0.0008	0.0006	0	0
6. Массовая доля воды, %	0.0026	0.002	0.0013	0.0015
7. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отс.	отс.	отс.	отс.
8. Йодное число, г йода/100 г топлива	0.67	1.91	1.84	1.89
9. Зольность, %	0.001	0.002	0.002	0.002
10. Коксуемость 10%-го остатка разгонки (микрометод), мас.%	0.01	0.03	0.03	0.03
11. Массовая доля механических примесей, %	0.001	0.001	0.001	0.001
12. Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм	297	350	392	395
13. Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	840.1	837.9	834.0	834.3

Средневолжским научно-исследовательским институтом совместно с Самарским государственным техническим университетом предложены две альтернативные рецептуры и технологии получения ТМС, которое используется для речных судов, с содержанием серы до 0.5 % [56]. В состав первой рецептуры входят компонент дизельного топлива летнего : атмосферный газойль : вакуумное дизельное топливо в соотношении 30 – 40 % : 20 – 40 % : до 100% соответственно. В следующей рецептуре доля дизельного топлива летнего заменена более дешевым компонентом – атмосферным газойлем и соотношение составило 10 – 20 % : 60 – 80 % : до 100% для компонента дизельного топлива летнего : атмосферного газойля : вакуумного дизельного топлива соответственно.

По результатам исследований для доведения низкотемпературных характеристик судового маловязкого топлива, полученного по второй рецептуре, до установленных требований потребовалось введение депрессорной присадки Dodiflow 4302 в количестве 100 ppm.

Физико-химические свойства полученного топлива приведены в таблице 1.2.2.9.

Таблица 1.2.2.9 – Качество полученных образцов судового маловязкого топлива

Показатели качества	Норма по ТУ 38.101567–2005 (I вид)	Судовое маловязкое топливо	
		Рецептура I	Рецептура II
1. Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	не более 11.40	7.56	9.30
2. Температура, вспышки в закрытом тигле °С	не ниже 62	98	76
3. Температура застывания, °С	не выше –10	–12	–18
4. Массовая доля серы, %	не более 0.50	0.403	0.487
5. Массовая доля меркаптановой серы, %	не более 0.025	0.004	0.003
6. Массовая доля воды, %	Следы	Отс.	Отс.
7. Массовая доля механических примесей, %	не более 0.02	Отс.	Отс.
8. Коксуемость, %	не более 0.2	0.013	0.008
9. Зольность, %	не более 0.01	Отс.	Отс.
10. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.	Отс.
11. Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	не более 0.893	0.872	0.868
12. Йодное число, I <sub>2</sub> /100 г топлива	не более 20	1.18	1.23

Дополнительно авторами были проведены исследования по применению противодымной присадки Lubrizol ADX 3880 на промышленной партии судового маловязкого топлива, показано уменьшение загрязняющих веществ в отходящих газах, что приводит к улучшению экологических свойств топлива.

В научной работе [57] предложен способ получения судовых остаточных топлив с низким содержанием серы из трех групп сырья: декантойля, гудрона и асфальта, используемых для получения основного компонента – смеси ЛГЗК и тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК). Смешением смеси ЛГЗК и ТГЗК с г/о ПДФ, дизельной фракцией



гидрокрекинга (ДФГК) и ЛГКК получают три марки судовых остаточных топлив: RMA 10, RMA-30 и RMA-80 с содержанием серы 0,5 %. Автором предложено проводить оценку стабильности топлива с помощью трехкомпонентной фазовой диаграммы, основываясь на углеводородном составе компонентов с учетом содержания серы, осадка после старения, вязкости и плотности. В данном случае стабильность рассматривается, как совместимость смешиваемых компонентов и не позволяет оценить сохранение качества при хранении топлива.

В работах [34, 36, 55-57], описывающих получение низкосернистого топлива расчётным смешением компонентов в зависимости от их качества также отсутствует информация о введении противоизносной присадки, при этом в некоторых из них [34, 55] содержание серы ультранизкое, но смазывающая способность не превышает требований европейских стандартов, предъявляемых к дистиллятным судовым топливам.

ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» совместно с Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом опубликовали результаты работы по экстракционной очистке вакуумных газойлей, являющихся сырьем, в том числе для судовых топлив [58-60]. Авторами оценены недостатки гидрогенизационных технологий облагораживания вакуумных газойлей. К ним относятся недостаточное снижение азотсодержащих соединений и аренов; сокращение ресурсов дизельного топлива вследствие необходимости снижения конца кипения с целью уменьшения содержания гомологов дибензотиофена; применение катализаторов и водорода при жестких условиях проведения процесса, что тянет за собой значительные капиталовложения и удельные энергозатраты. Одновременно с этим отмечено, что полициклоарены, гетероциклические азот- и сераорганические соединения ароматического характера легко экстрагируются полярными селективными растворителями. Что и было предложено в качестве экстракционного облагораживания вакуумных газойлей с получением рафинатов, удовлетворяющих современным

требованиям к топливам маловязким судовым по содержанию серы. Так в работе [59] в качестве растворителя предложен N-метилпирролидон, одноступенчатая экстракционная очистка которым позволяет снизить содержание серы в 3.84 раз, диаренов в 4.4 раз, триаренов более чем в 10 раз вплоть до их полного удаления в зависимости от массового соотношения растворителя к сырью, с выходом рафината до 68.8 %. Отмечена возможность большей степени очистки в результате двух- и трёхступенчатой экстракции в перекрёстном токе, но при этом выход рафината уменьшается.

В работе [60] в качестве растворителя предложен ацетонитрил, который по сравнению с N-метилпирролидоном менее селективен по отношению к аренам и гетероциклическим компонентам, но обладает невысокой температурой кипения, вязкостью, теплотой испарения, соответственно может применяться при более высоких соотношениях к сырью из-за меньших затрат на регенерацию и дает повышенный выход рафината. Показано, что двухступенчатая экстракция легкого вакуумного газойля в перекрестном токе приводит к снижению серы в рафинате до 1 % при массовом соотношении ацетонитрила к сырью 2:1. Увеличения выхода рафината со снижением содержания серы в нем авторы добиваются путем применения экстракционной системы ацетонитрил – гексан.

Также в качестве растворителя рассмотрен диметилформаид [58], для которого, подобно ацетонитрилу, характерна меньшая степень извлечения сернистых соединений, аренов и гетероциклических компонентов по сравнению с N-метилпирролидоном. Эффективность экстракции предложено повысить путем применения экстракционной системы, включающей в себя помимо полярного растворителя неполярный, например, ундекан.

Описанный подход [58-60] является перспективным и на данный момент подлежит дальнейшему изучению в части оценки качества готового продукта.

### 1.2.3. Получение судового маловязкого топлива из товарных нефтепродуктов

Часть исследований направлена на изучение способов получения судовых топлив из менее ценных [63] либо непригодных к использованию по назначению [64] товарных продуктов.

Специалистами Санкт-Петербургского государственного технологического института предложен способ получения судового маловязкого топлива смешением таких товарных нефтепродуктов, как газойль тяжелый вакуумный, газойль особо тяжелое ИСО-F-D4, газойль легкое ИСО-F-D2 и топливо дизельное ЕВРО, летнее сорт С [63]. Перед смешением каждый компонент был проанализирован по показателям, установленным в соответствующем нормативном документе (табл. 1.2.3.1).

Таблица 1.2.3.1 – Фактические значения показателей качества компонентов

Показатель	Газойль тяжелый вакуумный	Газойль особо тяжелое ИСО-F-D4	Газойль легкое ИСО- F-D2	Топливо дизельное ЕВРО, летнее сорт С
	ТУ 0258- 001- 7645399- 2015	ТУ 19.20.26-01679198169- 2017		ГОСТ Р 52368-2013
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	926.9	890.4	831.1	836.2
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	157	98	43	74
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с при Т, °С	18.5/50	11.3/50	3.68/20	3.01/40
Зольность, %	отс.	отс.	0.004	отс.
Коксуемость, %	0.37	0.15	0.03	0.01
Массовая доля серы, мас.%	1.98	0.612	0.209	$7.3 \cdot 10^{-4}$
Температура застывания, °С	22	-7	-26	-
Предельная температура фильтруемости, °С	-	-	-20	-24
Температура помутнения, °С	-	-	-	-6
Массовая доля воды, %	отс.	отс.	отс.	отс.
Массовая доля механических примесей, мас.%	отс.	отс.	отс.	отс.
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отс.	отс.	отс.	отс.

продолжение таблицы 1.2.3.1

Фракционный состав:				
– при температуре 250 °С перегоняется, % об	-	-	-	27
– при температуре 350 °С перегоняется, % об.	-	-	-	94
– 95 % об. перегоняется при температуре, °С	-	-	-	343

При расчете соотношений компонентов для приготовления судового маловязкого топлива ограничивающими были следующие параметры:

- для газойля тяжелого вакуумного – высокие значения по вязкости, содержанию серы и температуры застывания;
- для газойля особо тяжелого ИСО-F-D4 – высокое содержание серы;
- для газойля легкого ИСО-F-D2 – низкая температура вспышки;
- для топлива дизельное ЕВРО, летнее сорт С – высокая стоимость.

Исходя из фактических данных и ограничений, были подобраны составы образцов (табл. 1.2.3.2), соответствующие определенным видам судового маловязкого топлива (табл. 1.2.3.3).

Таблица 1.2.3.2 – Рецептуры судового маловязкого топлива

Компоненты	Образец судового маловязкого топлива		
	1	2	3
Газойль тяжелый вакуумный	50	45	-
Газойль особо тяжелое ИСО-F-D4	-	-	60
Газойль легкое ИСО-F-D2	20	15	-
Топливо дизельное ЕВРО, летнее сорт С	30	40	40

Таблица 1.2.3.3 – Качество полученных образцов судового маловязкого топлива

Показатель	Нормируемое значение	Образец судового маловязкого топлива		
		1	2	3
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с,	не более 11.4	11.3	11.2	11.2
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С,	не ниже 61	65	66	84
Температура застывания, °С	не выше -10	-11	-13	-14
Массовая доля серы, %, вид I	не более 0.5			0.37
			0.924	
		1.08		
вид II	не более 1.0			
вид III	не более 1.5			

продолжение таблицы 1.2.3.3

Массовая доля воды	следы	отс.	отс.	отс.
Коксуемость, %	не более 0.2	отс.	отс.	0.123
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие	отс.	отс.	отс.
Зольность, %	не более 0.01	отс.	отс.	отс.
Массовая доля механических примесей, %	не более 0.02	отс.	отс.	отс.
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 893	880.5	873.9	867.9
Стабильность/совместимость		2/2	2/2	2/2

Несмотря на значительное вовлечение топлива дизельного ЕВРО (30 – 40%) в приготовление топлива маловязкого судового, современным требованиям удовлетворяет только образец № 3. Стоимость его составляет 34420 руб./т, что, по мнению авторов, сопоставимо с существующей стоимостью судовых топлив.

В 2019 году опубликовано изобретение [64], которое по заявлению автора позволяет получать маловязкие судовые топлива из лежалых мазутов, потерявших потребительские свойства, путем воздействия на непрерывный поток обрабатываемого продукта перемешиванием и ионизацией УФ-излучением, однако экспериментальные данные не подтверждают этого.

### **1.3. Перспективные методы оценки эксплуатационных свойств судовых топлив**

Анализ опубликованных данных показал, что вовлечение тяжелых дистиллятных фракций в состав ТМС не только обеспечивает увеличение выхода светлых нефтепродуктов, но и приводит к ухудшению низкотемпературных свойств. Решением данной проблемы является введение депрессорно-диспергирующих присадок. [26, 28, 33, 34, 36-40, 46]. Оценка эффективности действия присадок только по температуре застывания топлива не дает гарантий сохранения его качества при использовании в реальных условиях. Так, в 2015 году, на фоне возникновения случаев забивки фильтров дизельным топливом, возникла необходимость разработки метода,

позволяющего оценить чистоту используемых присадок. Метод был разработан ОАО «ВНИИ НП» – СТО 11605031-093-2015 «Метод квалификационной оценки чистоты присадок» [65], и позволяет на стадии входного контроля оценить чистоту депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП), путем определения коэффициента фильтруемости по ГОСТ 19006 топлива без присадки и с присадкой в максимально рекомендованной концентрации. Условием чистоты является непревышение разности между полученными значениями установленной нормы – 2.

Большинство работ по подбору ДДП основано на оценке изменения температуры застывания от количества введенной присадки [29, 37, 38, 66]. Но в ходе исследований сталкиваются и с необходимостью оценки других низкотемпературных характеристик и стабильности топлив. Один из подходов к оценке эффективности действия присадок описан в работе [47], где авторы предлагают оценивать их влияние на температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и седиментационную устойчивость топлива. Снижение низкотемпературных характеристик, получение стабильного при холодном хранении топлива являются признаком эффективности действия ДДП, обеспечивают бесперебойную работу техники и конкурентоспособность продукта. И если данный вопрос глубоко изучен для дизельных топлив, депрессорно-диспергирующие присадки в которых используются уже около 40 лет, то применительно к судовым топливам подход к оценке данными методами только начинает формироваться.

Авторами работы [67], исходя из механизма действия депрессорных присадок, предположено, что при подборе присадок к топливу необходимо оценить содержание в нем твердых парафинов. С этой целью компоненты, планируемые для применения при приготовлении судового топлива, были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу. Зависимости эффективности действия депрессорных присадок на температуру застывания исследуемых среднедистиллятных фракций от содержания углеводородов в данной работе не приведено, хотя ранее в работах [28, 68] на примере

применения присадок типа ВЭС показано, что депрессорные свойства присадок находятся в зависимости и от содержания активного вещества в них, и от фракционного и углеводородного состава компонентов, используемых для приготовления топлива маловязкого судового. По результатам исследований авторам удалось установить, что приемистость компонентов к депрессорной присадке максимально зависит от содержания парафиновых углеводородов и увеличивается с ростом их молекулярной массы.

Изучение детального углеводородного состава среднестиллятных фракций с учетом анализа состояния и доли гидрогенизационных и термодеструктивных процессов в общем балансе процессов переработки нефти в России позволило разработать составы ТМС с пониженной температурой застывания и экологическими свойствами без применения каких-либо присадок [54]. Авторами изучены зависимости таких важных характеристик, как цетановый индекс, смазывающая способность, температура застывания от содержания определенных типов углеводородов в каждой фракции, возможной для применения в качестве компонента топлива маловязкого судового. Оценка углеводородного состава осуществлялась методом хромато-масс-спектрометрии.

В работах [69, 70] авторы поднимают вопрос оценки стабильности и совместимости судовых топлив в связи с возникающей необходимостью смешения разных продуктов в условиях их применения непосредственно на судах. Стабильность и совместимость предложено оценивать комплексом методов, которые основаны на старении топлив, приводящем к смещению адсорбционного равновесия асфальтенов и их осаждению, и включающем в себя определение ксилольного и толуольного эквивалентов по ГОСТ Р 50837.4 и ГОСТ Р 50837.3 соответственно, общий осадок по ГОСТ Р 50837.6, стабильность и совместимость по пятну по ГОСТ Р 50837.7. Поскольку данные методы не могут быть использованы в качестве экспрессных, авторами предложены к рассмотрению такие методы, как

диэлькометрический, оптический и основанный на определении магнитной восприимчивости.

В 2018 году Сибирским государственным университетом водного транспорта проведены сравнительные испытания быстроходного дизеля при использовании дизельного топлива и топлива маловязкого судового [71]. Из полученных результатов установлено, что применение топлива маловязкого судового взамен дизельного приводит к увеличению удельного эффективного расхода топлива, увеличению в отработавших газах содержания монооксида углерода, суммарных углеводородов и дымности, появлению оксидов серы, что связано с ухудшением процессов смесеобразования и сгорания при использовании топлива маловязкого судового. Но, поскольку экономически целесообразнее применять именно топливо маловязкое судовое, авторы рекомендуют использовать гомогенизаторы, скрубберы и присадки для улучшения энергетических и экологических характеристик.

Занимаясь изучением эксплуатационных и физико-химических свойств судовых маловязких топлив, а также сохранением качества продукта во времени, авторы работ [72-74] предложили в качестве экспрессного метода использовать метод ЯМР-спектроскопии и релаксометрии с инверсией интегрального преобразования. В работах описаны условия проведения испытаний и предположено, что значения времен релаксации зависят от соотношения разных типов углеводородов в нефтепродукте. Авторы утверждают, что описанным методом можно однозначно идентифицировать вид и марку топлива. В следующей работе [75] коллективом кафедры физики Калининградского государственного технического университета в качестве альтернативного метода исследования топлива маловязкого судового рассмотрен метод флуоресценции. В работе приведены спектры флуоресценции разных продуктов, показано, что они отличаются по форме, интенсивности и длинам волн, что может быть использовано для создания методики идентификации и контроля качества судовых топлив. В 2019 году



специалисты университета предложили еще один метод для идентификации судовых топлив – метод анализа спадов оптической плотности топлив с ростом длины волны, основанный на нахождении распределений параметров окраски [76]. Основой данной разработки является предположение, что значение параметров окраски определено соотношением ароматических углеводородов, которое отличается для разных нефтепродуктов.

#### **1.4. Улучшение эксплуатационных свойств маловязкого судового топлива за счет присадок**

Исследования [28, 33-40, 66, 67], направленные на использование продуктов процессов глубокой переработки нефти для получения топлива маловязкого судового, раскрывают необходимость применения депрессорно-диспергирующих присадок, что связано с более высокой температурой застывания предлагаемых компонентов. Как уже отмечено ранее, недостаток данных исследований заключается в оценке эффективности действия присадок только по температуре застывания, хотя наиболее показательными для использования топлива в реальных условиях являются такие низкотемпературные характеристики как предельная температура фильтруемости, температура помутнения и седиментационная устойчивость. Подход с использованием обозначенных низкотемпературных характеристик хорошо изучен на дизельном топливе [77-79] и только с недавнего времени рассматривается применительно к ТМС [47]. Присадки, допущенные к применению в дизельном топливе, не дают положительных результатов на базе ТМС, что связано с большим содержанием высокоплавких н-парафиновых углеводородов в ТМС относительно дизельного топлива, соответственно, в данном направлении требуется дополнительное проведение исследований [47].

Известно, что депрессорные присадки в используемых концентрациях не влияют на температуру помутнения топлив, а оказывают влияние на

температуру застывания и предельную температуру фильтруемости топлив, замедляя рост кристаллов парафинов, не препятствуя их образованию.

Эффективность действия депрессорных присадок, определяется главным образом их химическим составом и строением молекул, а также углеводородным и компонентным составом топлива, особенно содержанием в них твердых парафинов [67].

До сих пор нет единого мнения о механизме действия депрессоров на парафиновые углеводороды в нефтепродуктах. Из всех существующих представлений наиболее распространенными являются поверхностно-адсорбционная и сокристаллизационная теории [24, 80].

Необходимость применения антиокислительных присадок в ТМС очевидна, в связи с изменением компонентного состава при вовлечении тяжелых фракций переработки нефти в части увеличения в них непредельных углеводородов. Содержание непредельных углеводородов при сгорании топлива приводит к повышенному смолообразованию и ухудшению качества при хранении. Окислительные процессы и ингибирующее действие на них антиокислительных присадок в основном исследованы для реактивных топлив, бензинов и продуктов глубокого гидрирования и гидрокрекинга [24, 81-84]. Установлено, что процессы окисления топлив сложны и протекают не только по хорошо изученному радикально-цепному механизму, но и представляют собой окислительную конденсацию ароматических и гетероциклических соединений, уплотнение полициклических ароматических углеводородов, а также коллоиднохимические превращения продуктов конденсации [81, 85-87]. Процессы создания антиокислительных присадок и изучения их действия на разные виды топлива не получили своего развития в таких масштабах, как, например, для депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок, поскольку было установлено, что применение гидрогенизационных процессов решает проблему окисления топлива [81], но при этом необходимо учитывать потерю таких эксплуатационных характеристик, как смазывающая

способность топлива [62], для компенсации которой можно использовать противоизносные присадки, но применительно к судовым топливам их эффективность практически не изучена, как и отсутствуют исследования, каким образом повлияет введение присадки на экологические показатели выхлопных газов [88].

Таким образом, обзор современных данных отечественной и зарубежной литературы демонстрирует растущий интерес исследователей и производителей к судовым топливам, разработку новых подходов и методов к подбору и получению компонентов. Но, несмотря на это, ужесточение требований к качеству ТМС, необходимость повышения глубины переработки нефти и рентабельности российских НПЗ в условиях импортозамещения ставит задачу расширения сырьевой базы и оптимизации состава ТМС в ряд актуальных. Исследователями предложены в качестве компонентов ТМС не только широкий спектр промежуточной продукции: ЛГКК, ЛГЗК, ПДФ, дизельное топливо “Л” гидрокрекинга, легкий газойль каталитического крекинга, гидроочищенное дизельное топливо, остаток гидрокрекинга и др., но и товарные продукты, в том числе потерявшие свои первоначальные свойства в результате длительного хранения. Ведущие институты занимаются исследованиями полученных композиций, оценивают влияние компонентного состава, разрабатывают новые методы оценки либо адаптируют существующие. Эксплуатационные свойства продукта улучшают путем введения различных присадок. Вместе с тем, сведения об обоснованности выбора компонентов и присадок, о механизмах действия присадок в ТМС очень ограничены, носят чисто эмпирический характер и не опираются на теоретические исследования, объясняющие механизм взаимодействия углеводородов в топливно-дисперсной системе. К началу наших исследований отсутствовали данные о способе комплексной оценки сохранения свойств топлива маловязкого судового при изменении рецептур с использованием ресурсов процессов глубокой переработки нефти, отсутствуют доказательства протекания радикальных реакций в процессе

хранения тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения и ингибирующего действия на эти процессы антиокислительных присадок. Практически не применяются методы математического моделирования, учитывающие комплементарность и компенсируемость состава и физико-химических характеристик компонентов в процессе создания и оптимизации рецептур ТМС.

## **ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1. Объект 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 различного происхождения с бензином замедленного коксования (ГСДФ); кубового остатка атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования (КО); среднестиллятной фракции атмосферной перегонки ловушечного продукта (СДФЛ); дизельной фракции замедленного коксования (ДФЗК); 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 гидрирования и десульфуризации; побочных продуктов нефтехимии (низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ)) и нефтепереработки (ловушечный нефтепродукт (ЛН)).

### **2.2. Методы исследований**

В работе для анализа и испытаний исходных, целевых и промежуточных продуктов наряду со стандартизованными методиками определения характеристик нефтепродуктов применялись такие физико-химические методы исследования, как газожидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, гель-проникающая хроматография, УФ спектроскопия, потенциометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

Исследования каждого компонента, топливных композиций проводились в соответствии со схемой исследований, представленной в таблице 2.2.1. При этом сравниваемые результаты испытаний оценивались одним и тем же методом.

Таблица 2.2.1 – Схема исследований компонентов и топливных композиций, исходных, с вводом присадок, подвергнутых различным процессам десульфуризации

Показатели	Метод испытания	Исходные компоненты																																													
		ТМС № 1-7			Компоненты + ДДП			ТМС № 5, 6, 7 + ДДП			УДФ, ЛГЗК, КО + АОП			ТМС № 5, 6, 7 + АОП			ТМС № 6, ТМС № 6 <sub>окисл.</sub> , ТМС № 6 <sub>г/о</sub>			УДФ, УДФ <sub>окисл.</sub> , УДФ <sub>г/о</sub>			Экстракт ТМС № 6 <sub>окисл.</sub>			сталь марок Ст3сп, 12Х18Н10Т			ЛН			М-100, М-100 + 1 % ЛН			RMG-380, RMG-380 + 0.1 % ЛН			ТМС, ТМС + 1% ЛН, ТМС + СДФЛ			ТМС № 1-4 + НМПЭ			ЛГЗК г/о			ТМС № 5, ТМС № 5 <sub>г/о</sub> , ТМС № 5 + ЛГЗК <sub>г/о</sub>
Обсуждение результатов в разделах		3.1, 3.2, 3.3	3.1	3.2	3.2	3.3	3.3	3.4	3.4	3.4, 3.4.1	3.4.1	3.5.1	3.5.1	3.5.1	3.5.1	3.5.2	3.5.3	3.5.3																													
Температура застывания	ГОСТ 20287 (метод Б)	+	+	+	+		+	+				+	+	+	+	+		+																													
Вязкость кинематическая	ГОСТ 33	+	+		+		+	+				+	+	+	+	+		+																													
Массовая доля серы	ГОСТ Р 51947 (рентгенофлуоресцентная спектрометрия)	+	+				+	+				+	+	+	+	+	+	+																													
Плотность при 15°С	ГОСТ Р 51069	+	+				+	+					+	+	+	+		+																													
Плотность при 15°С	ASTM D 4052											+																																			







Отбор исходных компонентов, используемых для компаундирования лабораторных образцов, проводился по ГОСТ 2517 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб» [89].

Плотность при 20 °С определялась для мазута топочного М-100 и ТМС по ГОСТ 3900 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [90]. Для ловушечного нефтепродукта оценку плотности проводили при 15 ° по ASTM D 4052 «Стандартный метод испытания для определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API жидкостей с использованием цифрового ареометра» [91]. Плотность остальных исследуемых образцов оценивали при 15 °С по ГОСТ Р 51069 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» [92].

Сущность метода ASTM D 4052 заключается во введении небольшого объема (1 – 2 мл) жидкой пробы в осциллирующую пробоотборную трубку, при этом по изменению частоты качания, вызванному изменением массы трубки, и данным по калибровке определяется плотность при заданной температуре. Плотность по ASTM D 4052 определяли при 15 °С на плотномере DE-40, в основе измерения которого заложен частотно-резонансный принцип. Ячейка плотномера термостатируется с точностью до 0.01 °С, точность результата составляет  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> [91].

Определение плотности по ГОСТ Р 51069 [92] и ГОСТ 3900 [90] осуществляли на термостатирующем аппарате TLC-3 с применением ареометров типа АНТ-1 и АНТ-2 по ГОСТ 18481 «Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия» в испытуемый продукт при температуре 15 °С и 20 °С соответственно. Термостат TLC-3 способен поддерживать заданную температуру в диапазоне от –40 °С до +80 °С с точностью до ±0.2 °С. Контроль температуры осуществлялся по термометрам типа ТЛ-4 по ТУ 25-2021.003 «Термометры ртутные стеклянные лабораторные».

Содержание серы оценивали по ГОСТ Р 51947 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии». Испытания проводились на анализаторе Lab-X3500, оснащённом пропорциональным газонаполненным детектором и позволяющем оценивать содержание серы от 3 мг/кг, путем помещения испытуемого образца в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения, измерения характеристики энергии возбуждения и сравнения полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов [93].

Вязкость кинематическую определяли по ГОСТ 33 «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости» и для определенного объема образца вычисляли как произведение времени его истечения на постоянную вискозиметра при заданной температуре [94]. Испытания проводились с использованием капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-4 по ГОСТ 10028-81 «Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия» [95] и термостата жидкостного ВИС-Т-09-3, позволяющего работать в диапазоне регулирования температуры от +20 °С до +150 °С с нестабильностью поддержания установленной температуры  $\pm 0.01$  °С.

Температуру вспышки в закрытом тигле фиксировали по ГОСТ ISO 2719 «Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса» (метод А) на анализаторе HFP 339 [96], который снабжен стеклянным датчиком Pt 100, фиксирующим температуру вспышки от 0 °С до 400 °С с точностью 0.1 °С. Температуру вспышки в открытом тигле по ASTM D 92 «Стандартный метод определения температуры вспышки и температуры воспламенения нефтепродуктов в открытом тигле Кливленда» [97] анализировали на аппарате ТВ-2, обеспечивающем испытание нефтепродуктов с температурой вспышки от 79 °С до 360 °С, которая фиксировалась с использованием термометра ТН 2М

по ГОСТ 400 «Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия» [98]. Температура вспышки представляет собой наименьшую температуру, при которой происходит возгорание паров над нефтепродуктом с распространением пламени по поверхности жидкости от внешнего источника зажигания.

За температуру застывания по ГОСТ 20287 метод Б «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания», определенную на аппарате ЛЗН-75, принимали температуру, при которой предварительно нагретый образец остается неподвижным в результате его охлаждения с регламентированной скоростью [99]. Контроль температуры выполняли по термометру ТН-6 по ГОСТ 400 «Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия» [98].

Температуру помутнения фиксировали с использованием метода Б ГОСТ 5066 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» на установке ЛТЗ, как температуру, при которой происходили визуальные изменения образца по сравнению с эталонной пробой в условиях понижения температуры охладительными смесями [100]. Контроль температуры осуществляли по термометру ТН-8М по ГОСТ 400 «Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия» [98].

Предельную температуру фильтруемости на холодном фильтре по ГОСТ 22254 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» оценивали на аппарате FPP 5Gs методом постепенного охлаждения испытуемого топлива с интервалами в 1 °С и стекании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме 1961 Па [101]. Определение вели до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что время наполнения пипетки превышает 60 с, или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд. Аппарат FPP 5Gs способен автономно

охлаждать тестовую ячейку до минус 69 °С и ниже, что позволяет анализировать топливо с температурой фильтруемости ниже минус 35 °С.

Испытания по определению коксового остатка по ISO 10370 «Нефтепродукты. Определение коксового остатка. Микрометод» [102] / ASTM D 4530 «Стандартный метод испытаний по определению углеродных остатков в нефтепродуктах (микрометод)» [103] проводили на анализаторе Alcor MCRT-160, в котором взвешенная аликвота пробы продукта помещалась в стеклянную пробирку и нагревалась до 500 °С в потоке азота в течение определенного времени. Летучие вещества, образующиеся во время реакции, уносятся инертным газом. За коксовый остаток принимался остаток углистого типа, взвешенный на весах лабораторных XS модификации XS204, обеспечивающих точность взвешивания до  $\pm 0.1$  мг.

Коксуемость определялась по ГОСТ 19932 «Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона» [104] на аппарате ТЛ 1-04.1 путем помещения взвешенной массы 10%-ого (по объему) остатка от перегонки нефтепродукта по ГОСТ 2177 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [105] в тигель с последующим его выпариванием и пиролизом. При интенсивном нагревании в муфельной печи ПЭ-4820 остаток подвергался реакциям распада и коксования с образованием углеродистого остатка, который после охлаждения взвешивался на лабораторных весах XS модификации XS204. Оставшийся остаток, выраженный в процентах, принимался за результат испытания.

Массовую долю воды по ГОСТ 2477 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» определяли с использованием аппарата АКОВ-10 и колбонагревателя ПЭ-4100 М [106]. 100 см<sup>3</sup> испытуемого топлива в присутствии несмешивающегося с водой растворителя в соотношении 1:1 нагревают в колбе с обратным холодильником. Конденсированный растворитель и вода постоянно разделяются в ловушке, причем вода остаётся в градуированном отсеке ловушки, растворитель возвращается в дистилляционный сосуд. АКОВ-10 позволяет определять

содержание воды в диапазоне от 0 до 10 см<sup>3</sup>, причем содержание воды до 0.03 см<sup>3</sup> считается следами.

Сущность метода определения массовой доли меркаптановой серы по ГОСТ 17323 «Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием» заключается в определении содержания в испытуемом продукте меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра [107] с использованием титратора автоматического серии Т модели Т50.

Зольность по ГОСТ 1461 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности» определяли сжиганием навески исследуемого нефтепродукта с последующим прокаливанием твёрдого остатка в муфельной печи ПЭ-4820 при температуре (775±25) °С до постоянной массы, которую контролировали с использованием весов лабораторных XS модификации XS204 [108].

Для оценки углеводородного состава компонентов и топливных композиций разработана схема комбинаторного использования методов испытаний:

– содержание непредельных углеводородов в нефтепродукте вычисляли по формуле, приведенной в п. 1.4.4 ГОСТ 2070 «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов», предварительно определяя йодное число, выраженное в граммах I<sub>2</sub>, присоединяющегося к 100 г топлива при оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия после обработки образца спиртовым раствором йода [109].

– содержание ароматических углеводородов определяли по ГОСТ EN 12916 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции» на жидкостном хроматографе ProStar с рефрактометрическим детектором [110]. Сущность метода заключается в разбавлении образца определенной массы

гептаном, и вводом известного объема полученного раствора в высокоэффективный жидкостной хроматограф, оснащенный полярной колонкой с привитой аминофазой Zorbax NH<sub>2</sub> (4.6×250 мм, 5 мкм) и предколонкой Zorbax NH<sub>2</sub> (4.6×12.5 мм, 5 мкм). Колонка обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения моно-, ди- и три+-. Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки (в качестве элюента используется гептан, скорость потока 1 мл/мин). Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе калибровочных стандартных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов в образце. Сумма массовых долей ди- и три+-ароматических углеводородов соответствует массовой доле поли-ароматических углеводородов. Общая массовая доля ароматических соединений представляет сумму моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов.

– оценка содержания парафино-нафтеновых углеводородов проводилась методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в сравнении с методом нормализации с учетом известного количества непредельных и ароматических углеводородов.

Массовую долю механических примесей оценивали по ГОСТ 6370 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей» [111]. Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием при (105±2) °С в шкафу

сушильном «ЭКРОС» модели ES-4610, обеспечивающем точность поддержания температуры  $\pm 1$  °С в рабочем диапазоне температур от комнатной до +300 °С, и взвешиванием на весах лабораторных XS модификации XS204.

Определение фракционного состава по ГОСТ 2177 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» выполняли на анализаторе Herzog HDA 627 перегонкой 100 см<sup>3</sup> испытуемого образца при условиях, соответствующих природе продукта (ГОСТ 2177 табл. 1), анализ проводится в полностью автоматическом режиме с контролем всех параметров, процедур, обработкой результатов и функциональной диагностикой [105]. ИК - оптическая система с шаговым двигателем и прецизионная механика обеспечивают точное измерение объема и калибровку мерного цилиндра. Встроенный цифровой барометр автоматически приводит результаты анализа к стандартному давлению.

Содержание водорастворимых кислот и щелочей по ГОСТ 6307 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей» оценивали визуально по изменению реакции водной вытяжки кислот и щелочей из нефтепродукта в присутствии индикатора [112].

Коэффициент фильтруемости по ГОСТ 19006 «Топливо дизельное. Метод определения коэффициента фильтруемости» представляет собой изменение пропускной способности фильтра при последовательном пропускании через него определенного количества топлива на аппарате ПФДТ-2М [113], которое выражается отношением времени фильтрации последних 2 см<sup>3</sup> топлива ко времени фильтрации первых 2 см<sup>3</sup> топлива. Аппарат ПФДТ-2М позволяет измерять время истечения топливных доз в диапазоне от 0 до 999.0 с.

Оценка седиментационной устойчивости по СТО 11605031-041-2010 «Дизельные топлива с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах», разработанному АО «ВНИИ НП»,

проводилась на основании визуальной оценки распределения парафинов в слое топлива и разности температур помутнения и предельной температуры фильтруемости верхней и нижней частей образца топлива по сравнению с исходными данными [114]. Если температура помутнения и предельная температура фильтруемости верхней и нижней частей образца топлива по сравнению с исходными данными не отличается больше чем на 2 °С, то топливо считается стабильным.

Содержание керосиногазойлевых фракций оценивали на аппарате вакуумной дистилляции BR 1160 по ASTM D 1160 «Стандартный метод перегонки нефтепродуктов при пониженном давлении» [115]. Дистилляция пробы осуществлялась при давлении, регулируемом в диапазоне от 0.13 до 6.7 кПа (1 – 50 мм рт.ст.) при условиях, рассчитанных для обеспечения фракционирования примерно одной теоретической тарелки. Метод позволяет оценить пределы выкипания продукта и кривую дистилляции, представляющую собой зависимость объёмного процента дистиллята от атмосферно эквивалентной температуры кипения.

Количество сульфатной золы определяли по ISO 3987 «Нефтепродукты. Определение сульфатированной золы в смазочных маслах и присадках» путем последовательного сжигания пробы [116], обработки серной кислотой и нагревания до 775 °С в муфельной печи L5/11 до постоянной массы, которую контролировали взвешиванием на весах XS модификации XS204 и использовали для расчёта количества сульфатированной золы в процентах.

Сероводород по ГОСТ Р 53716 «Топлива жидкие. Определение сероводорода» десорбируют из известной массы топлива азотом, не содержащим кислород, в щелочную суспензию гидроокиси кадмия [117]. Полученный сульфид определяют, используя спектрофотометр UNICO 1201, в присутствии метиленового голубого, образовавшегося при взаимодействии сильноокислого раствора дигидрохлорида N,N-диметил-1,4-фенилендиамина и хлористого железа (III).



Определение низшей теплоты сгорания в пересчёте на сухое топливо по ГОСТ 21261 «Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания» заключается в измерении количества теплоты, выделяемого при сгорании образца и образовании водных растворов серной и азотной кислот в калориметрической бомбе модели 6400 [118].

Общий осадок после старения определяли по ISO 10307-2 «Нефтепродукты. Общий осадок в топочных мазутах. Часть 2. Определение с использованием стандартных методов старения» (метод А) на аппарате СЛК-014 при температуре 100 °С в течение 24 ч [119].

Для оценки кислотного числа по ASTM D 664 «Стандартный метод определения кислотного числа нефтепродуктов с помощью потенциометрического титрования» пробу растворяют в титровальном растворителе и подвергают потенциометрическому титрованию на автоматическом титраторе DL32 спиртовым раствором гидроксида калия, используя стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения [120].

Индекс омыления определяли по ISO 6293-1 «Нефтепродукты. Определение числа омыления Часть 1: Метод титрования с химическим индикатором, изменяющим цвет» потенциометрическим титрованием на автоматическом титраторе T50 раствором хлористоводородной кислоты избытка щелочи, образованного при растворении нефтепродукта в метилэтилкетоне, содержащем известное количество спиртового раствора гидроксида калия [121].

Содержание ванадия, натрия, алюминия и кремния по IP 501 «Определение содержания алюминия, кремния, ванадия, никеля, железа, натрия, кальция, цинка и фосфора в остаточном топливе посредством озоления, плавления и атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» оценивается на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5100 ICP-OES [122]. Взвешенная навеска воспламеняется и сжигается, а остаточный углерод удаляется

посредством нагревания в муфельной печи. Остаток расплавляется с флюсом на основе  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7/\text{NaF}$ , и расплавленная смесь автоклавируется в растворе тартаровой и соляной кислоты. При анализе ванадия добавляется ингибитор на основе лантана. После разбавления водой раствор аспирируется в плазму атомного эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, и измеряется эмиссионное излучение резонансных линий анализируемых элементов, которое затем сравнивается с калибровочной кривой, построенной для стандартных калибровочных растворов [122].

Для оценки стабильности топлив и компонентов при хранении определялись концентрация фактических смол по ГОСТ 8489 «Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову)» [123], общее количество осадка, образующегося в условиях испытания окислительной стабильности по ГОСТ Р ЕН ISO 12205 «Нефтепродукты. Определение окислительной стабильности дистиллятных топлив» [124], и цвет по ГОСТ 20284 «Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ» [125].

За концентрацию фактических смол по ГОСТ 8489 принимается остаток после выпаривания исследуемого топлива на термостатирующем аппарате ПОС-1 под струей водяного пара при 225 °С. Показатель является важной эксплуатационной характеристикой и дает возможность оценить склонность топлива к смолообразованию при его применении в двигателе [123].

Для оценки окислительной стабильности по ГОСТ Р ЕН ISO 12205 испытуемый образец окисляют при температуре 95 °С в течении 16 часов, барботируя через него кислород [124]. После окисления испытуемый образец охлаждают до комнатной температуры и фильтруют для определения количества отфильтрованных нерастворимых веществ. Затем из аппарата с помощью тройного растворителя, представляющего собой смесь, которая состоит из равных объемов ацетона, толуола и метанола, удаляют смолистые нерастворимые вещества. Для определения количества смолистых

нерастворимых веществ тройной растворитель удаляют испарением. Сумму смолистых и отфильтрованных нерастворимых веществ записывают как общее количество нерастворимых веществ. Испытания проводятся с использованием аппарата для определения окислительной стабильности, весов лабораторных и термостата для определения фактических смол в топливах Herzog.

Цвет нефтепродуктов определяли по ГОСТ 20284 «Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ» путем визуального сравнения цвета топлива, помещенного в цилиндрические кюветы колориметра ЦНТ, с цветом стандартных светофильтров, установленных в гнезда специального барабана [125]. Колориметр имеет фильтр дневного света и цветовую шкалу, представленную 16 стеклянными светофильтрами с заданными значениями координат цветности, позволяющими проводить определения в диапазоне от 0.5 до 8.0 единиц ЦНТ с ценой деления 0.5 единиц ЦНТ.

Смазывающую способность образцов оценивали по ГОСТ ISO 12156-1 «Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. Часть 1. Метод испытаний» [126] по диаметру пятна износа, полученному на металлическом шарике при трении о пластинку в ходе возвратно-поступательных движений с определенной частотой и длиной хода в среде испытуемого топлива.

ЭПР-спектры в CW-режиме снимали на спектрометре Brüker ELEXSYS E580 (CW-FT 9.7 ГГц) при следующих условиях: амплитуда модуляции 1.0 Гц, постоянная времени 0.02 с, время преобразования 0.04 с, усиление приемника 60 дБ, мощность микроволнового излучения 0.6325 мВт, комнатная температура, кварцевые ампулы. g-фактор регистрировался с точностью  $\pm 0.0002$ .

УФ-спектры сняты на спектрофотометре Specord 210 Plus в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Растворы готовили путем

взятия навески образца с последующим растворением ее в определенном объеме растворителя. В качестве растворителя использовали гептан.

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (фирмы Shimadzu, Япония) с программным обеспечением Shimadzu IRsolution (версия 1.40) с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Газожидкостной хроматографический анализ (ГЖХ) топлив проводили на газовом хроматографе SHIMADZU "GC-2014" с капиллярными колонками GsBP-1msc. Характеристики колонок: внутренний диаметр 0,25 мм с нанесенной неподвижной фазой 100% диметилполисилоксан, длина 30 м, газ-носитель гелий, скорость изменения температуры колонок составляла 5°C/мин в диапазоне от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, детектор ПИД, температура на детекторе 300°C.

Хромато-масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE» с хроматографическим вводом пробы. Колонки капиллярные GsBP-1msc длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, скорость изменения температуры колонок составляла 20°C/мин в диапазоне от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, температура катарометра 300°C, ионного источника 200°C, газ-носитель – гелий. Идентификация проводилась сравнением полученных масс-спектров со спектрами, имеющимися в базе данных NIST Chemistry WebBook. В качестве реперных для масс-спектрометрических исследований были использованы модельные соединения и вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом. Наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах фрагменты, а также характер расщепления молекулярных ионов были взяты из справочной литературы по масс-спектрометрии [127, 128, 129].

Молекулярно-массовые характеристики компонента ТМС – УДФ определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

(ВЭЖХ), в условиях гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, фиксирующим изменение разности показателей преломления элюата и элюента. Колонка производства фирмы Polymer Standards Service GmbH PSS SDV analytical linear S ( $8 \times 300$  мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм) и предколонкой ( $8 \times 50$  мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм). Программное обеспечение хроматографа Agilent ChemStation позволяет проводить запись хроматограмм с использованием функции переключения полярности сигнала.

Элюент – толуол (абс.) + 1% метанола. Расход элюента 1 мл/мин в изократическом режиме. Рабочее давление 35 бар. Температура термостата колонки 35 °С. Объем вводимой пробы 10 мкл. Эффективность хроматографической колонки в соответствии с сертификатом составляет 80000 теоретических тарелок/м.

Общее время анализа 35 мин. Полноту элюирования пробы проверяли по отсутствию посторонних пиков на хроматограмме при введении чистого элюента после окончания анализа пробы. Запись хроматограмм проводилась с использованием режима «отрицательная полярность».

Пробы исследуемых нефтепродуктов для ГПХ готовили растворением при комнатной температуре навески образца (0.15 – 0.17 г) в 10 мл толуола. Оптимальная массовая концентрация для проб составила 1.7 – 1.9%.

Калибровка ГПХ-системы проводилась по узкодисперсным полистирольным образцам производства фирмы Polymer Standards Service GmbH с молекулярными массами в диапазоне 266 – 25500 а. е. м и узким фракциям (250 – 300 °С, 300 – 350 °С и 350 – 400 °С) западно-сибирской нефти (ВСТО), молекулярные массы которых были рассчитаны по формулам Воинова и Крега [130].

Среднемассовые ( $\bar{M}_w$ ) и среднечисловые ( $\bar{M}_n$ ) молекулярные массы исследуемых нефтепродуктов рассчитывали из полученных хроматограмм,

по [131] с использованием приложения Microsoft Office Excel по формулам, представленным в ГОСТ Р 57268.1.

При изучении ингибирующей способности продуктов окислительной десульфуризации в качестве объекта исследований выступал экстракт в ДМФА, содержащий органические сульфоны, сульфоксиды и эфиры сульфокислот. Коррозионные испытания проводили в открытых сосудах объемом 600 см<sup>3</sup> при температуре 21 – 24 °С, атмосферном давлении 718 мм рт. ст., относительной влажности воздуха 58 – 60 % в течение 8 суток в условиях отсутствия перемешивания на двух видах стали по четыре образца в каждой среде (табл. 2.2.2).

Испытания проводили в двух средах с разбавлением водой в соотношении 1:1 – ДМФА после экстракции (среда 1) и чистом ДМФА (среда 2).

Таблица 2.2.2 - Характеристики стали

Характеристика стали	Значение для	
	углеродистой стали Ст3сп (ГОСТ 380-2005)	легированной стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-2014)
Размер, длина×ширина×высота, мм	50×20×2	70×25×1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7.85	7.92
Химический состав, %		
– Fe	≈97	≈67
– C	0.14-0.22	до 0.12
– Si	0.15-0.30	до 0.8
– Mn	0.40-0.65	до 2.0
– Ni	до 0.30	9.0–11.0
– S	до 0.05	до 0.02
– P	до 0.04	до 0.04
– Cr	до 0.30	17.0–19.0
– N	до 0.008	-
– Cu	до 0.30	до 0.3
– As	до 0.08	-
– Ti	-	5·С-0.8

Примечание: С – количество углерода в стали.

Для расчета показателей стойкости оценивались непосредственно удельная потеря массы образцов, на основании которой путём применения известных формул рассчитывались скорость коррозии, глубинный показатель коррозии и степень защиты:

1. Удельная потеря массы, кг/м<sup>2</sup> по:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}$$

где  $m_0$  – масса образца до испытаний, кг  
 $m_1$  – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг  
 $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>

2. Скорость коррозии, г/м<sup>2</sup>·ч

$$\vartheta = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

где  $\Delta m$  – удельная потеря массы, г  
 $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>  
 $t$  – время испытаний, ч

3. Глубинный показатель коррозии, мм/год

$$П = \frac{\vartheta}{\rho} \cdot 8,76$$

где  $\vartheta$  – скорости коррозии, г/м<sup>2</sup>·ч  
 $\rho$  – плотность стали, г/см<sup>3</sup>  
 8,76 – коэффициент для перехода от измерения весового показателя скорости коррозии в расчете на 1 ч к глубинному показателю в расчете на 1 год (24 ч·360=8760 ч)

4. Степень защиты

$$Z = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1} \cdot 100$$

где  $\vartheta_1$  – показатель скорости коррозии в среде без ингибитора, г/м<sup>2</sup>·ч  
 $\vartheta_2$  – показатель скорости коррозии среде с ингибитором, г/м<sup>2</sup>·ч

### 2.3. Результаты экспериментальных исследований

Степень достоверности результатов подтверждена систематическим характером исследований, большим количеством экспериментов, воспроизводимостью и согласованностью их результатов, полученных с применением стандартных методов испытаний, метрологически обеспеченного аналитического оборудования и современного программного обеспечения.

Оценку экономического эффекта и моделирование оптимального состава рецептур ТМС выполняли с помощью программного пакета Aspen PIMS program (Process Industry Modeling System), представляющего собой систему моделирования нефтепереработки по экономико-технологическому направлению, в которой построение моделей планирования процессов нефтепереработки для получения экономически выгодных планов работы производства, в том числе оценка альтернатив сырой нефти, промежуточных компонентов, продуктов, технологий и рынков, осуществляется методом линейного программирования.

Часть испытаний топлива маловязкого судового проводилась как в сразу приготовленных образцах, так и после их хранения в течение 9 недель для оценки изменения полученных результатов. Приготовление топливных композиций осуществляли при нормальных условиях (температура 20°C, 1 атм.), далее образцы перемешивались и выдерживались в течение 2-4 часов. Хранение лабораторных образцов осуществлялось в вентилируемом вытяжном шкафу, защищенном от прямых солнечных лучей, в посуде из темного стекла. Условия хранения изменялись в пределах: влажность – от 30 % до 33 %, температура окружающего воздуха – от 19 до 25 °С, атмосферное давление – от 715 до 740 мм рт. ст. Период хранения лабораторных образцов рассчитан по времени, необходимому для приготовления (до 5 дней) топлива маловязкого судового, его отгрузки (до 7 дней), перемещения до потребителя (до 14 дней), приемки продукции у потребителя (до 7 дней) и её использования (до 14 дней) с небольшим запасом по каждой позиции.

Физико-химические показатели и углеводородный состав исходных компонентов ТМС представлены в таблице 2.3.1. Фактические значения и обсуждение результатов испытаний компонентов и топливных композиций в присутствии присадок; продуктов гидрирования и десульфуризации топлива; побочных продуктов нефтехимии (НМПЭ) и нефтепереработки (ЛН) приведены в разделе 3.



Таблица 2.3.1 – Физико-химические показатели и углеводородный состав компонентов, используемых в приготовлении ТМС

Наименование		Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Массовая доля серы, %	Температура застывания, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /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.	
Компоненты для приготовления ТМС, используемые по технологии до 2016 г.	Компоненты новых рецептов	ГСДФ	0.0009	-17	60	4.5	161	355	0.4	24.2	75.4	
		ДФЗК	0.59	-50	59	1.9	170	317	35.0	30.3	34.7	
		ПСДФ										
		уст. ГК-3	0.31	-19	82	5.3	201	355	0.9	31.5	67.6	
		уст. АВТ-6	0.49	-3	85	11.4	185	358	1.3	35.0	63.7	
		ЛГКК	1.16	-46	71	2.8	182	339	9.8	76.5	13.7	
Предлагаемые компоненты для приготовления ТМС	Компоненты новых рецептов	КО	0.0001	0	146	10.8	270	349	0.7	1.9	97.4	
		ЛГЗК	1.03	-4	109	11.0	234	394	23.1	44.9	32.0	
		ТДФ	0.5	-4	91	11.8	220	373	1.4	34.6	64.0	
		УДФ										
		уст. ГК-3	0.37	-27	85	4.5	218	368	2.2	38.8	59.0	
		уст. АВТ-6	0.67	13	132	26.8	274	390	3.5	39.5	57.0	
Предлагаемые компоненты для приготовления ТМС	Компоненты новых рецептов	ВД	0.71	11	169	28.7	320	413	3.2	44.4	52.4	
		СДФЛ	0.25	-59	47	1.8	183	269	3.8	35.6	60.6	

## 2.4. Условия проведения процессов десульфуризации

Окисление ТМС: К 400 мл (347.3 г) ТМС с содержанием серы 0.5 мас. %, медленно по каплям при перемешивании добавляли 39 мл смеси 30% перекиси водорода и ледяной уксусной кислоты в соотношении 3 : 4. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 30°C. Количество окислительной смеси рассчитывали исходя из того, чтобы мольное соотношение серы в топливе к  $H_2O_2$  составило 1 : 4. Через 2 часа реакционную смесь охлаждали до 20 – 22 °С и экстрагировали 3 раза по 63 г (67 мл) абсолютным диметилформамидом (ДМФА). Экстракты объединяли. Для удаления остатков ДМФА из ТМС его промывали водой с добавкой 2% деэмульгатора Dissolvan 4411 (2 раза по 100 мл). Водный экстракт отбрасывали. ТМС после экстракции (287.46 г) анализировали.

Диметилформамидный экстракт разбавляли 1 : 1 водой, перемешивали при 20 – 22°C в течении 30 мин и экстрагировали диэтиловым эфиром (21.42 г × 2). Эфирный экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния в течение 60 минут, после сушки масса эфирного экстракта составила 35.98 г. Далее эфир отгоняли на роторном испарителе при 800 – 850 mbar. Масса остатка после отгонки эфира составила 15.2 г. Остаток анализировали методом ИК-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии (ХМС).

Гидроочистку проводили на двухреакторной установке для испытания катализаторов производства компании Vinci Technologies, Франция. Схема данной установки идентична технологической схеме типовой установки Л-24/6 НПП АО «АНХК», используемой для гидроочистки среднестиллятных продуктов первичной и вторичной переработки нефти (рис. 2.4.1).

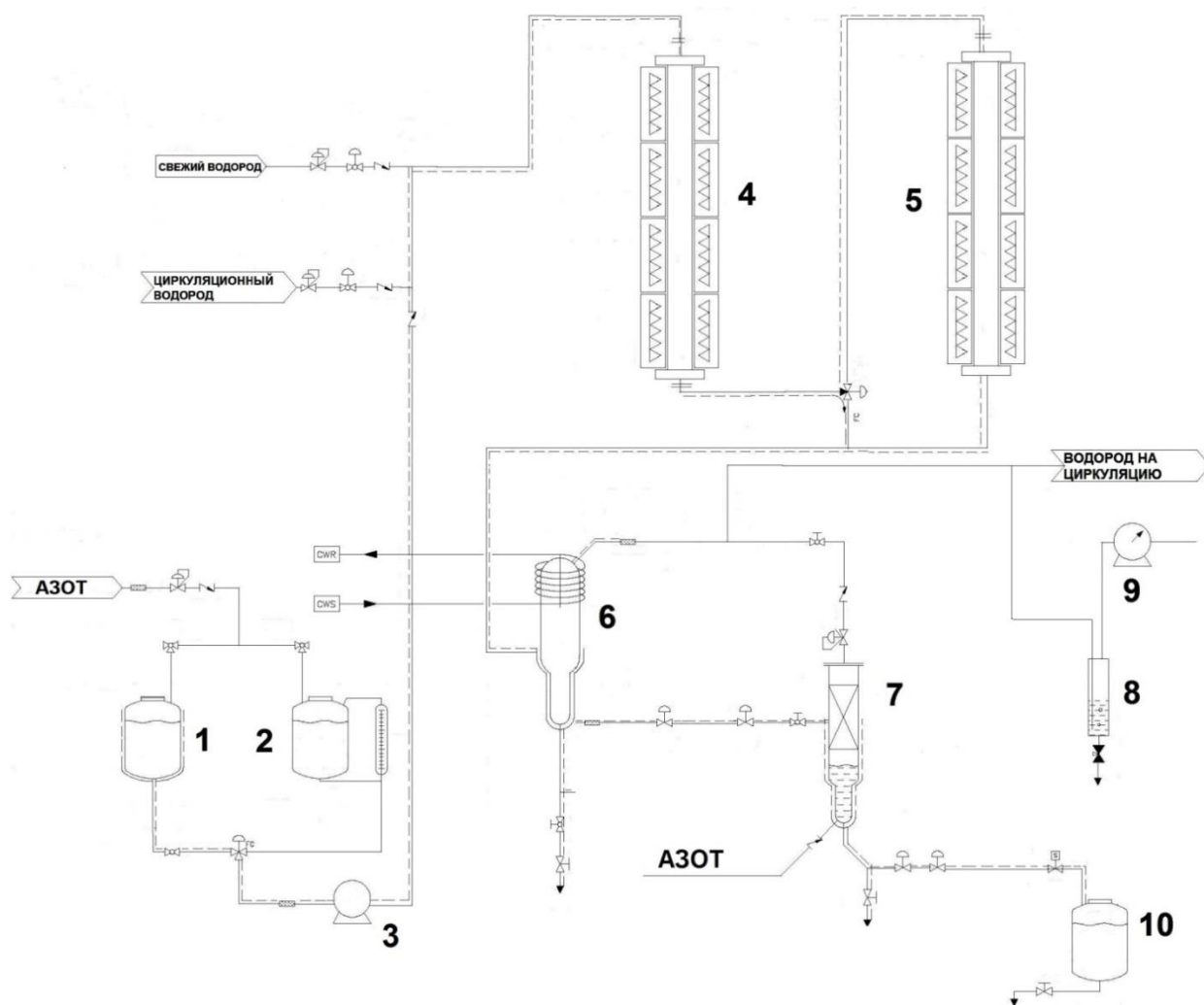


Рисунок 2.4.1 – Принципиальная схема двухреакторной установки для испытания катализаторов производства компании Vinci Technologies

1 – сырьевая емкость, 2 – емкость для сульфидирования, 3 – насос, 4,5 – реактора, 6 – сепаратор высокого давления, 7 – сепаратор низкого давления, 8 – скруббер, 9 – газовый счетчик, 10 – продуктовая емкость

Сырье, находящееся в атмосфере азота, из сырьевой емкости **1** насосом **3** подается на смешение со свежим или/и циркуляционным водородом. Расход свежего (циркуляционного) водорода устанавливается с помощью расходомера. Получившаяся газсырьевая смесь нисходящим потоком проходит два последовательных реактора **4** и **5**, после которых поступает в сепаратор высокого давления **6**, где происходит выделение водородсодержащего газа. Выделившийся газ в верхней части сепаратора высокого давления охлаждается водой и разделяется на **2** потока. Один поток отправляется на компримирование с помощью циркуляционного насоса с пневматическим приводом, после чего возвращается обратно в процесс,

второй поток смешивается с углеводородным газом и, проходя скруббер 8 с раствором едкого натра, через газовый счетчик 9 сбрасывается в вытяжную вентиляцию. Частично освобожденный от водородсодержащего газа гидрогенизат перетекает в сепаратор низкого давления 7, где выделяется углеводородсодержащий газ, который сверху сепаратора низкого давления смешивается со вторым потоком водородсодержащего газа. Снизу сепаратора низкого давления нестабильный гидрогенизат откачивается в продуктовую емкость 10. Для увеличения степени удаления газов из гидрогенизата имеется возможность подачи в нижнюю часть сепаратора низкого давления азота.

Испытания проводились на высокоэффективном кобальт-молибденовом катализаторе HR 626, разработанном фирмой «Axens», который равномерно был загружен в реакторы 4, 5. Общий объем загрузки составил 300 см<sup>3</sup>. Требования, предъявляемые к катализатору, приведены в таблице 2.4.1.

Таблица 2.4.1 – Требования, предъявляемые к кобальтмолибденовому катализатору HR 626

Экструдаты голубого цвета в форме трилистника			
Внешний диаметр от 1.5 до 1.7 мм			
Оксиды кобальта и молибдена на высокочистой окиси алюминия			
<b>Характеристика</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>ед. изм.</b>
Средняя длина	3	мм	
Длина: доля экструдатов длиной < 0.5 мм		0.5	% об.
Длина: доля экструдатов длиной < 1.5 мм		1	% об.
<b>Физические свойства</b>			
Насыпная плотность после усадки	780	880	кг/м <sup>3</sup>
Удельная поверхность	200		м <sup>2</sup> /г
Общий объем пор	38		см <sup>3</sup> /100 г
<b>Механические свойства</b>			
Боковая прочность на раздавливание	1		декаН/мм
Объемная прочность на раздавливание	1		МПа
<b>Химические свойства</b>			
Потери при прокаливании при 550 °С		2	% масс.
Молибден (MoO <sub>3</sub> )	21.5		% масс.
Кобальт (CoO)	3.6		% масс.

Процесс гидроочистки проводился на параметрах, типичных для действующей установки Л-24/6 НПП АО «АНХК» и достаточных для получения содержания серы выходящего продукта до 0.05 % (табл. 2.4.2).

Таблица 2.4.2 – Параметры процесса гидроочистки

Параметры	Действующая установка Л-24/6		Стендовая установка производства компании Vinci Technologies			
	нормируемое значение	нормируемое значение	ЛГЗК	ТМС № 5	ТМС № 6	ТМС № 7
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>			0.27	0.42	0.62	0.65
Температура процесса, °С:						
– Р-1400	≤ 400	≤ 400	334	302	309	310 – 319
– Р-2400	≤ 400	≤ 400	334	302	310	310 – 319
Давление в системе, кгс/см <sup>2</sup>	≤ 60	≤ 60	41	41	41	40
Кратность циркуляции ВСГ, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	≥ 150	≥ 150	524	437	297	719

### **ГЛАВА 3. РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ТОПЛИВА МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО НА ПРИМЕРЕ КОМПОНЕНТОВ ПРОИЗВОДСТВА АО «АНХК»**

#### **3.1. Новые рецептуры топлива маловязкого судового на базе нефтепродуктов производства АО «АНХК»**

Топливо маловязкое судовое (ТМС), используемое в судовых энергетических установках, получают из дистиллятных фракций прямой и вторичной переработки нефти и газовых конденсатов [3, 23, 132]. В отличие от дизельного топлива ТМС имеет более низкое цетановое число, характеризуется меньшими ограничениями по плотности, вязкости, массовой доле серы, йодному числу при аналогичных требованиях по низкотемпературным свойствам. ТМС является одним из многотоннажных продуктов АО «Ангарская нефтехимическая компания» (АО «АНХК»), где ранее в качестве компонентов ТМС использовались такие продукты, как:

1. Прямогонные среднедистиллятные фракции, в том числе утяжеленного фракционного состава, получаемые в процессе атмосферной перегонки обессоленной нефти (ПСДФ);
2. Легкий газойль, получаемый в процессе каталитического крекинга смеси вакуумных дистиллятов (ЛГКК);
3. Гидроочищенные среднедистиллятные фракции, получаемые в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций различного происхождения с бензином замедленного коксования (ГСДФ);
4. Кубовый остаток, получаемый в процессе атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования тяжелых среднедистиллятных фракций первичной и вторичной переработки нефти (КО);
5. Дизельная фракция, получаемая в процессе замедленного коксования смеси гудрона, тяжелого газойля каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза (ДФЗК).

Данные компоненты могут быть использованы для получения более высокомаржинальной, чем ТМС продукции, например, дизельного топлива и специальных продуктов для нефтедобычи, металлообработки, авиационной и ракетной промышленности.

Учитывая необходимость повышения глубины переработки нефти и маржинальности продукции, основываясь на опыте проведенных исследований [33, 48, 49, 53], с целью расширения сырьевой базы ТМС нами осуществлен поиск новых компонентов ТМС на примере нефтепродуктов производства АО «АНХК». На основании комплексного исследования углеводородного состава и физико-химических свойств широкого ряда основных и побочных продуктов нами были выбраны следующие:

1. Утяжеленные дизельные фракции с вакуумных колонн установок АВТ-6 и ГК-3 (УДФ уст. АВТ-6, УДФ уст. ГК-3);
2. Легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК);
3. Тяжелая дизельная фракция с атмосферной колонны установки ГК-3 (ТДФ);
4. Вакуумные дистилляты различного фракционного состава (ВД).

УДФ, ЛГЗК и ТДФ в настоящее время направляются на производство остаточных топлив, в том числе мазута. ВД является сырьем для производства трансформаторного масла, но, при отсутствии на него спроса, может быть использован в приготовлении ТМС.

Установлено, что для вышеперечисленных нефтепродуктов фракционный и групповой химический состав, физико-химические и эксплуатационные свойства близки к области нормируемых показателей ТМС и могут легко корректироваться добавками либо оптимизацией состава ТМС и, следовательно, не приведут к значительным отклонениям при вовлечении данных компонентов в рецептуру ТМС (табл. 2.3.1). Критическими показателями для УДФ, ЛГЗК, ТДФ и ВД являются плотность при 15 °С, массовая доля серы, вязкость кинематическая при 20 °С и температура застывания, поэтому при вводе данных компонентов взамен ранее

используемых в составе ТМС проведена оценка сохранения группового углеводородного состава топлива, определяющего его качество.

Наличие парафино-нафтеновых углеводородов в топливной смеси, в отличие от ароматических и непредельных, снижает ее вязкость, обеспечивает пологость вязкостно-температурной кривой, увеличивает воспламеняемость топлива [3, 27, 130, 133-135]. Ранее используемые компоненты ТМС – ПСДФ уст. ГК-3, ГСДФ и ДФЗК имеют в своем составе большое количество парафино-нафтеновых углеводородов: 67.6%, 75.4% и 34.7%, соответственно (см. табл. 2.3.1). При удалении из рецептуры ТМС этих компонентов высокое содержание алифатических углеводородов может быть скомпенсировано вовлечением в топливо таких продуктов, как УДФ и ВД, а также увеличением содержания в рецептуре компонентов ПСДФ уст. АВТ-6 и КО (см. табл. 2.3.1). Это позволит обеспечить сохранение температурных характеристик, а также вязкости и воспламеняемости ТМС нового состава.

Низкокипящие фракции, содержащие парафино-нафтеновые углеводороды, снижают температуру вспышки, высококипящие, повышая температуру вспышки, одновременно приводят к повышению температуры застывания [3, 27, 130, 133-135]. Так, например, увеличение содержания в топливе компонента КО приведёт к повышению значений вязкости и температур вспышки и застывания ТМС. Напротив, увеличение содержания в топливе компонентов ГСДФ и ДФЗК, имеющих в своем составе низкокипящие парафино-нафтеновые углеводороды, приведёт к понижению температуры вспышки ТМС. Поэтому удаление данных компонентов из рецептуры топлива необходимо 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. Ароматические углеводороды ухудшают фотометрические свойства топлив и увеличивают нагарообразование. Но в то же время наибольшей теплопроводностью обладают именно ароматические углеводороды [3, 27, 130, 133-135]. Нами установлено, что снижение содержания ароматических углеводородов при выводе из состава ТМС таких компонентов как ПСДФ уст. ГК-3, ДФЗК и ГСДФ, компенсируется вовлечением в топливо ТДФ, УДФ и ВД, а также увеличением доли ПСДФ уст. АВТ-6 (табл. 2.3.1).

Одной из характеристик ТМС, вошедших в европейские спецификации, является цетановый индекс как функция воспламеняемости топлива. Нами рассчитан цетановый индекс нефтепродуктов производства АО «АНХК», вовлекаемых в новые рецептуры ТМС. Установлено, что с увеличением содержания парафино-нафтеновых и снижением содержания ароматических углеводородов в компоненте цетановый индекс растет (рис. 3.1.1).

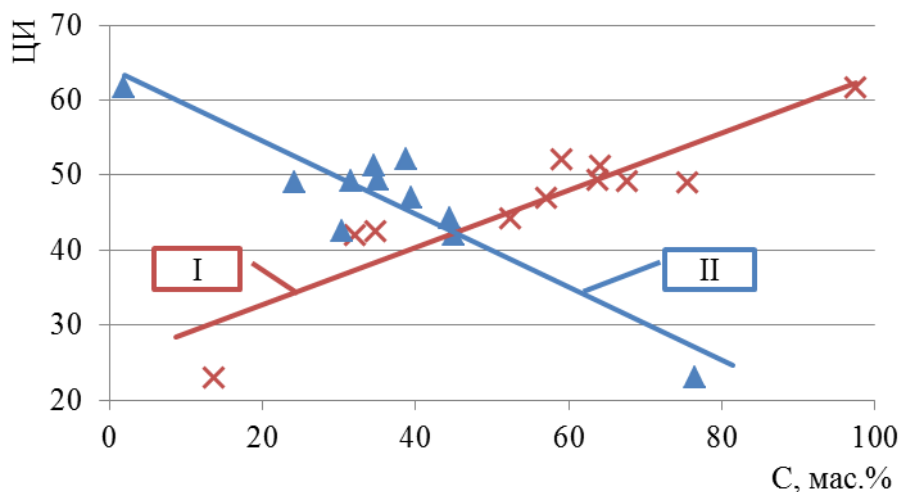


Рисунок 3.1.1 – Зависимость цетанового индекса компонентов (ЦИ) от содержания (С) парафино-нафтеновых (I) и ароматических углеводородов (II)

Методом математического моделирования с использованием программного продукта PIMS компании Aspen Tech найдены приемлемые по составу и качеству композиции ТМС с вовлечением предложенных нами тяжелых дистиллятов первичного и вторичного происхождения производства АО «АНХК» (табл. 3.1.1). Для определения состава ТМС, отвечающего

требованиям ТУ 38.101567-2014, в качестве необходимых параметров расчета в программу PIMS были введены фактические значения критичных показателей (вязкость, плотность, массовая доля серы) и объемы производства каждого компонента. Температурой застывания на данном этапе пренебрегли, поскольку данная характеристика может быть скорректирована применением депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП).

Показано, что эксплуатационные характеристики топлив, приготовленных согласно рецептурам, полученным с применением метода математического моделирования (№ 1 – 7), хорошо коррелируют с расчетными данными и лежат в области, близкой к регламентируемой ТУ 38.101567-2014 (табл. 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – 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	Норма по ТУ 38.101567-2014	Фактические значения*						
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /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 минус 10	-2	-2	-2	-1	3	4	5
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	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

\*приведены фактические значения топливных композиций без добавления в рецептуру ДДП

Предложенный подход к моделированию топливных композиций, удовлетворяющих нормативным требованиям, является общим и может быть применим для определения состава всех видов многокомпонентных топлив на любом нефтеперерабатывающем предприятии. Наряду с качественными характеристиками компонентов при осуществлении данного подхода учитываются их объемы и возможность перераспределения потоков без экономических потерь для производств в целом.

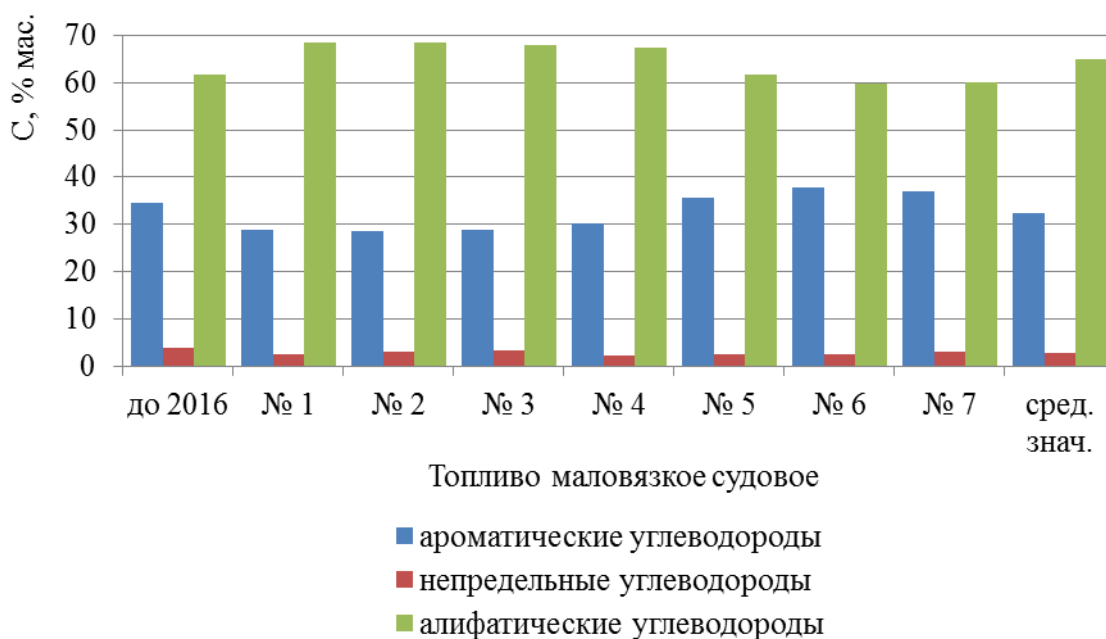


Рисунок 3.1.2 – Групповой химический состав ТМС по предложенным рецептурам (№1-7), по рецептуре 2016 г и усредненный состав по всем предложенным рецептурам ТМС

На базе анализа фракционного и группового химического состава компонентов и сформированного из них ТМС (рис. 3.1.2), а также содержания в конкретной рецептуре парафино-нафтеновых, ароматических и непредельных углеводородов, вносимых компонентами с учетом их процентного вовлечения в топливо (рис. 3.1.3) установлено, что приоритетными компонентами ТМС являются нефтепродукты в количествах, формирующих топливный состав более чем на 95% представленный ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами, оптимальное соотношение которых в среднем должно быть равным 1 : 2.

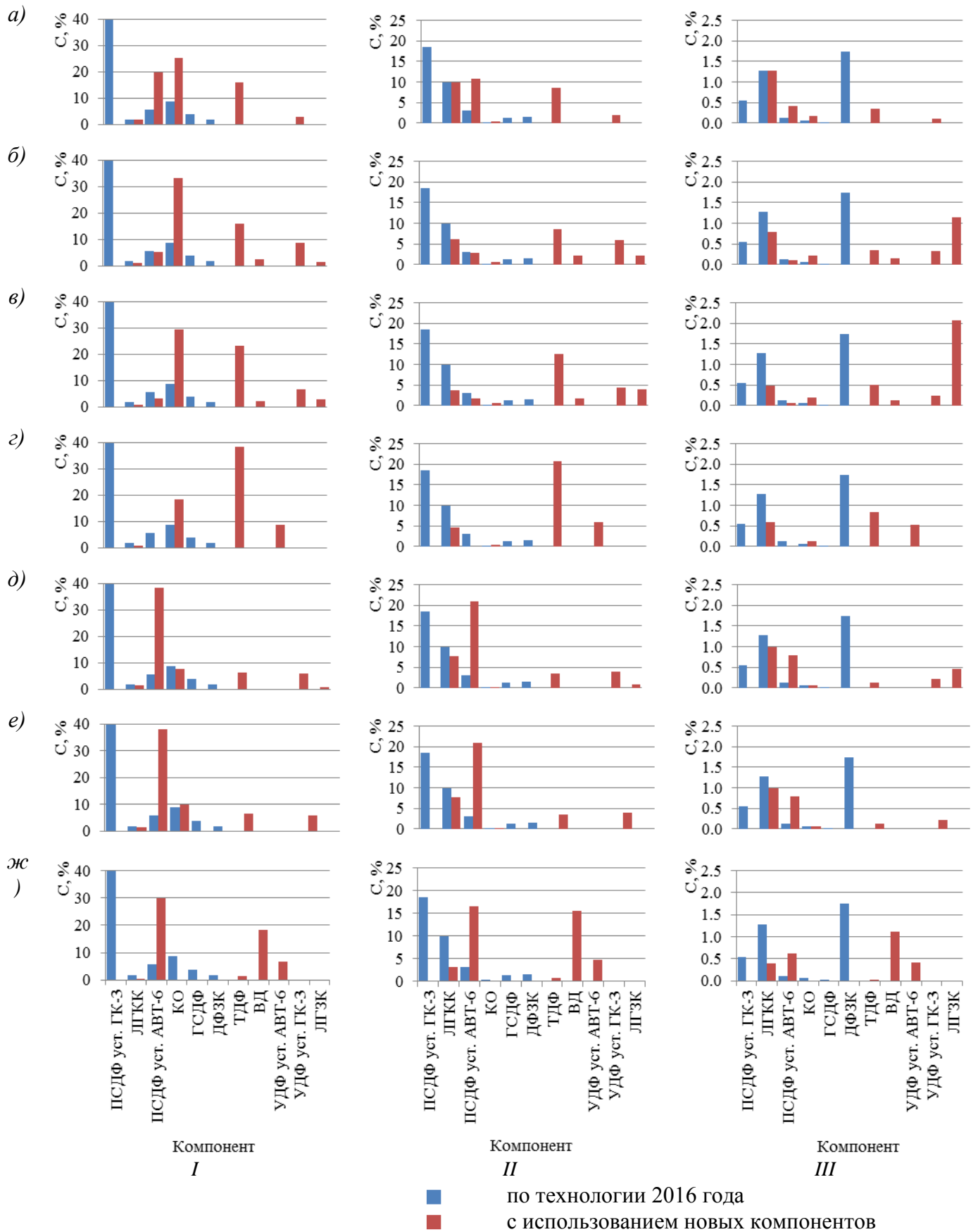


Рисунок 3.1.3 – Содержание парафино-нафтенowych (I), ароматических (II) и непредельных (III) углеводородов, вносимое соответствующими компонентами с учетом их массовой доли в ТМС состава: а) № 1, б) № 2, в) № 3, г) № 4, д) № 5, е) № 6, ж) № 7

Для всех, приготовленных по расчетным рецептурам, топлив (рис. 3.1.2) наблюдается незначительный разброс значений температурных характеристик (табл. 3.1.1) и цетанового индекса (48-50 ед., рис. 3.1.4).

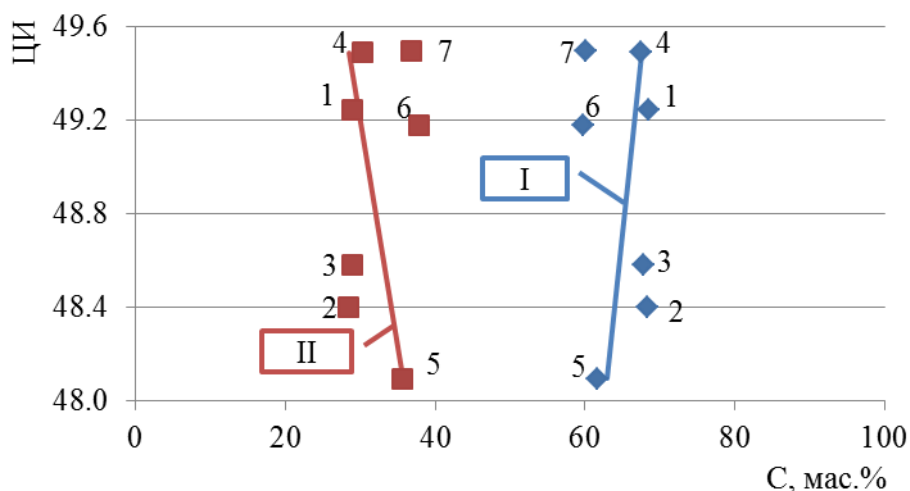


Рисунок 3.1.4 – Зависимость цетанового индекса ТМС (ЦИ) от содержания (С) парафино-нафтеновых (I) и ароматических углеводородов (II)

На основании полученных данных о близости значений соотношения соединений разной природы в ТМС, отвечающим нормативным требованиям, нами разработана математическая модель, позволяющая рассчитать рецептуры ТМС, соответствующего нормативным требованиям, из любого набора компонентов с известным содержанием парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов без проведения дополнительных испытаний для определения всех показателей качества каждому компоненту (приложение А).

Подбор требуемой рецептуры ТМС заключается в решении следующей системы равенств и ограничений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n m_i x'_i = x'_{mix} \sum_{i=1}^n m_i \quad (1) \\ \sum_{i=1}^n m_i x''_i = x''_{mix} \sum_{i=1}^n m_i \quad (2) \\ \frac{x''_{mix}}{x'_{mix}} = Z \quad (3) \\ x''_{mix} + x'_{mix} \geq C \quad (4) \end{array} \right.$$

где  $m_i$  – количество вовлекаемого в ТМС  $i$ -го компонента, кг;  $x_i'$  и  $x_i''$  – концентрации ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в  $i$ -м компоненте смеси, соответственно, мас.%;  $x_{mix}'$  и  $x_{mix}''$  – концентрации ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в полученном ТМС, соответственно, мас.%;  $Z$  – требуемое соотношение между содержаниями парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС;  $C$  – требуемое суммарное содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС равное 95 мас.%;  $n$  – количество вовлекаемых в ТМС компонентов.

Приведем в 1-м и 2-м равенствах системы абсолютные количества компонентов  $m_i$  к единице получаемого ТМС:  $\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$ , где  $\omega_i$  – количество вовлекаемого  $i$ -го компонента на единицу количества ТМС. Получим систему вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i x_i' = x_{mix}' \\ \sum_{i=1}^n \omega_i x_i'' = x_{mix}'' \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i x_i'' = x_{mix}'' \\ \frac{x_{mix}''}{x_{mix}'} = Z \end{array} \right. \quad (6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x_{mix}''}{x_{mix}'} = Z \\ x_{mix}'' + x_{mix}' \geq C \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{mix}'' + x_{mix}' \geq C \end{array} \right. \quad (4)$$

Совместив равенства (5) и (6) с ограничениями (3) и (4) получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i x_i'' = \sum_{i=1}^n \omega_i Z x_i' \\ \sum_{i=1}^n \omega_i x_i'' + \sum_{i=1}^n \omega_i x_i' \geq C \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i x_i'' + \sum_{i=1}^n \omega_i x_i' \geq C \end{array} \right. \quad (8)$$

Приведем правые части выражений к нулю получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i (x_i'' - Z x_i') = 0 \\ \sum_{i=1}^n \omega_i (x_i'' + x_i' - C) \geq 0 \end{array} \right. \quad (9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i (x_i'' + x_i' - C) \geq 0 \end{array} \right. \quad (10)$$

Видно, что система состоит из ограничений линейного вида. Её решения относительно неизвестных  $\omega_i$  определяет множество наборов рецептов ТМС, удовлетворяющих требованиям по содержанию парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученной смеси.

Однако, вследствие того, что изначально каждый  $i$ -й компонент ТМС имеет определенную выработку на производстве, а также его количество не может принимать отрицательное значение, полученная система должна быть дополнена следующими ограничениями по каждому компоненту ТМС.

$$0 \leq m_i \leq m_i^0, \quad (11)$$

где  $m_i^0$  – максимально возможное количество  $i$ -го компонента, вовлекаемого в ТМС, кг.

Определим величину  $\omega_i' = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i^0}$  – отношение количества вовлекаемого  $i$ -го компонента к максимально возможному выходу ТМС. Замена величин  $\omega_i$  на  $\omega_i'$  в полученных выше выражениях позволит получить следующую систему условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i' (x_i'' - Zx_i') = 0 \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n \omega_i' (x_i'' + x_i' - C) > 0 \end{array} \right. \quad (13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq \omega_i' \leq \omega_i^0 \end{array} \right. \quad (14)$$

где  $\omega_i^0 = \frac{m_i^0}{\sum_{i=1}^n m_i^0}$ .

Полученная система условий позволяет найти рецептуру (неизвестные значения  $\omega_i'$ ), которая удовлетворит всем требованиям по содержанию парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в ТМС, а также обеспечит максимальный выход продукта. Критерий оптимальности данной задачи  $K$ , который представляет собой выход конечного продукта относительно теоретически возможного, рассчитывается по следующему выражению:

$$K = \sum_{i=1}^n \omega'_i = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n m_i^0} \rightarrow \max \quad (15)$$

Все ограничения относительно неизвестных значений имеют линейный вид, поэтому данная задача решается путем последовательного перебора угловых точек, при котором значение целевой функции изменяется от итерации к итерации с целью поиска вершины, в которой достигается экстремум целевой функции [136-139]. Этот метод является универсальным, позволяющим решать оптимизационные задачи с любым количеством управляемых параметров. 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.

Таким образом, на примере номенклатуры нефтепродуктов производства АО «АНХК» предложены новые рецептуры ТМС, позволяющие исключить из производства высокомаржинальные продукты и заменить их на менее ценные и побочные продукты. Нами показано (рис. 3.1.5), что увеличение содержания компонентов ПСДФ уст. АВТ-6 и КО с 10 до 60 % и с 10 до 34 %, соответственно, и вовлечение в ТМС фракций УДФ до 15 %, ТДФ до 60 %, ВД до 35 % и ЛГЗК до 10 %, ранее используемых в приготовлении менее ценных топлив, позволяет полностью освободить 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.



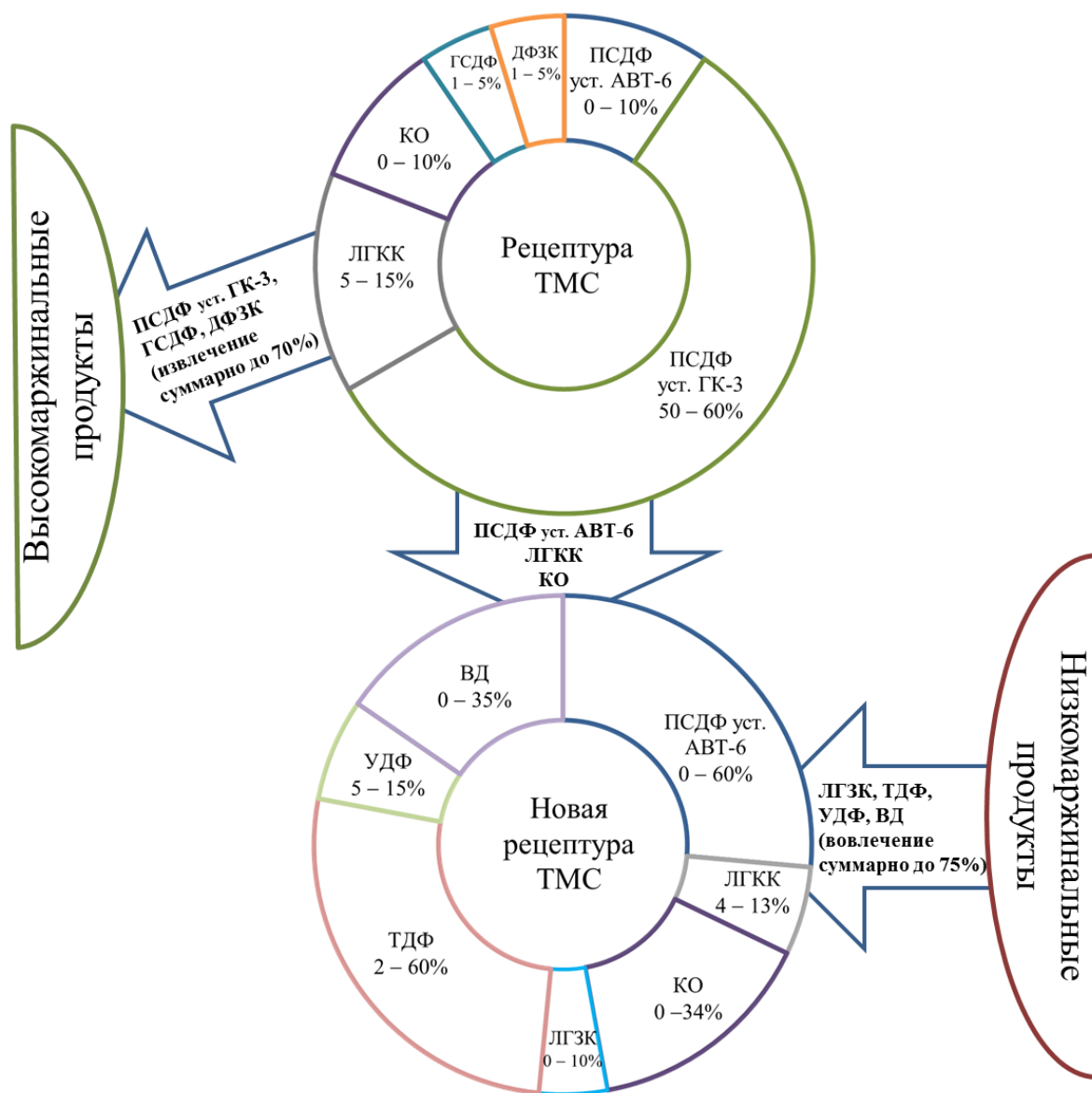


Рисунок 3.1.5 – Корректировка рецептуры ТМС

### 3.2. Улучшение низкотемпературных свойств ТМС на базе тяжелых дистиллятов с помощью депрессорно-диспергирующих присадок

Высокие температуры застывания тяжелых дистиллятов как компонентов ТМС и их вязкостно-температурные характеристики, снижающие подвижность топлив при низких температурах, требуют корректировки этих параметров в готовом продукте. Обычно улучшение низкотемпературных свойств нефтепродуктов достигается либо за счет облегчения фракционного состава топлив, либо использованием процессов депарафинизации и дегидроизомеризации, либо введением депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок [24-29]. Учитывая значительное

снижение ресурса моторных топлив при облегчении фракционного состава и материало- и капиталоемкость технологических процессов, использование ДДП при расширении сырьевой базы ТМС за счет вовлечения тяжелых дистиллятов является наиболее перспективным и инновационным подходом. Применение ДДП направлено одновременно на снижение температуры застывания, улучшение подвижности нефтепродуктов при низких температурах и обеспечение седиментационной устойчивости топлив.

С целью изучения рынка ДДП и повышения альтернативности выбора нами были испытаны 14 присадок различных производителей: ДД-08, СТМ-Ф2, Dodiflow 4971, Dodiflow 8112, Dodiflow 8022, Диприс 5416, Anti – Wax, Anti - Wax 2, SR-1677 CFPP, EC5947A, Infineum R707, Infineum IDN 10966, ВЭС 410, OFI 8863. В качестве исследуемой топливной смеси применяли ТМС рецептуры № 7 (разд. 3.1). Установлено, что все исследуемые присадки при введении в количествах, рекомендованных производителем, значительно снижают температуру застывания топлива (табл. 3.2.1).

Таблица 3.2.1 – Результаты испытаний на низкотемпературные показатели

Наименование присадки	Содержание присадки, ppm	Температура застывания, °С	Температура помутнения, °С	ПТФ, °С
норма для ТМС вид I	–	Не выше -10	Не нормируется	Не выше -10 (КМКО)
–	Базовая основа	5	6	4
ДД-08	500	-25	9	3
СТМ-Ф2	500	-22	7	-5
Dodiflow 4971	500	-35	6	3
Dodiflow 8112	500	-33	8	-4
Dodiflow 8022	500	-28	3	-9
Диприс 5416	500	-25	7	4
Anti - Wax	2500	-14	6	-2
Anti - Wax 2	2500	-15	5	3
SR-1677 CFPP	500	-29	3	5
EC5947A	800	-35	5	3
Infineum R707	500	-18	8	-6
Infineum IDN 10966	500	-30	6	-7
ВЭС 410	500	-16	3	0
OFI 8863	500	-30	5	0

Оценка проводилась не только по температуре застывания, но и по показателям «температура помутнения», «предельная температура фильтруемости (ПТФ)», которые оцениваются в рамках комплекса методов квалификационной оценки (КМКО) при постановке продукции на производство. По данным, представленным в таблице 3.2.1, видно, что все присадки в рекомендованных концентрациях не довели значения ПТФ до нормируемого уровня. По данной причине вложение ДДП корректировалось для повторных испытаний (табл. 3.2.2).

Таблица 3.2.2 – Результаты испытаний на низкотемпературные показатели

Наименование присадки	Содержание присадки, ppm	Температура застывания, °С	Температура помутнения, °С	ПТФ, °С
норма для ТМС вид I		Не выше минус 10	Не нормируется	Не выше минус 10 (КМКО)
Базовая основа	без присадки	5	6	4
ДД-08	1000	-30	6	-8
СТМ-Ф2	1000	-29	7	-4
Dodiflow 4971	1000	-42	7	3
Dodiflow 8112	1000	-42	7	-11
Dodiflow 8022	1000	-41	6	-12
Диприс 5416	1000	-29	6	6
Anti - Wax	3000	-29	7	-3
Anti - Wax 2	3000	-33	6	0
SR-1677 CFPP	1000	-34	6	-1
EC5947A	1000	-39	5	-1
Infineum R707	1000	-30	7	-7
Infineum IDN 10966	1000	-32	7	-8
ВЭС 410	1000	-30	6	-5
OFI 8863	1000	-39	5	0

По полученным результатам видно, что большая часть испытанных присадок при изменении температуры застывания практически не влияет на температуру помутнения и ПТФ.

Вместе с тем эффективный депрессор, понижая температуру работоспособности двигателя, должен сохранять при отрицательных температурах агрегативную и седиментационную устойчивость [132] топлива, что определяется его углеводородным составом и химической природой присадки. Наибольшую агрегативную устойчивость будут обеспечивать присадки наиболее близкие по структуре и комплементарные к

алканам в результате межмолекулярных взаимодействий молекул топлива с присадкой. И, действительно, нами установлено, что из всех испытанных ДДП только пять (ДД-08 (ООО «Алтайские присадки»), Dodiflow 8022 («CLARIANT»), Dodiflow 8112 («CLARIANT»), Infineum R707 (ООО «Мультисол») и Infineum IDN 10966 (ООО «Мультисол»)), обладающие бифункциональной полиалифатической структурой, при вовлечении в ТМС № 7 улучшают не только низкотемпературные характеристики, но и повышают агрегативную устойчивость топлива (табл. 3.2.3).

Таблица 3.2.3 – Оценка седиментационной устойчивости ТМС в присутствии различных присадок

Наименование присадки	Кол-во присадки, ppm	Температура помутнения ( $T_{\text{пом.}}$ ), °С		$\Delta T_{\text{пом.}}$ , °С, низ/верх	Предельная температура фильтруемости (ПТФ), °С		$\Delta \text{ПТФ}$ , °С, низ/верх	Заключение
		до испытания	после испытания, низ/верх		до испытания	после испытания, низ/верх		
<i>Норма</i>				2			2	<i>стабильно</i>
ДД-08	500	9	6/7	3/2	3	6/4	3/2	нестабильно
	1000	6	7/7	1/1	-8	-5/-7	3/1	стабильно
СТМ-Ф2	500	7	7/8	0/1	-5	4/2	9/7	нестабильно
	1000	7	8/4	1/3	-4	0/-6	4/2	нестабильно
Dodiflow 4971	500	6	9/8	3/2	3	6/5	3/2	нестабильно
	1000	7	10/4	3/3	3	7/2	4/1	нестабильно
Dodiflow 8112	500	8	5/7	3/1	-4	-7/-2	3/2	нестабильно
	1000	7	7/6	0/1	-11	-12/-13	1/2	стабильно
Dodiflow 8022	500	3	3/3	0/0	-9	-10/-10	1/1	стабильно
	1000	6	6/6	0/0	-12	-12/-12	0/0	стабильно
Диприс 5416	500	7	6/7	1/0	4	1/-8	3/12	нестабильно
	1000	6	8/6	2/0	6	12/4	6/2	нестабильно
Anti - Wax	2500	6	8/3	2/3	-2	5/1	7/3	нестабильно
	3000	7	6/1	1/5	-3	5/4	7/6	нестабильно
Anti - Wax 2	2500	5	9/4	4/1	3	4/1	1/3	нестабильно
	3000	6	10/8	4/2	0	7/-2	7/2	нестабильно
SR-1677 CFPP	500	3	8/-5	6/8	5	-1/2	6/3	нестабильно
	1000	6	4/10	2/4	-1	3/-1	4/0	нестабильно
EC5947A	800	5	8/8	3/3	3	-9/-2	12/5	нестабильно
	1000	5	9/7	4/2	-1	-5/-2	4/1	нестабильно
Infineum R707	500	8	11/6	3/2	-6	-9/-7	3/1	нестабильно
	1000	7	9/5	2/2	-7	-6/-6	1/1	стабильно
Infineum IDN 10966	500	6	7/7	1/1	-7	-1/-8	6/1	нестабильно
	1000	7	8/7	1/0	-8	-6/-10	2/2	стабильно

продолжение таблицы 3.2.3

ВЭС 410	500	3	8/5	5/2	0	6/4	6/4	нестабильно
	1000	6	10/3	4/3	-5	2/4	7/9	нестабильно
OFI 8863	500	5	3/9	2/4	0	4/3	4/3	нестабильно
	1000	5	1/7	4/2	0	3/5	3/5	нестабильно

Оценка седиментационной устойчивости заключается в выдерживании образцов топлива с ДДП в течение 16 часов при температуре на 5 °С ниже его температуры помутнения. Заключение делается на основании визуальной оценки (рис. 3.2.1) распределения парафинов в слое топлива и разности температур помутнения и предельной температуры фильтруемости верхней и нижней частей образца топлива по сравнению с исходными данными. Если разность не превышает  $\pm 2$  °С, то топливо стабильно и ДДП может быть рекомендована к применению.



Рисунок 3.2.1 – Примеры визуальной оценки седиментационной устойчивости проб для стабильного (А) и нестабильного (Б) топлива

Нами показано (разд.3.1), что приемлемая по составу и качеству композиция ТМС характеризуется постоянством соотношения ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов (1:2), что обеспечивается долей вовлечения компонентов определенного углеводородного состава (рис. 3.1.3). Поэтому с целью выяснения механизма взаимодействия ДДП с топливно-дисперсной системой (ТДС) судового топлива и влияния его углеводородного состава на приемистость к присадкам нами было изучено воздействие ДДП – ВЭС-410 ДДП и ДП – ВЭС-410Д (производства АО «Ангарский завод катализаторов и

органического синтеза») с индивидуальными компонентами ТМС – тяжелыми дистиллятами (разд.3.1). Присадки добавляли в каждый из исследуемых компонентов по 300 ppm.

Установлено, что введение исследуемых присадок в компоненты топлива значительно снижает температуру застывания компонента (табл. 3.2.4) и дает высокие положительные показатели депрессии (рис. 3.2.2).

Таблица 3.2.4 – Температура застывания компонентов исходного и при введении присадок

№ п/п	Компонент	Температура застывания топлива, °С		
		исходного	содержащего ВЭС-410Д	содержащего ВЭС-410ДДП
1	ЛГКК	-46	-60	-62
2	ВД	11	-22	-1
3	УДФ уст. АВТ-6	13	-26	-7
4	УДФ уст. ГК-3	-27	-37	-44
5	ТДФ	-4	-22	-23
6	ПСДФ уст. ГК-3	-19	-42	-42
7	ПСДФ уст. АВТ-6	-3	-30	-37
8	ЛГЗК	-4	-10	-10
9	КО	0	-10	-7

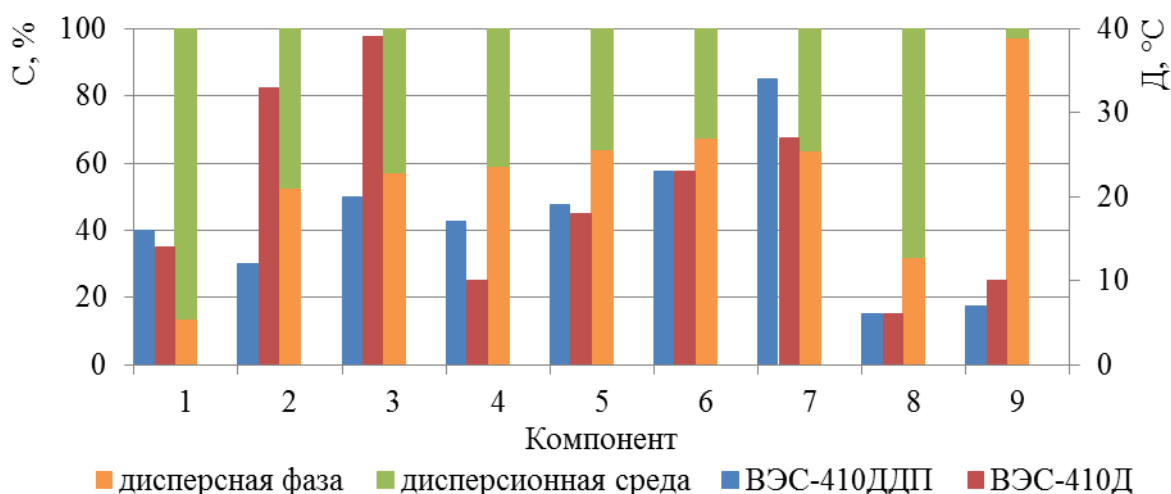


Рисунок 3.2.2 – Соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды (С) и депрессия температуры застывания (Д) при введении ВЭС-410ДДП и ВЭС-410Д в ТДС компонентов: 1 – ЛГКК, 2 – ВД, 3 – УДФ уст. АВТ-6, 4 – УДФ уст. ГК-3, 5 – ТДФ, 6 – ПСДФ уст. ГК-3, 7 – ПСДФ уст. АВТ-6, 8 – ЛГЗК, 9 – КО

ТМС, как и компоненты, входящие в его состав, – это топливно-дисперсная система (ТДС), состоящая из дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС) (рис 3.2.2). ДФ в основном состоит из парафино-нафтеновых углеводородов и присадок, при их введении. ДС – это раствор, который образуют углеводороды, обладающие хорошей взаимной растворимостью. Найдено, что присадка ВЭС-410ДДП (раствор сополимера этилена с винилацетатом в керосине) обладая высоким сродством к парафинам, снижает температуру замерзания ТДС за счет блокировки роста кристаллов при низких температурах, а высокое содержание предельных углеводородов (табл. 2.3.1, рис 3.2.2) в компонентах ТМС обеспечивает их высокую приемистость к присадке ВЭС-410ДДП. Наличие достаточного количества углеводородов в дисперсионной среде способствует хорошей растворимости в ней ассоциата парафинов с присадкой.

На примере компонентов ТМС нами установлено, что эффективность действия депрессоров в ТДС зависит от углеводородного состава ТДС 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. 3.2.3). Т.е. с увеличением содержания в ТДС парафинов действие ДДП усиливается. Компоненты КО (9) и ЛГЗК (8) выпадают из этой зависимости. Это можно объяснить тем, что в компоненте 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%), входящих в состав ДС компонента ЛГЗК (8), снижает растворимость образуемого ассоциата в ДС, препятствуя его выводу из ДФ, поэтому при добавлении ДДП температура застывания ЛГЗК снижается незначительно.

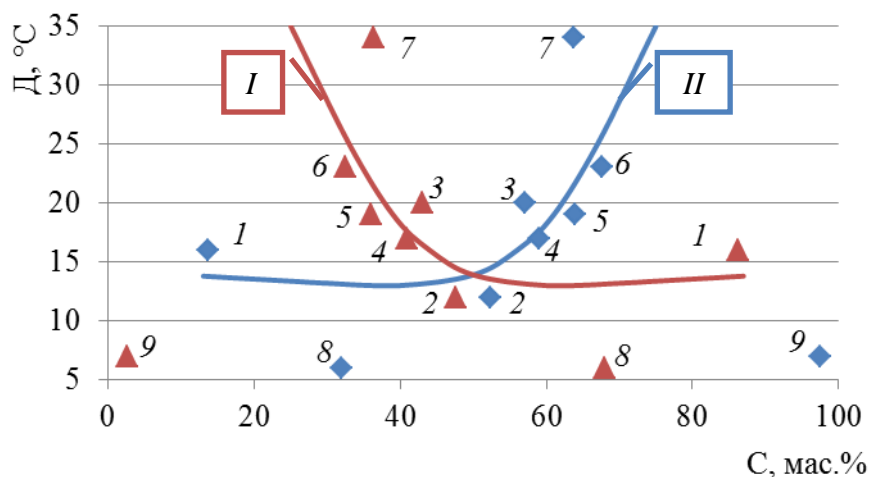


Рисунок 3.2.3 – Зависимость депрессии (D) от содержания (C) дисперсионной среды (I) и дисперсной фазы (II) в ТДС компонентов: 1 – ЛГКК, 2 – ВД, 3 – УДФ уст. АВТ-6, 4 – УДФ уст. ГК-3, 5 – ТДФ, 6 – ПСДФ уст. ГК-3, 7 – ПСДФ уст. АВТ-6, 8 – ЛГЗК, 9 – КО

Методом УФ спектроскопии нами установлено наличие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между углеводородами компонентов топлива судового маловязкого и ДДП. В УФ-спектрах растворов ДДП в компонентах ТМС обнаружены новые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах присадки и нефтепродукта (рис. 3.2.4).

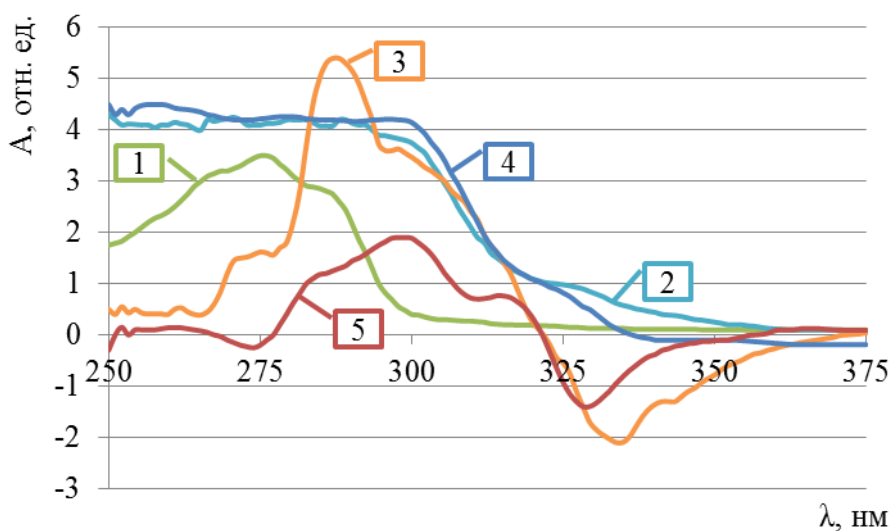


Рисунок 3.2.4 – УФ-спектры: 1 – ВЭС-410ДДП, 2 – ВД, 3 – раствор ВЭС-410ДДП в ВД, 4 – ЛГКК, 5 – раствор ВЭС-410ДДП в ЛГКК

В УФ-спектрах смеси компонентов ТМС и присадки наблюдается bathochromic shift (~20 нм), соответствующий поглощению хромофорной карбонильной группы в молекуле ДДП, вызванный  $n \rightarrow \pi^*$  переходом и характерный для дисперсионных ММВ [140].



Увеличение депрессии температуры застывания (рис. 3.2.5), полное отсутствие зависимости седиментационной устойчивости (табл. 3.2.3) и кинематической вязкости (рис. 3.2.6) топливной композиции от концентрации присадки в топливе, наблюдаемое для разных по природе присадок и компонентному составу ТМС, также свидетельствует в пользу дисперсионного типа ММВ присадок и углеводородов ТДС.

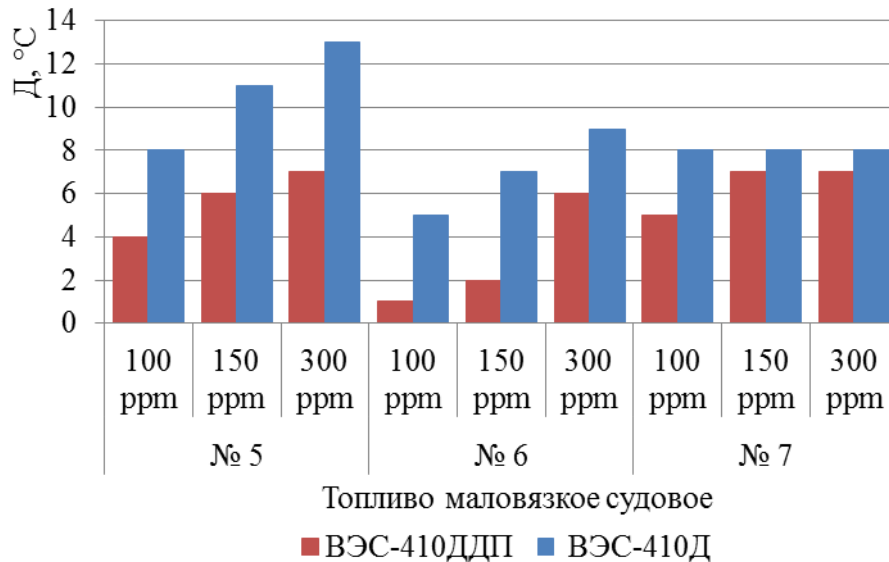


Рисунок 3.2.5 – Депрессия температуры застывания композиций ТМС при введении ВЭС-410ДДП и ВЭС-410Д

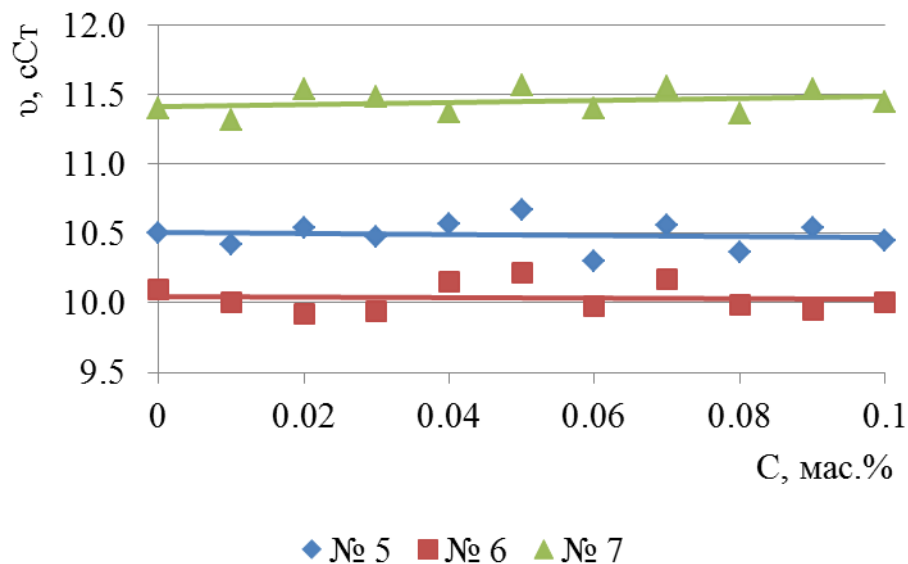


Рисунок 3.2.6 – Концентрационная зависимость кинематической вязкости ( $\nu$ ) композиций ТМС от содержания ДДП (С)

По результатам исследований, представленных в разделах 3.1 и 3.2, на производстве внедрена новая рецептура базовой основы топлива маловязкого судового (ТМС № 7) с вовлечением продуктов первичной и вторичной переработки нефти утяжеленного фракционного состава и ДДП (приложение Б).

### **3.3. Повышение стабильности ТМС**

Использование тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения, как компонентов ТМС, с одновременным введением в топливо депрессорно-диспергирующих присадок привело к повышению глубины переработки нефти [10, 14, 15, 141, 142], но в то же время обращение ТМС данного состава на рынке обнаружило необходимость решения такой проблемы, как изменение цветности при хранении. Оказывается, входящие в состав ТМС тяжелые дистилляты [141, 143] содержат большое количество ненасыщенных углеводородов, которые легко вступают в перициклические и радикальные реакции, что приводит к снижению стабильности топлива при хранении и, как следствие, его потемнению. В качестве возможного решения данной проблемы было рассмотрено применение антиокислительных присадок (АОП), ингибирующих дестабилизационные процессы в топливе. Как известно, требованиям, предъявляемым к антиоксидантам, максимально удовлетворяют пространственно-затрудненные фенолы. Они являются эффективными антиоксидантами радикального типа, ингибируя радикальный процесс путем переноса свободного радикала от активной молекулы на молекулу фенола с образованием сильно экранированного и, соответственно, малоактивного радикала на атоме кислорода [30, 144, 145]. Применяемые в настоящее время для стабилизации топлива АОП в большинстве своем относятся к соединениям фенольного ряда.

Ранее окислительные процессы и ингибирующее действие на них АОП были исследованы только для реактивных топлив, бензинов и продуктов

глубокого гидрирования и гидрокрекинга [24, 83, 84], что подчеркивает актуальность изучения стабилизации тяжелых дистиллятов, как компонентов ТМС, применением АОП.

В ходе исследований было изучено влияние девяти АОП различных производителей (Агидол-1, NMPA, Kerobit 3712, Kerobit TP26P, ЕС 5208А, ЕС 5202А, FOA 31А, FOA-8106, Difron SB-8), на стабильность тяжелых дистиллятов, вовлекаемых в ТМС [16, 146]. В качестве моделей были выбраны три компонента, значительно различающихся по углеводородному составу и стабильности при хранении – УДФ, ЛГЗК, КО (рис. 3.2.2). Присадки вводились в количестве 300 ppm в отдельные порции каждого компонента.

Ингибирующее действие АОП и, как следствие, изменение стабильности компонентов ТМС в присутствии присадки оценивали после хранения по изменению общего количества осадка, определяемого по ГОСТ Р EN ISO 12205 [124] и концентрации фактических смол по ГОСТ 8489 [123] относительно результатов, полученных в исходных компонентах без присадки. Обязательным условием, подтверждающим эффективность действия присадки, определено одновременное снижение фактических результатов по обозначенным показателям. Анализ полученных данных по физико-химическим показателям и составу компонентов позволил оценить их влияние на эксплуатационные характеристики ТМС и установить химическую природу субстрата радикальных процессов (табл. 2.3.1).

Данными субстратами, легко вступающими в процессы, которые сопровождаются гомолитическим разрывом связи, являются непредельные и ароматические углеводороды. Показано, что ЛГЗК, содержащий максимальное количество ненасыщенных углеводородов, в день отбора проб проявляет самую низкую окислительную стабильность с образованием большого количества общего осадка и фактических смол. Напротив, компонент КО без добавки АОП имеет значительно бóльшую окислительную стабильность (минимальное количество общего осадка) и практически

полное отсутствие фактических смол по сравнению с этими показателями для ЛГЗК и УДФ (табл. 3.3.1, рис. 3.3.1). Это можно объяснить различием углеводородного состава исследуемых тяжелых дистиллятов. Так компонент КО, в отличие от ЛГЗК и УДФ, содержит суммарно всего около 2 % ароматических и непредельных углеводородов (рис. 3.3.1), склонных к реакциям конденсации и полимеризации. Поэтому выбор в качестве реперных для оценки эффективности присадок таких показателей как содержание фактических смол и окислительная стабильность (величина обратно пропорциональная количеству выделяющегося при окислении осадка) правомерен, вне зависимости от механизма действия АОП.

Таблица 3.3.1 – Оценка эффективности действия АОП на стабильность компонентов

Состав (компонент + АОП (300ppm))	Показатели эффективности			
	Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м <sup>3</sup>		Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup>	
	в день отбора	после хранения	в день отбора	после хранения
ЛГЗК	247.4	388	2904	3787
ЛГЗК + Агидол -1	228.6	153	1654	6365
ЛГЗК + NMPA	187.2	227	1192	4323
ЛГЗК + Kerobit 3712	89.2	281	916	2899
ЛГЗК + Kerobit TP26P	233.7	208	799	2464
ЛГЗК + ЕС 5208А	144.2	159	2862	480
ЛГЗК + ЕС 5202А	183.9	383	2985	415
ЛГЗК + FOA 31А	52.3	211	2096	1057
ЛГЗК + FOA - 8106	205.4	1097	2355	3212
ЛГЗК + Difron SB-8	76.9	327	1335	382
УДФ	90.6	104.7	13	25
УДФ + Агидол -1	21	62.4	117	24
УДФ + NMPA	84	36.7	56	7
УДФ + Kerobit 3712	38.6	39.1	15	13
УДФ + Kerobit TP26P	22.9	47	5	15
УДФ + ЕС 5208А	20.6	51	12	43
УДФ + ЕС 5202А	76.9	68.3	11	77
УДФ + FOA 31А	61.5	36.1	13	103
УДФ + FOA - 8106	10.6	69.6	10	46
УДФ + Difron SB-8	46.9	179.6	12	22
КО	5	8.9	9	8
КО + Агидол -1	3.6	22	6	0
КО + NMPA	2.2	77	4	0
КО + Kerobit 3712	13	18	14	0

продолжение таблицы 3.3.1

KO + Kerobit TP26P	23.5	8	0	2.5
KO + EC 5208A	4.8	7	4	3
KO + EC 5202A	1.9	10	0	2
KO + FOA 31A	5.5	4.6	0	7
KO + FOA - 8106	8.9	6.8	26	6
KO + Difron SB-8	11.5	4.7	6	3

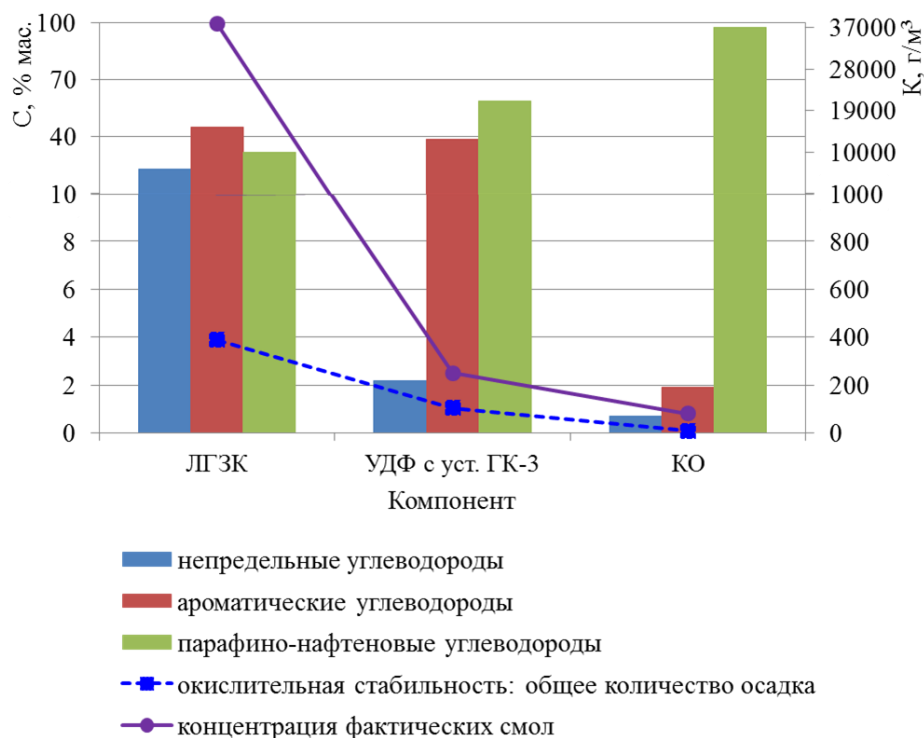
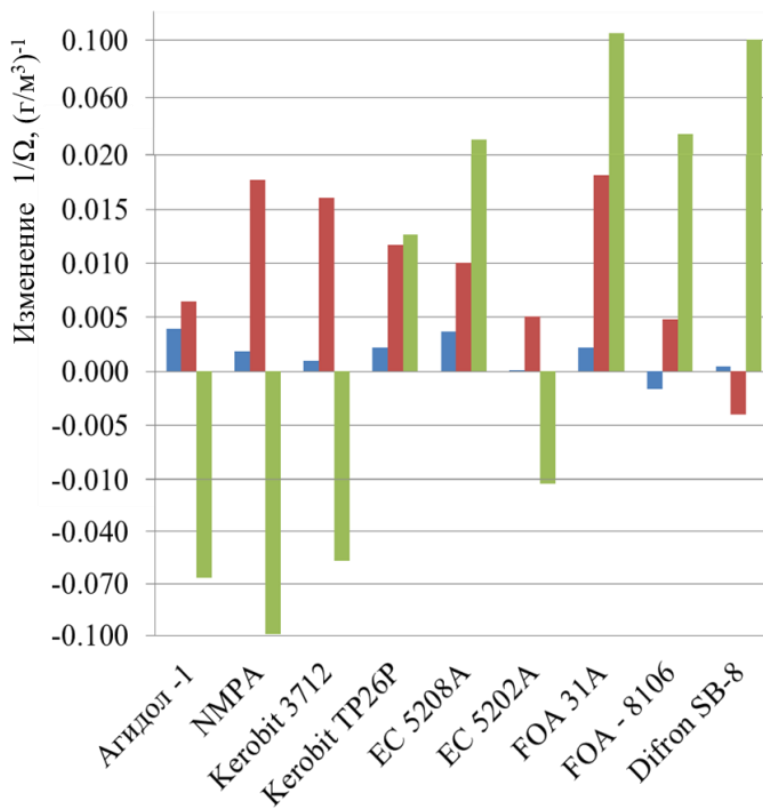


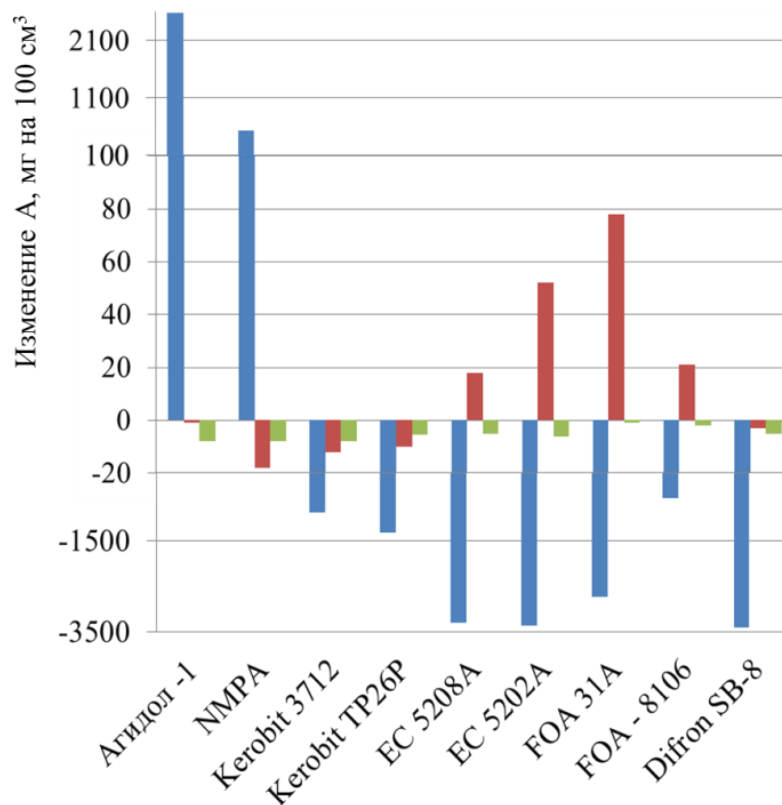
Рисунок 3.3.1 – Углеводородный состав (C), концентрация (K) общего количества осадка и фактических смол компонентов ТМС

Введение АОП во все исследуемые компоненты привело к повышению их окислительной стабильности и снижению содержания фактических смол в свежеприготовленных образцах. Однако, через девять недель хранения концентрация фактических смол значительно повышается в некоторых образцах ЛГЗК и УДФ (табл. 3.3.1, рис 3.3.2 II). Это свидетельствует в пользу того, что смолообразование вызвано не только гомолитическими процессами, ингибируемыми АОП, но также ионными и перициклическими реакциями.

I



II



■ ЛГЗК

■ УДФ

■ КО

Рисунок 3.3.2 – Изменение окислительной стабильности (I) и концентрации фактических смол (II) компонентов ТМС в присутствии различных присадок

Наблюдаемые различия в поведении исследуемых присадок обусловлены их химической природой. Большинство из них относятся к

соединениям фенольного ряда, ингибирующее действие которых на радикальные процессы объясняется способностью фенолов выступать донорами водорода и, выполняя роль ловушек свободных радикалов, стабилизировать процесс окисления топлива. При взаимодействии фенола с активным свободным радикалом, ведущим цепь окисления, образуется устойчивый феноксильный радикал с последующим обрывом цепи окисления. Активность фенолов определяется кислотностью гидроксильной группы [83, 86, 144, 147-149]. Так, в молекуле 4-метил-2,6-дитретбутилфенола (присадка Агидол-1) объемные трет-бутильные заместители выводят ОН-группу из сопряжения с бензольным кольцом, снижая кислотность фенольного гидроксила по сравнению с таковой в незамещенных в пара-положении 2,6-дитретбутилфенолах (присадки Kerobit TP26P, Kerobit 3712, ЕС 5208А). Поэтому очевидно, что Агидол-1 и несодержащие в своем составе фенольные структуры присадки NMPA (N-метил-п-анизидин), FOA-8106 и ЕС 5202А (N,N'-ди-сек-бутил-1,4-фенилендиамин) не способны ингибировать радикальные процессы, что проявляется в отсутствии способности АОП Агидол-1 и NMPA снижать смолообразование, а FOA-8106 и ЕС 5202А повышать окислительную стабильность при введении в ЛГЗК (рис. 3.3.2).

Сравнение влияния всех АОП на стабильность при хранении исследуемых компонентов топлива (ЛГЗК, УДФ и КО) показало, что только Kerobit TP26P эффективно действует на все компоненты по обоим, выбранным в качестве реперных, показателям: окислительной стабильности и содержанию фактических смол, – и может являться перспективной АОП при производстве ТМС с использованием тяжелых дистиллятов.

После оценки эффективности действия АОП на стабильность тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения [16, 146] нами было проведено изучение влияния наиболее перспективной из них – Kerobit TP26P на стабильность ТМС, максимально различающегося по своему компонентному составу (ТМС № 5, 6, 7 табл. 3.1.1). В каждую рецептуру

были введены ДДП OFI 8863 (0.04 мас.%), допущенная к промышленному применению в АО «АНХК», и АОП Kerobit TP26P (0.03 мас. %) (табл. 3.1.1). ДДП OFI 8863 является в настоящее время одной из наиболее широко используемых присадок. Нами показано (разд. 3.2) [10, 14, 15, 141], что добавление данной присадки к базовой основе ТМС на основе тяжелых дизельных фракций первичного и вторичного происхождения снижает температуру застывания более чем на 20 °С (табл. 3.2.1) по сравнению с нормируемым показателем для ТМС, что определило целесообразность применения данной присадки для корректировки низкотемпературных свойств исследуемых нами топливных композиций.

Экспериментально подтверждено, что компаундируемые по расчётным рецептурам (табл. 3.1.1) образцы топлива, удовлетворяют требованиям ТУ 38.101567-2014 и отлично коррелируют с расчетными данными по критическим показателям. Оценка качества проводилась до и после хранения образцов (табл. 3.3.2).



Таблица 3.3.2 – Эксплуатационные характеристики ТМС, определенные до (А) и после хранения (Б)

№	Наименование показателя	Норма по ТУ 38.101567-2014	ТМС № 5		ТМС № 6		ТМС № 7	
			А	Б	А	Б	А	Б
1	Вязкость кинематическая, 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	не более 11.4	10.54	10.62	10.12	10.21	11.29	11.37
2	Температура вспышки, в закрытом тигле, °С	не ниже 61	93	94	97	95	99	102
3	Температура застывания, °С	не выше минус 10	минус 35	минус 22	минус 28	минус 32	минус 30	минус 24
4	Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.48	0.48	0.47	0.47	0.49	0.50
5	Коксуемость, %	не более 0.2	0.08	0.09	0.06	0.07	0.06	0.06
6	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 893	879.8	879.6	874.7	874.5	884.3	884.3
7	Йодное число, г йода на 100 г продукта	не более 20	3.3	3.0	2.4	2.6	2.2	2.5
8	Массовая доля воды, %	следы	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
9	Зольность, %	не более 0.01	0.005	0.005	0.003	0.004	0.005	0.004
10	Меркаптановая сера, %	не более 0.025	0.004	0.002	0.005	0.003	0.003	0.002
11	Содержание механических примесей, %	не более 0.02	0.006	0.006	0.005	0.006	0.007	0.004
12	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
13	Цвет, ед. ЦНТ	не более 2.5 (по требованию потребителя)	1.5	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0

Изменение окислительной стабильности и способности к смолообразованию образцов ТМС различного состава в процессе хранения послужило индикатором влияния АОП на устойчивость данного топлива в наших исследованиях.

Показано, что при хранении всех исследуемых топлив в присутствии антиокислительной присадки Kerobit TP26P увеличивается их окислительная стабильность по сравнению с таковой для ТМС того же состава без АОП. Это выражается в том, что при соблюдении одинаковых условий хранения в образцах с АОП детектируется меньше общего количества осадка, чем в образцах без присадки (рис. 3.3.3, столбцы 4, 8, 12 по сравнению со столбцами 2, 6, 10).

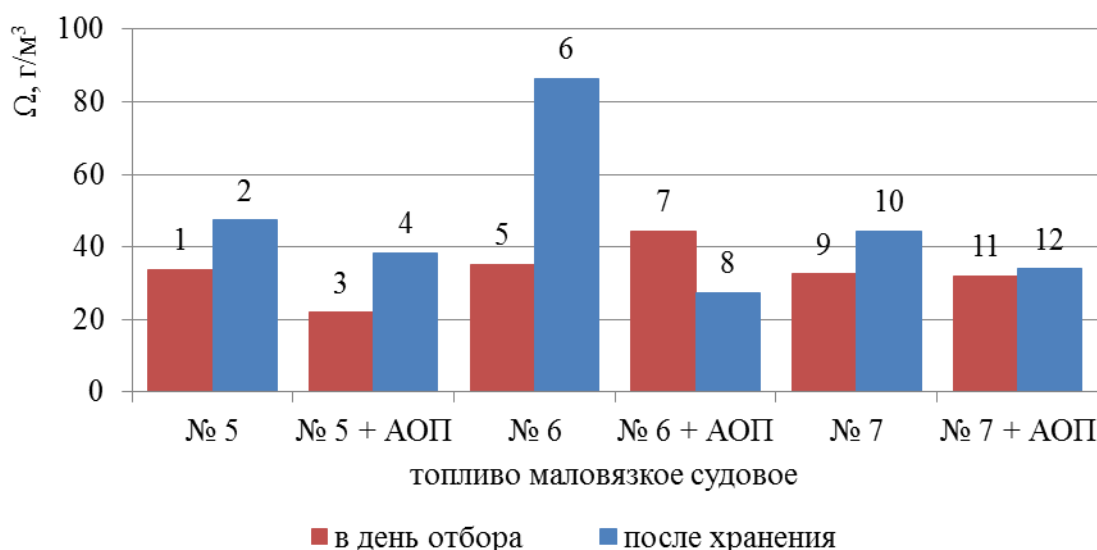


Рисунок 3.3.3 – Окислительная стабильность: общее количество осадка ( $\Omega$ ) в образцах топлива

Вовлечение АОП во все исследуемые составы ТМС приводит в процессе хранения также к снижению смолообразования (рис. 3.3.4, столбцы 4, 8, 12) по сравнению с образцами без АОП (рис. 3.3.4, столбцы 2, 6, 10).

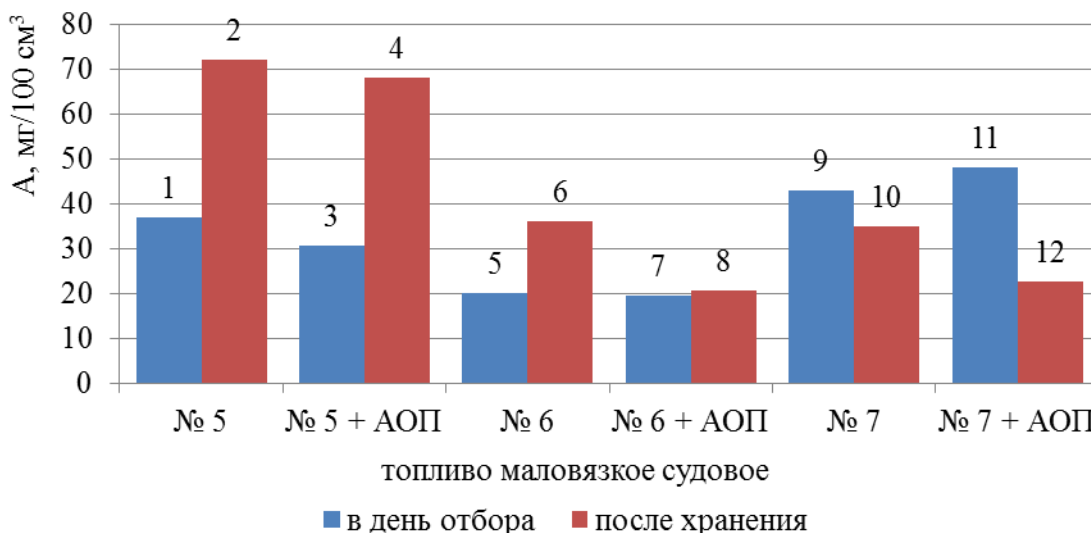


Рисунок 3.3.4 – Концентрация фактических смол (А) исследуемых образцов топлива

По требованию потребителя важным показателем ТМС, наряду с нормативными требованиями по основным эксплуатационным характеристикам данного нефтепродукта, установленными в ТУ 38.101567-2014, является «цветность» (не более 2.5 ед. ЦНТ), которая, как показали исследования ТМС (№ 5 – 7), повышается при хранении и достигает 3-4 ед. ЦНТ (рис. 3.3.5, столбцы 2, 6, 10). Показано, что при хранении образцов даже в присутствии АОП увеличивается цветность топлива, однако, относительное изменение этой величины в них значительно меньше, чем для топлив без присадки, и лежит в пределах установленного значения (рис. 3.3.5, столбцы 8, 12). Исключение составляет ТМС № 5, даже добавление АОП в которое не позволяет снизить цветность до нормируемого значения (3.3.5, столбец № 4).

Хранение этого образца № 5 приводит также к увеличению количества фактических смол, в то время как для образцов № 6 и 7 с АОП этот показатель либо практически не изменяется, либо снижается (рис. 3.3.4 столбцы № 4, 8, 12 по сравнению со столбцами 3, 7, 11).

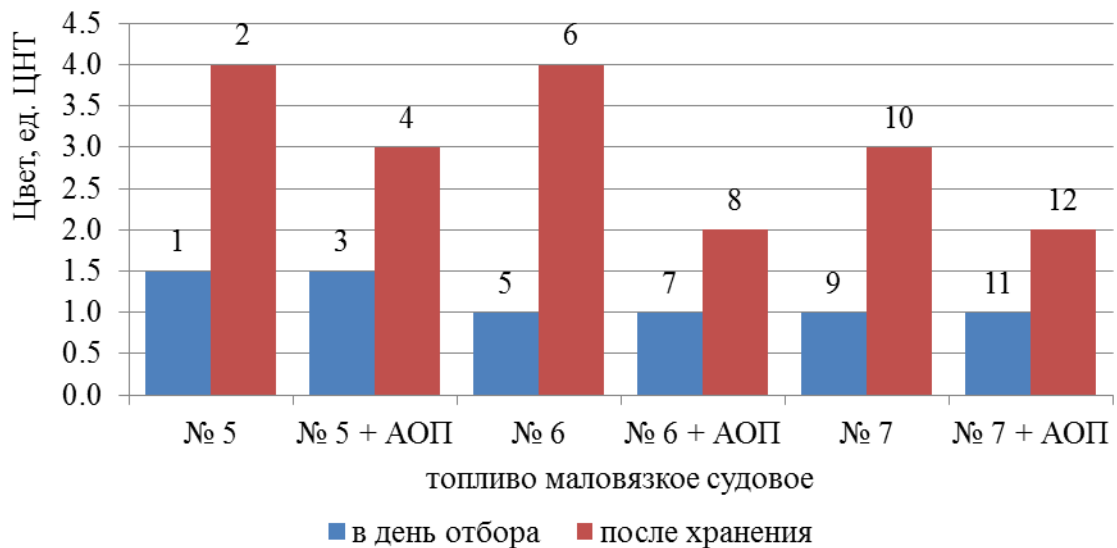


Рисунок 3.3.5 – Цветность исследуемых образцов топлива

Это можно объяснить различиями в компонентном и химическом составе исследуемых топлив. Только в рецептуре № 5 содержится ЛГЗК (табл. 3.1.1), вносящий в топливо значительное количество ненасыщенных соединений (табл. 2.3.1, рис. 3.3.6), представленных в основном сопряженными полиенами, которые преимущественно вступают в ионные и перициклические реакции: окислительную поликонденсацию, диеновый синтез и пр. Действие АОП – Kerobit TP26P, ингибирующей радикальные процессы, на эти процессы не распространяется.

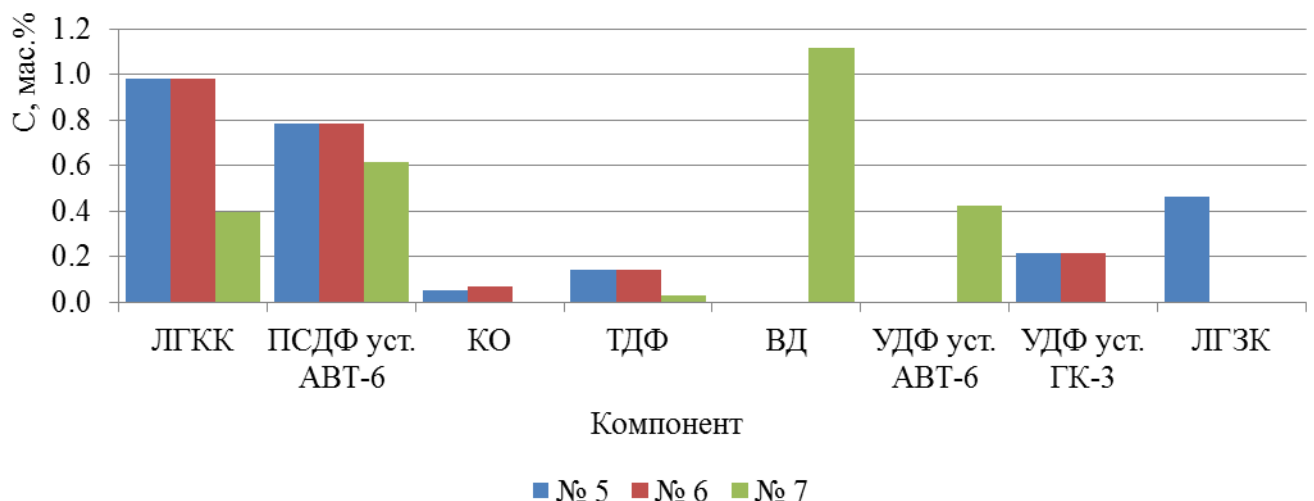
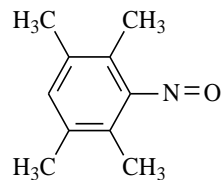


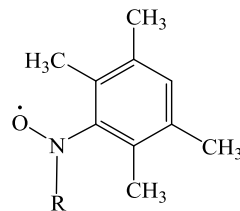
Рисунок 3.3.6 – Содержание непредельных углеводородов (С), вносимых в рецептуры ТМС компонентами

С целью доказательства протекания радикальных реакций в процессе хранения тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения и

ингибирующего действия АОП Kerobit-TP26P на эти процессы нами был привлечен метод ЭПР. Известно, что нефть содержит парамагнитные примеси и свободные радикалы, дающие характерные спектры ЭПР [150], поэтому есть вероятность, что продукты нефтепереработки также могут содержать парамагнитные примеси. В связи с этим предположением было предпринято изучение методом ЭПР напрямую и в присутствии спиновой ловушки компонента УДФ, тем более, что до нас исследований методом ЭПР продуктов нефтепереработки не проводилось, а влияние АОП было предсказано только на основании их химической природы. В исходном образце УДФ в спектрах ЭПР сигналов свободных радикалов обнаружено не было. В таких случаях метод ЭПР может оказаться полезным при использовании, так называемой, техники спинового захвата, когда диамагнитные вещества типа нитронов или нитрозосоединений, добавленные к образцу, присоединяются к свободным короткоживущим радикалам, образуя устойчивые спиновые аддукты, дающие характерные сигналы ЭПР. С этой целью нами была использована спиновая ловушка нитрозодурол:



Нитрозодурол



Спиновый аддукт

Однако попытки обнаружить сигналы спиновых аддуктов свободных радикалов после добавления в свежие образцы спиновой ловушки оказались неудачными. Скорее всего, концентрация образующихся спиновых аддуктов оказывается ниже порога чувствительности прибора. Тогда образцы были подвергнуты процедуре старения, как в исходном состоянии, так в присутствии АОП. В спектре ЭПР состаренных образцов без использования нитрозодурола сигналов не обнаружено, что можно объяснить, во-первых, тем, что для прямой регистрации феноксильных радикалов необходима

дегазация [151], во-вторых, они склонны к быстрой рекомбинации [87]. Зато в присутствии спиновой ловушки в состаренных образцах были зарегистрированы сигналы ЭПР (рис. 3.3.7).

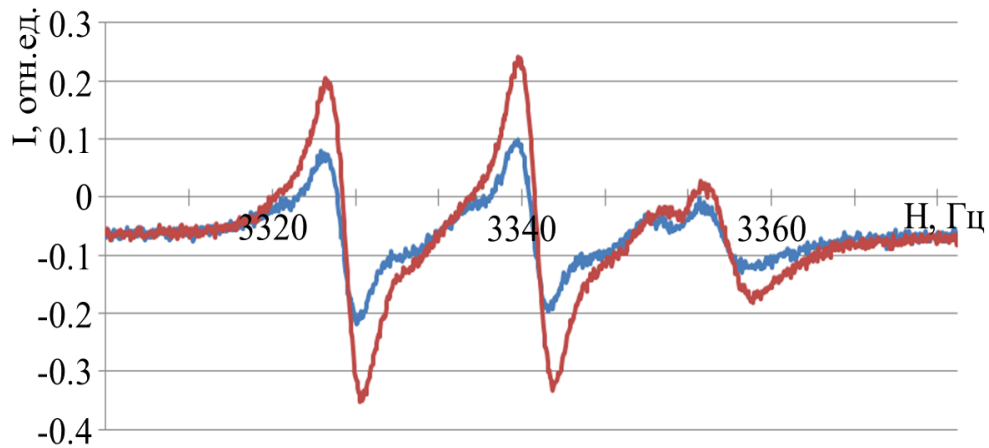


Рисунок 3.3.7 – Спектр образца без присадки (красный), спектр образца с присадкой (синий)

Спектры обоих образцов представляют собой азотные триплеты, спектральные параметры которых соответствуют параметрам характерным для нитроксильных радикалов. Спектр аддукта образца, полученного без стабилизирующей добавки, представляет собой азотный триплет с  $g$ -фактором 2,0067, с константой сверхтонкого взаимодействия  $aN = 13.58$  Гц и шириной линии  $\Delta H = 2.50$  Гц. Спектр аддукта образца, полученного в присутствии стабилизирующей добавки, представляет собой аналогичный триплет меньшей интенсивности с параметрами:  $g$ -фактор 2,0066,  $aN = 13.60$  Гц,  $\Delta H = 2.40$  Гц. Поскольку напряженность магнитного поля ( $H$ ) прямо связана с величиной  $g$ -фактора ( $h\nu = g\beta H$  [152]), а значение  $g$ -фактора является характеристической величиной для каждого радикала, можно предположить, что спиновая ловушка фиксирует свободные радикалы ненасыщенных углеводородов, пероксидов и осколков антиокислительной присадки. Как видно из рисунка 3.3.7, сигнал ЭПР образца с присадкой (синий) по интенсивности меньше, чем сигнал образца без присадки (красный) примерно в два раза. Это свидетельствует о способности присадки подавлять образование радикалов в процессе старения, что ранее никогда не наблюдалось так отчетливо. Судя по характеристикам спектров ЭПР, можно

предположить, что спиновая ловушка фиксирует свободные радикалы ненасыщенных углеводородов, перекисей и осколков антиокислительной присадки.

Таким образом, на основании комбинаторного подхода к определению состава многокомпонентных топливных композиций, заключающегося в совмещении метода математического моделирования с экспериментальным воспроизведением приемлемых по составу и качеству топлив, показана возможность вовлечения тяжелых дистиллятов в состав ТМС. Экспериментально определённые характеристики модельных топлив хорошо коррелируют с расчетными данными и подтверждают соответствие требованиям нормативных документов. Производство топлива маловязкого судового с вовлечением тяжелых дизельных фракций позволяет повысить глубину переработки нефти и снизить «запас по качеству», а добавление депрессорно-диспергирующей (OFI 8863) и антиокислительной (Kerobit TP26P) присадок улучшает такие эксплуатационные свойства топлива, как низкотемпературные характеристики и стабильность при хранении. Методом ЭПР доказана радикальная природа процессов дестабилизации топлива и механизм действия антиокислительных присадок.

### **3.3.1. Новая рецептура топлива маловязкого судового**

Получение углеводородных топливных композиций на основе продуктов переработки нефти, которые могут быть использованы в качестве топлива для тихоходных двигателей, является важным аспектом развития современной нефтепереработки и нефтехимии. На базе проведенных исследований (разделы 3.1 – 3.3) нами была предложена и запатентована новая рецептура ТМС. Получен технический результат, заключающийся в обеспечении стабильности ТМС при хранении и комплексном подходе к ее оценке (приложение В) [153].

Согласно предложенной нами рецептуре (табл. 3.3.2, ТМС № 6 и 7) ТМС содержит смесь таких фракций первичной переработки нефти, как УДФ

уст. ГК-3, ПСДФ уст. АВТ-6, ТДФ, ВД, УДФ уст. АВТ-6 и тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения, таких как КО, ЛГКК в различных соотношениях с введением 0.04 мас.% ДДП OFI 8863 для достижения требуемых низкотемпературных характеристик, а также 0.03 мас.% АОП Kerobit TP26P для обеспечения стабильности топлива при хранении.

Следует отметить, что в литературе известны близкие по составу малосернистые композиции судового топлива [48, 49], представляющие собой вариативную комбинацию 50-90 масс.% остаточного и 10-50 масс.% гидрированного (либо негидрированного) нефтепродукта и ДДП. Аналоги [48, 49] направлены на получение низкосернистого судового топлива, причем заявленные композиции в преобладающем большинстве относятся к остаточным судовым топливам. Те композиции, которые можно отнести к дистиллятным судовым топливам, по приведенным характеристикам (вязкость, плотность) не соответствуют требованиям, предъявляемым ТУ 38.101567-2014 к судовому маловязкому топливу. Недостаток аналогов [48, 49] заключается в отсутствии изучения заявляемых композиций на полное соответствие нормативным требованиям и стабильности характеристик судового топлива при хранении, в том числе окислительной стабильности: общее количество осадка, концентрации фактических смол и изменение цвета продукта.

Известно судовое топливо [154], которое содержит 5-30 % гудрона, до 25 % широкой вакуумной фракции 260-510°C или продуктов висбрекинга полугудрона и широкой вакуумной фракции 260-510°C, 20-25% легкого газойля каталитического крекинга, 15-40 % гидроочищенного дизельного топлива, до 0,05 % депрессорной присадки и до 100 % прямогонного мазута. Общими признаками с предложенной нами рецептурой является то, что в состав топлива судового вовлекается депрессорная присадка, что позволяет вырабатывать топливо с улучшенными низкотемпературными свойствами. Аналог направлен на расширение сырьевой базы для выпуска флотского



мазута, как судового топлива. Недостаток, описанного в патенте [154] состава ТМС заключается в отсутствии компонентов, обеспечивающих окислительную стабильность топлива при хранении, а также седиментационной устойчивости топлива в условиях холодного хранения.

Известен также состав судового маловязкого топлива [155], содержащего смесь дистиллятов атмосферной и вакуумной перегонки нефти. Топливо характеризуется тем, что оно содержит фракцию атмосферной перегонки с интервалом выкипания 210-365°C и фракцию вакуумной перегонки с интервалом выкипания 255-360°C при следующем массовом соотношении компонентов, масс. %: фракция атмосферной перегонки с интервалом выкипания 210-365°C – 60-70; фракция вакуумной перегонки с интервалом выкипания 255-360°C – до 100. Общими признаками с предложенным нами составом ТМС является то, что в состав топлива маловязкого судового вовлекаются утяжеленные фракции атмосферной и вакуумной перегонки нефти. Недостатки аналога [155] заключаются в минимальном количестве компонентов для приготовления ТМС, в минимальном запасе по качеству низкотемпературных характеристик, повышенном содержании серы, отсутствии компонентов, обеспечивающих окислительную стабильность (оценка стабильности топлива при хранении по показателям окислительной стабильности: общее количество осадка, концентрация фактических смол и изменению цвета продукта).

Наиболее близким по технической сущности решением (прототипом) является описанный в патенте [156] состав судового маловязкого топлива, содержащий 1,5-15,0 % смеси прямогонных фракций и фракций вторичных процессов, выкипающих в интервале 110-500 °С в массовом соотношении фракций, выкипающих в интервале 110-360 °С и 360-500 °С, равном (20-80):(80-20); 10,0-40,0% фракции вторичной перегонки мазута при производстве масел, выкипающей в интервале 130-400 °С; 1,0-20,0 % фракции вакуумного дистиллята, выкипающей в интервале 240-500 °С и до 100 % фракции газойля каталитического крекинга, выкипающей в интервале

160-400 °С. Недостаток прототипа [156] заключается, в повышенном содержании серы, отсутствии компонентов, обеспечивающих окислительную стабильность топлива при хранении (оценки стабильности топлива при хранении по показателям окислительной стабильности: общее количество осадка, концентрация фактических смол и изменению цвета продукта).

Предложенная рецептура, благодаря вовлечению антиокислительной присадки, позволит получать ТМС, содержащее продукты вторичной переработки нефти, соответствующее требованиям ТУ 38.101567-2014 и стабильное при хранении (табл. 3.3.2, ТМС № 6 и 7).

### **3.4. Десульфуризация маловязких судовых топлив**

Десульфуризация – одна из важных задач нефтепереработки, так как позволяет улучшить эксплуатационные характеристики топлив и привести их в соответствие нормативным требованиям. Это особенно актуально для дизельных и маловязких судовых топлив, генерированных из продуктов вторичной переработки нефти, снижение серы в которых в настоящее время в большинстве случаев решается применением процесса гидроочистки [12, 135, 157-160]. Нами показано [174], что гидроочистка ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов приводит к снижению содержания серы за счет процессов деструктивного гидрирования гетероатомных соединений.

Вместе с тем, наиболее широко используемая гидроочистка нефтепродуктов – достаточно капиталоемкий процесс, связанный с применением дорогостоящих катализаторов, большого расхода водорода, проводимый при повышенном давлении и температуре, требующих специального аппаратного оформления. При этом происходит удаление гетероатомных, в частности серосодержащих, соединений способных образовывать на металлических поверхностях защитные пленки, что приводит к ухудшению такой важной эксплуатационной характеристики топлива, как смазывающая способность. А процессы частичной изомеризации и крекинга алифатических и полиароматических

углеводородов приводят к снижению температуры начала кипения топливной смеси и, как следствие, к ухудшению температурных характеристик [135, 157-160].

В связи с этим актуален поиск альтернативного способа обессеривания ТМС с целью получения стабильного топлива, удовлетворяющего экологическим требованиям и максимально сохранившего при этом свои положительные эксплуатационные характеристики.

Известно, что одним из способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание под действием пероксида водорода, содержащего 47.1% активного кислорода [161-173]. Имеются сведения об успешном применении этого метода для снижения содержания сераорганических соединений в керосине [162], прямогонном и вакуумном газойлях [163], прямогонной дизельной фракции [164-167], дизельных топливах [168-171], нефти [172, 173].

Нами было проведено сравнение методов удаления соединений серы из ТМС, полученного по рецептуре № 6 с вовлечением тяжелых дистиллятов (табл. 3.1.1), основанных на гидрогенизационных и окислительных процессах. На основании качественного и количественного анализа состава топлива, полученного в результате пероксидной десульфуризации, с последующим сравнением с данными для исходного и гидроочищенного топлива установлено, что окисление ТМС приводит к снижению содержания серы в топливе с 0.5 мас.% до 0.1 мас.% (табл. 3.4.1, рис. 3.4.1), что удовлетворяет законодательным требованиям как Таможенного союза, так и мирового уровня. Гидроочистка ТМС того же состава снижает содержание серы в продукте до 0.02 мас.%, что превосходит жесткие экологические требования, предъявляемые к судовым топливам (не более 0.1 мас.%) [7, 8], но в тоже время приводит к значительной потере смазывающей способности топлива (табл. 3.4.1, рис. 3.4.1).

Таблица 3.4.1 – Физико-химические характеристики топлива маловязкого судового

Наименование показателя	Нормируемое значение по ТУ 38.101567-2014	ТМС № 6		
		исходное	после гидроочистки	после окисления
Вязкость кинематическая, 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	не более 11.4	10.12	9.21	8.21
Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.47	0.02	0.1
Меркаптановая сера, %	не более 0.025	0.005	0.001	0.002
Коксуемость, %	не более 0.2	0.06	0.03	0.04
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 893	874.7	866.6	854.8
Йодное число, г йода на 100 г продукта	не более 20	2.44	1.84	2.22
Массовая доля воды, %	следы	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Зольность, %	не более 0.01	0.003	0.002	0.001
Содержание механических примесей, %	не более 0.02	0.005	0.002	0.002
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Цвет, ед. ЦНТ	не более 2.5	1.0	0.5	0.5
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм	не более 520*	249	573	314

\*Соответствует ISO 8217 и идентичному ему межгосударственному стандарту ГОСТ 32510

В настоящее время требования к смазывающей способности дистиллятных судовых топлив установлены в европейском стандарте ISO 8217 и идентичном ему межгосударственном стандарте ГОСТ 32510, и составляют не более 520 мкм. Известно, что ухудшение противоизносных свойств топлив связано с удалением серосодержащих соединений, поверхностная активность которых способствует образованию прочной защитной пленки на поверхности металла, препятствуя непосредственному контакту поверхностей трения [175, 176]. Такими соединениями являются полисульфиды, которые разрушаются при гидроочистке топлива. Нами показано, что окислительное обессеривание ТМС № 6 за счет мягких условий проведения процесса позволяет частично сохранить данные соединения (рис. 3.4.1) и, как следствие, получить топливо, значительно превосходящее

нормативные показатели по смазывающей способности без введения противоизносных присадок (рис. 3.4.1).

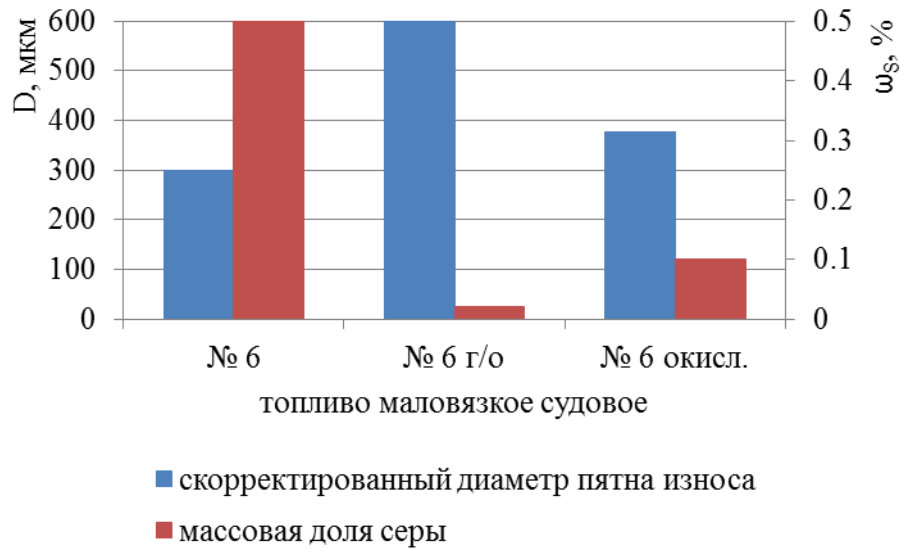


Рисунок 3.4.1 – Сравнение смазывающей способности и содержания серы образцов ТМС (рецептура № 6, № 6 после гидроочистки, № 6 после окисления)

Установлено, что ТМС, подвергнутое двум разным процессам обессеривания (гидрогенизационным и окислительным), различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что можно объяснить углеводородным составом топлив, формирующимся в ходе различных химических процессов.

Экспериментально доказано, что при протекании гидрогенизационных процессов происходит деструктивное гидрирование связей С-S и С-S. В результате сульфиды, тиолы, дисульфиды и серосодержащие гетероциклы деструктируют, практически нацело, с образованием углеводородов и сероводорода (рис. 3.4.2, поток 1А). Однако в ходе гидроочистки происходят также процессы гидрокрекинга и изомеризации тяжелых парафинов и деструкции полиароматики (рис. 3.4.2, поток 1Б, 1В) [163, 177-179].

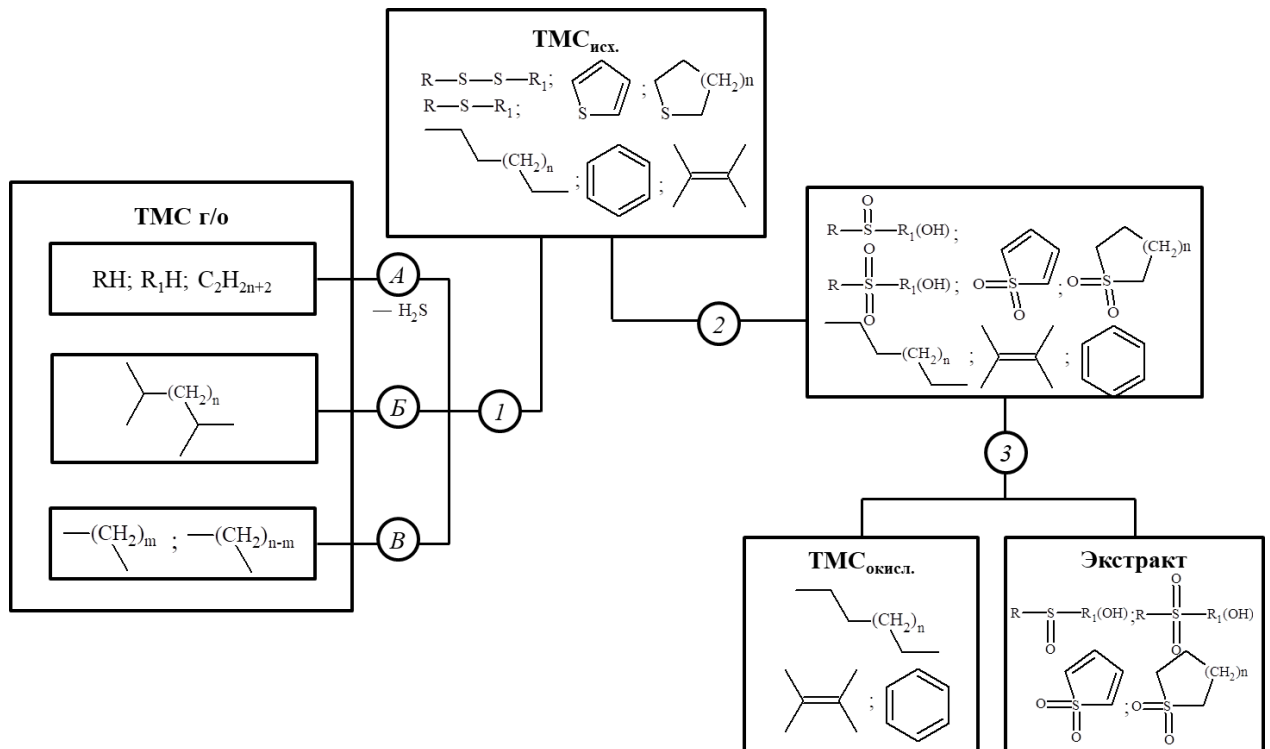


Рисунок 3.4.2 – Блок-схема процессов десульфуризации топлива маловязкого судового: 1 – гидроочистка: А – десульфуризация, Б – изомеризация, В – крекинг; 2 – окисление; 3 – экстракция

Вместе с тем, в процессах окислительной десульфуризации серосодержащие соединения, присутствующие в топливе, окисляются до сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот (рис. 3.4.2, поток 2) и удаляются при экстракции топлива ДМФА. При этом крекинг парафинов и полиароматических соединений не происходит [177, 180-184].

Методами ХМС и ИК-спектроскопии нами был изучен экстракт ТМС № 6 после его окисления. По данным хромато-масс-спектрометрии экстракт после удаления растворителя представляет собой сложную многокомпонентную смесь, в которой наряду с углеводородами присутствуют сераорганические соединения в виде сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот. Идентификация компонентов пробы осуществлена на основе характера масс-спектрометрического распада индивидуальных соединений в пробе, элементный состав установлен по «изотопному профилю» пиков  $M^{+}$  или первых фрагментов ионов. Характер хромато-масс-спектра свидетельствует о наличии высших диалкилсульфоксидов ( $RSOR'$ ),

особенностью их распада под действием электронного удара является выброс молекулы алкена из молекулярного иона ( $M^{+*}$ ) и  $[M-OH]^+$ . Пик с  $m/z$  63  $[H_2CS^+-OH]$ , характеристический для насыщенных диалкилсульфоксидов, наблюдается в масс-спектрах всех обнаруженных соединений этой структуры. Кроме того, в спектрах присутствуют интенсивные пики углеводородных ионов, обусловленных фрагментацией алкильных групп. По данным хромато-масс-спектра идентифицированы арилалкилсульфоны ( $ArSO_2R$ ), среди которых наиболее интенсивными являются пики углеводородных ионов  $[R]^+$  и  $[Ar]^+$  и ионов, из них образующихся. Сера идентифицируется в более слабых сигналах молекулярных ионов в виде дублета, пики в котором различаются на две массовые единицы, а их интенсивность находится в соотношении 95:4 (согласно соотношениям изотопов  $^{32}S$  и  $^{34}S$ ).

В ИК-спектре экстракта ТМС № 6<sub>окисл.</sub> (рис. 3.4.3) наряду полосами поглощения, соответствующими валентным ( $\nu_{C-H}$ ,  $cm^{-1}$ : 3100, 2960, 2920, 2870.) и деформационным ( $\delta_{C-H}$ ,  $cm^{-1}$ : 790, 870, 1020, 1250) колебаниям связи C-H в алифатических соединениях и валентным ( $\nu_{C=C}$ ,  $cm^{-1}$ : 1680, 1600) колебаниям связи C=C в ароматических соединениях, присутствуют полосы поглощения серосодержащих групп. Это полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи S=O в сульфоксидах ( $\nu_{S=O}$ ,  $cm^{-1}$ : 1090 и 1120), сульфонах ( $\nu_{S=O}$  1390  $cm^{-1}$ ) и эфирах сульфокислот ( $\nu_{S=O}$  1470  $cm^{-1}$ ) [129, 185].

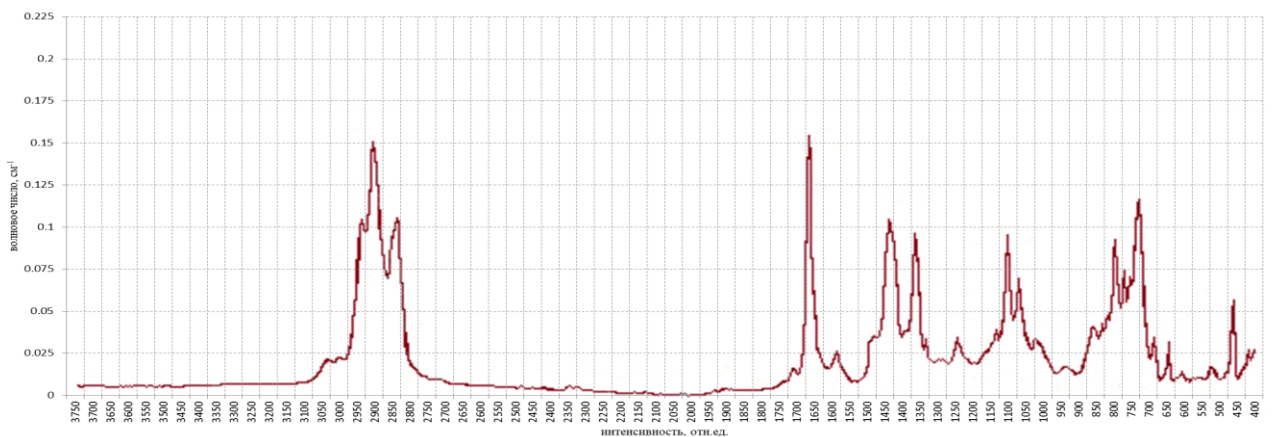


Рисунок 3.4.3 – ИК-спектр экстракта ТМС № 6<sub>окисл.</sub>

В ходе исследований нами подтверждено (табл. 3.4.2), что гидроочистка ТМС приводит к снижению содержания олефинов в исходном топливе 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 моноароматических углеводородов (с 23.0 до 35.3%). В то время как окислительное обессеривание практически не снижает содержание непредельных углеводородов (2.3 %) и не приводит к увеличению соединений бензольного ряда (16.3 %) за счет деструкции конденсированных ароматических углеводородов, которая происходит в условиях гидроочистки.

Таблица 3.4.2 – Содержание углеводородов в топливе маловязком судовом, мас. %

Углеводороды	ТМС № 6		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
бензольного ряда	23.0	35.3	16.3
нафталинового ряда	12.0	2.1	6.3
фенантренового ряда	2.8	0.1	1.1
общее содержание ароматических УВ	37.8	37.5	23.7
непредельные	2.4	1.8	2.3
парафино-нафтеновые	59.8	60.7	74.0

Установлено, что окислительное обессеривание ТМС не приводит к изменению температур вспышки и начала кипения топлива, в то время как в результате гидроочистки ТМС обозначенные температуры снижаются ~20 °С относительно ТМС<sub>исх.</sub> (табл. 3.4.3). Причина этого кроется в протекании процессов крекинга в условиях гидроочистки, приводящих к образованию низкомолекулярных, низкокипящих фракций и отсутствующих в условиях окислительной десульфуризации (рис. 3.4.2).

Таблица 3.4.3 – Фракционный состав и температурные характеристики исследуемых топлив

Характеристика	ТМС № 6		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
Фракционный состав:			
температура начала кипения, °С	221	203	236
50 % перегоняется при температуре, °С	331	329	319



продолжение таблицы 3.4.3

95 % перегоняется при температуре, °С	370	371	363
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	97	78	99
Температура застывания, °С	+4	+2	+1
	при введении 0,04 % OFI 8863		
Температура застывания, °С	минус 28	минус 35	минус 44

Важной температурной характеристикой для ТМС является температура застывания. Установлено, что температура застывания исследуемых образцов ТМС состава № 6 различаются незначительно (табл. 3.4.3) и не удовлетворяют нормативным требованиям (норма по ТУ 38.101567-2014 не выше минус 10°С). В связи с этим добавка ДДП была очевидна. Но добавление равных количеств одной присадки (OFI 8863) во все исследуемые образцы ТМС приводит к разным значениям температуры застывания, т.е. их приемистость к ДДП различна (табл. 3.4.3). ТМС после окислительной десульфуризации обладает большей приемистостью к ДДП, чем после гидроочистки. В разделе 3.2 нами было показано, что эффективность действия депрессоров на ТМС зависит от углеводородного состава и соотношения в нем ДФ/ДС. С увеличением количества дисперсной фазы, представленной парафинами, приемистость топлива к ДДП растет. И действительно, приемистостью к ДДП увеличивается в ряду ТМС<sub>исх.</sub> → ТМС<sub>г/о</sub> → ТМС<sub>окисл.</sub>, в полном соответствии с процентным содержанием ДФ (59.8% → 60.7% → 74.0%) в топливно-дисперсной среде.

Важной характеристикой ТМС является его стабильность при хранении, которая оценивалась по окислительной стабильности: общему количеству осадка, концентрации фактических смол и цвету (см. глава 2). Оценка окислительной стабильности ТМС показала, что как после окислительной десульфуризации, так и после гидроочистки происходит ее увеличение: снижается общее количество осадка (рис. 3.4.4) и концентрация фактических смол (рис. 3.4.5). При этом стабильность ТМС № 6<sub>окисл.</sub> по сравнению с ТМС № 6<sub>исх.</sub> выше: ~в 3 раза снижается общее количество осадка (рис. 3.4.4), ~в 9 раз уменьшается концентрация фактических смол

(рис. 3.4.5), цвет продукта составляет 0.5 ед. ЦНТ (при норме не более 2.5 ед. ЦНТ).

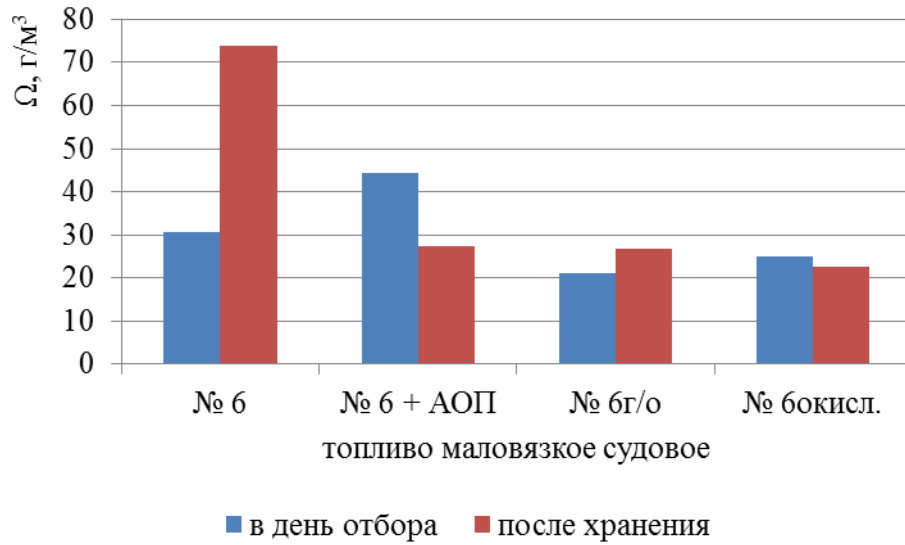


Рисунок 3.4.4 – Общее количество осадка, образующееся при оценке окислительной стабильности образцов топлива маловязкого судового

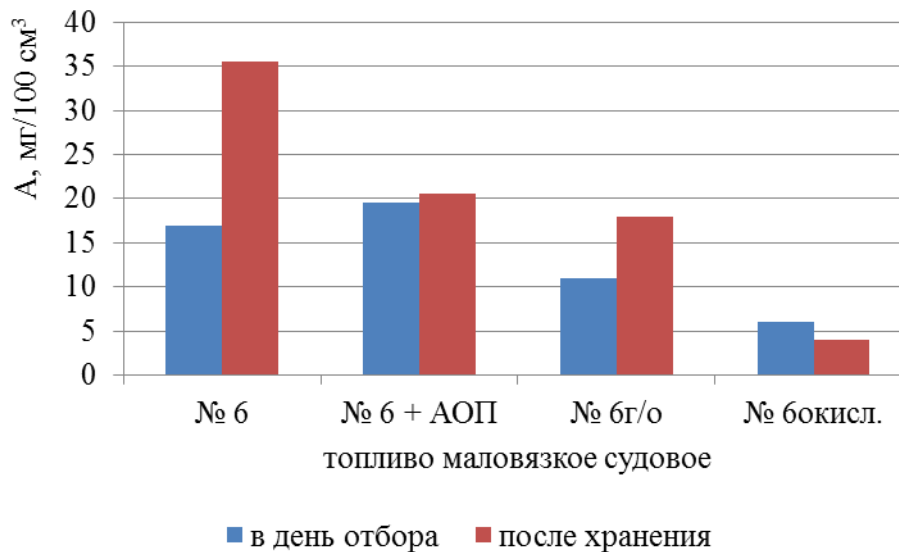


Рисунок 3.4.5 – Концентрация фактических смол в образцах топлива маловязкого судового

При хранении стабильность ТМС №6<sub>окисл.</sub> находится на том же уровне, что и для № 6 + АОП и №6<sub>Г/о</sub> (рис. 3.4.4). Ранее нами было показано, что на стабильность ТМС влияет наличие структур, инициирующих радикальные процессы [186], а добавление АОП ингибирует эти процессы. С другой стороны, широко известна ингибирующая роль кислорода и пероксидных

радикалов во многих гомолитических процессах [187]. Кислород за счет своей триплетности быстрее взаимодействует со свободными радикалами, чем молекулы исходных веществ с образованием частиц, не способных к продолжению цепи [187, 188]. Именно эффективным удалением структур, инициирующих радикальные процессы в ходе окислительного обессеривания, можно объяснить то, что в исследуемом ряду топлив процессы смолообразования в ТМС № 6<sub>окисл.</sub> значительно слабее, что детектируется как концентрация фактических смол при хранении образца (рис. 3.4.5) и свидетельствует об эффективном удалении в процессе окисления гомолитических центров.

Дополнительно в рамках исследований методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на примере одного из компонентов топлива состава № 6, а именно УДФ, изучено изменение молекулярно-массовых характеристик в ходе процессов гидроочистки и окислительного обессеривания (рис. 3.4.6). Ранее нами было показано, что метод ГПХ в условиях рефрактометрического детектирования при использовании в качестве элюента толуола позволяет отдельно фиксировать молекулярно-массовое распределение полиароматических и насыщенных соединений [189]. Хроматограмма исходного УДФ (УДФ<sub>исх.</sub>) представляет собой два пика, расположенных в положительной и отрицательной областях детектирования (рис. 3.4.6, кривая 1), первый из которых можно отнести к насыщенным, а второй – к ароматическим структурам. Молекулярно-массовое распределение (рис. 3.4.6, кривая 3) и значение среднечисловых ( $\bar{M}_n$ ) и средневесовых ( $\bar{M}_w$ ) молекулярных масс (табл. 3.4.4) образца УДФ после окисления (УДФ<sub>окисл.</sub>) близко к таковому для УДФ<sub>исх.</sub>, что свидетельствует о слабых деструкционных процессах при окислительной десульфуризации (рис. 3.4.6, кривая 3). Вместе с тем, на хроматограмме образца УДФ после гидроочистки (УДФ<sub>г/о</sub>) имеется два пика молекулярно-массового распределения, расположенных в положительной области (рис. 3.4.6, кривая 2), что объясняется значительным сокращением количества полиароматических

соединений за счет процессов деструктивного гидрирования ароматических [174] и крекингом тяжелых насыщенных углеводородов (табл. 3.4.4, рис. 3.4.6, кривая 2 второй пик). Деструкция тяжелых парафинов в УДФ приводит к образованию низкомолекулярных предельных углеводородов и, как следствие, снижению температуры начала кипения гидроочищенного топлива (табл. 3.4.3).

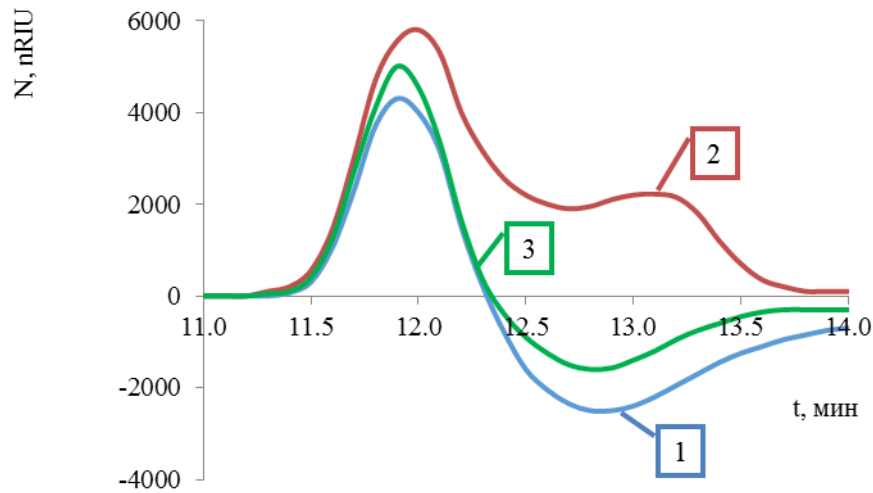


Рисунок 3.4.6 – Гель-хроматограммы: 1 – УДФ<sub>исх.</sub>; 2 – УДФ<sub>г/о.</sub>; 3 – УДФ<sub>окисл.</sub>

Таблица 3.4.4 – Значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс компонента топлива маловязкого судового – утяжеленной дизельной фракции

Утяжеленная дизельная фракция	$\bar{M}_n$		$\bar{M}_w$	
	1 пик	2 пик	1 пик	2 пик
исходная	330	180	340	180
после гидроочистки	260	160	280	160
после окисления	300	150	310	150

Таким образом, установлено, что окислительная десульфуризация ТМС имеет ряд преимуществ перед процессом гидроочистки, так как позволяет удалить из топлива до нормативных показателей сераорганические соединения, не приводя при этом к снижению таких важных показателей как смазывающая способность, температура вспышки и приемистость к

депрессорно-диспергирующим присадкам. ТМС после окислительной десульфуризации не только соответствует нормативным требованиям ТУ 38.101567-2014 (табл. 3.4.1), но и является более стабильным при хранении топливом (рис. 3.4.4, 3.4.5), по сравнению с таковым, подвергнутым гидроочистке.

Для реализации процесса окислительной десульфуризации была предложена принципиальная технологическая схема (рис. 3.4.7).

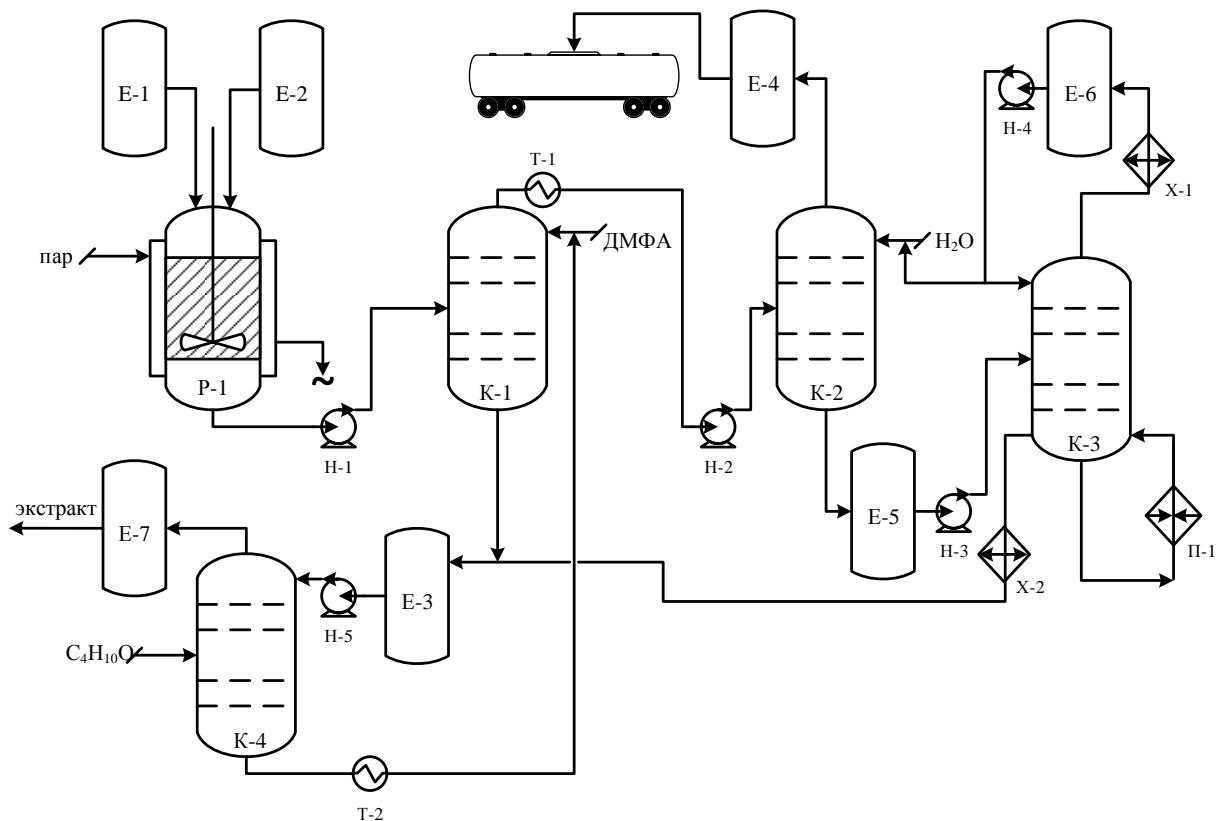


Рисунок 3.4.7 – Принципиальная технологическая схема процесса окислительного обессеривания топлива маловязкого судового

ТМС из емкости  $E-1$  и смесь 30%-ого раствора  $H_2O_2$ , являющегося окислителем, и ледяной  $CH_3COOH$ , выполняющей роль катализатора, в мольном соотношении 3:4 из емкости  $E-2$  подаются в реактор  $P-1$ , оснащенный рубашкой подогрева для поддержания температуры  $30 \pm 5$  °С и перемешивающим устройством. После окончания процесса окисления ТМС выходящая из реактора  $P-1$  смесь насосом  $H-1$  подается в колонну  $K-1$ , где

происходит экстрагирование окисленных серосодержащих соединений ДМФА, подаваемым сверху колонны. Полученный экстракт собирается в емкости *E-3*, а ТМС насосом *H-2* подается в экстракционную колонну *K-2* для удаления остатков ДМФА водой. Вода, насыщенная ДМФА, поступает в емкость *E-5*, откуда насосом *H-3* подается в отпарную колонну *K-3*, в которой происходит разделение ДМФА и воды. Температура куба колонны *K-3* поддерживается на уровне 100 – 110 °С за счет пароподогревателя *П-1*. С верха колонны отводится паровая фаза, которая далее конденсируется в водяном холодильнике *X-1*, поступает в емкость *E-6* и возвращается в систему насосом *H-4*. С куба колонны *K-3* ДМФА выводится в емкость *E-3* после охлаждения в холодильнике *X-2*. Отмытый в колонне *K-2* ТМС накапливается в емкости *E-4* для последующей реализации. Экстракт окисленных серосодержащих соединений в ДМФА из емкости *E-3* насосом *H-5* подается в колонну *K-4* для их экстрагирования диэтиловым эфиром. С верха колонны отводится экстракт в эфире и поступает в емкость *E-7* для последующего выделения окисленных серосодержащих соединений, а очищенный ДМФА возвращается в качестве экстрагента в колонну *K-1*. Теплообменники *T-1* и *T-2* необходимы для поддержания температуры потоков в холодное время года.

### **3.4.1. Побочные продукты окислительной десульфуризации ТМС – новые ингибиторы коррозии**

При разработке альтернативной технологии окислительной десульфуризации топлива маловязкого судового (ТМС) взамен широко используемой и экономически затратной гидроочистки получен побочный продукт – экстракт, представляющий собой смесь сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот в диметилформамиде (ДМФА) [190]. Известно, что побочные продукты окислительной десульфуризации являются перспективным сырьем для различных отраслей промышленности: металлургической, химической, сельского хозяйства, а также медицины [191-

193], но с другой стороны ДМФА вызывает кислотную коррозию металлов [194, 195], так как в присутствии воды гидролизует с образованием муравьиной кислоты [196, 197].

Для решения негативных последствий очевидна необходимость использования противокоррозионной защиты. Один из допустимых вариантов – подбор ингибитора, что существенно продлит срок службы оборудования. Известно, что ингибиторами могут являться органические соединения, содержащие азот, серу или кислород в виде гидроксильного радикала. Такие ингибиторы являются ингибиторами смешанного действия, замедляют и анодную, и катодную реакцию. Наличие гетероатома способствует ориентации молекулы в коррозионно-агрессивной среде таким образом, что соединение за счет полярной группы присоединяется к поверхности металла, формируя на ней защитную пленку. Защищаемый металл переходит в пассивное состояние [198-206].

Из предложенной схемы (рис. 3.4.7) видно, что по технологическим трубопроводам транспортируется коррозионно-агрессивная среда – ДМФА в присутствии воды. Защита трубопроводов от образования внутренней коррозии может осуществляться различными способами [207] при этом наиболее распространённым является максимально простой и дешевый – применение ингибиторов коррозии, которые могут быть введены на любом этапе производства без изменения технологии процесса. [208, 209]

Поскольку коррозионно-активная среда содержит многокомпонентную композицию S-органических соединений, экстрагированных из топлива после окисления, а, как известно [204, 210, 211], присутствие атома серы может вызвать большую адсорбцию органического соединения за счет его способности легко протонироваться в кислой среде, были предположены ингибирующие способности смеси окисленных серосодержащих соединений в ДМФА. Ингибирующая способность данных соединений оценивалась без их выделения из коррозионно-активной среды (среда 1) относительно чистого ДМФА (среда 2) с использованием двух марок стали СтЗсп и

12X18Н10Т (табл. 2.2) в открытых сосудах объемом 600 см<sup>3</sup> при температуре 21 – 24 °С, атмосферном давлении 718 мм рт. ст., относительной влажности воздуха 58 – 60 % в течение 8 суток в условиях отсутствия перемешивания.

По результатам испытаний отмечена сильная коррозия углеродистой стали марки Ст3сп в чистом ДМФА (среда 2), которая подавляется присутствующими в среде 1 окисленными серосодержащими соединениями, что выражается четырехкратным уменьшением потери массы (рис. 3.4.1.1). Механизм их защитного действия состоит в адсорбционной блокировке поверхности металла и связан со строением окисленных S-органических соединений, природой активных центров и их электронной плотностью, формирующих способность соединений к донорно-акцепторному и  $\pi$ -электронному взаимодействию с поверхностью металла [198, 212-215].

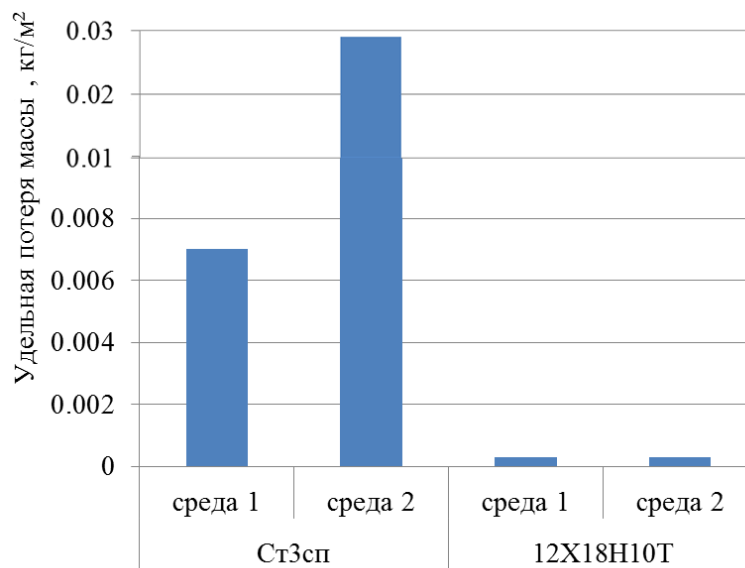


Рисунок 3.4.1.1 – Удельная потеря массы образцов стали в средах, содержащих (среда 1) и не содержащих (среда 2) окисленные сераорганические соединения (приведены усредненные результаты по четырем образцам для каждой среды)

Широко известно, что легированные стали проявляют высокую коррозионную устойчивость, однако в силу высокой стоимости применение их ограничено [196]. И, действительно, испытания на хромоникелевой стали марки 12X18Н10Т показали практически полное отсутствие коррозии при взаимодействии с ДМФА как агрессивной средой, соответственно, действие



серосодержащих соединений, как ингибиторов оценить на ней не удалось (рис. 3.4.1.1, 3.4.1.2).



Рисунок 3.4.1.2 – Примеры образцов углеродистой и легированной сталей до и после испытаний

По полученным данным (рис. 3.4.1.1) были рассчитаны показатели коррозионной стойкости (табл. 3.4.1.1). Оценка ингибирующих свойств смеси органических сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот показала (табл. 2), что степень их защиты в среде ДМФА достаточно высока и составляет 75,5 %.

Таблица 3.4.1.1 – Рассчитанные показатели коррозионной стойкости

Марка стали	Ст3сп		12X18H10T	
	Среда 1	Среда 2	Среда 1	Среда 2
Удельная потеря массы, кг/м <sup>2</sup>	0.007	0.029	0.0003	0.0003
Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> *ч	0.037	0.151	0.001	0.001
Глубинный показатель коррозии, мм/год	0.041	0.168	0.002	0.002
Коррозионная стойкость металлов	4 балла – стойкая	6 баллов – понижено стойкая	2 балла – весьма стойкая	2 балла – весьма стойкая

Учитывая, равномерность полученной на поверхности металла коррозии (рис. 3.4.1.2, сталь Ст3сп) был определен глубинный показатель коррозии и коррозионная стойкость металлов по ГОСТ 9.908-85, на основании которых установлено, что в присутствии изучаемой многокомпонентной композиции углеродистая сталь марки Ст3сп является

стойкой к коррозионно-активной среде ДМФА – стойкость по десятибалльной шкале в соответствии с ГОСТ 5272-68 составила 4 балла (табл. 3.4.1.1).

Таким образом, нами показана возможность защиты металлических трубопроводов процесса окислительной десульфурзации за счет образующихся в процессе окисленных серосодержащих соединений без дополнительного использования ингибиторов.

Проведенный анализ ингибирующей способности многокомпонентной композиции, содержащей продукты окислительной десульфурзации ТМС в коррозионно-активном ДМФА, показал перспективность дальнейшего её исследования в качестве ингибитора коррозии, который относится к классу ингибиторов поверхностно-активного типа, поскольку тормозят процесс коррозии за счет адсорбции.

Разработка ингибитора коррозии из отхода процесса десульфурзации позволит не только решить экологические задачи, но и устранить потребность использования дорогостоящих импортных реагентов.

### **3.5. Побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии как компоненты ТМС**

В настоящее время интеграция нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств является одним из эффективных аспектов развития нефтегазохимических кластеров. Обычно этот вопрос решается вовлечением основных и побочных продуктов в товарные топлива в качестве компонентов, добавок и присадок с целью повышения маржинальности продукции нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), а также решения проблем экологии и импортозамещения. Нами показана возможность вовлечения побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве компонентов топлива судового маловязкого.

### **3.5.1. Использование ловушечного нефтепродукта как компонента для приготовления средних и тяжелых дистиллятов**

Неизбежным побочным продуктом нефтеперерабатывающей промышленности является ловушечный нефтепродукт (ЛН), который, кроме механических примесей и воды, содержит ценные углеводороды [216]. На нефтеперерабатывающих предприятиях ЛН формируется за счёт дренирования подтоварных вод из резервуаров и оборудования, возможных проливов нефтепродуктов из железнодорожных цистерн, воды с систем охлаждения торцевых уплотнений насосов, из смывов с поддонов эстакад налива и полов насосных, а так же за счёт грунтовых вод, откачиваемых из куста скважин по системе промышленной канализации цеха. В АО «АНХК» ловушечный нефтепродукт является сырьём установки Г-64.

Являясь источником ценных углеводородов, ЛН представляет интерес для расширения сырьевой базы топлив как путем вовлечения в товарные продукты [217], так и дальнейшей переработкой, приводящей к увеличению выхода светлых продуктов [218, 219]. Экологическая опасность, исходящая от образования и накопления ЛН, обязывает исследователей изучать различные методы его обезвреживания [220].

Решение вопроса по использованию ЛН для каждого производства индивидуально, поэтому целью проведённой работы было оценить возможность использования отходов товарного производства (ТП) АО «АНХК» в качестве компонента средних и тяжелых дистиллятов.

Для решения поставленной цели проведена оценка физико-химических свойств ЛН из трёх ёмкостей ТП АО «АНХК» (табл. 3.5.1.1).

Таблица 3.5.1.1 – Фактические физико-химические и химмотологические показатели качества ЛН из ёмкостей цеха 2 ТП АО «АНХК»

Показатели	Метод испытания	ЛН из Е-1			ЛН из Е-2			ЛН из Е-3		
		среднее	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.
Внешний вид	Визуально	Темная, непрозрачная жидкость			Темная, непрозрачная жидкость			Темная, непрозрачная жидкость		
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	ASTM D 4052	847.3	833.5	872.4	846.1	832.4	867.3	857.8	839.3	887.6
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	0.34	0.17	0.54	0.34	0.25	0.58	0.42	0.24	0.57
Температура застывания, °C	ГОСТ 20287	- 48	- 65	- 3	- 40	- 65	+ 60	- 36	- 60	- 3
Предельная температура фильтруемости, °C	ГОСТ 22254	- 33	- 50	+ 5	- 35	- 50	- 15	- 24	- 44	+ 5
Фракционный состав	ГОСТ 2177									
Объёмная доля испарившегося бензина, %, при температуре:										
180°C		11	9	14	11	8	17	12	7	16
280°C		58	32	68	61	32	70	55	33	72
340°C		77	43	90	80	44	90	74	43	89
350°C		79	46	92	82	48	92	76	46	91
360°C		82	49	94	85	50	96	82	49	94
Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477	8.08	0.12	60.00	1.83	0.12	10.00	0.99	0.09	2.40
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ГОСТ ISO 2719	30	11	38	30	13	38	29	12	43
Вязкость кинематическая при, мм <sup>2</sup> /с:	ГОСТ 33									
20°C		6.2	3.4	19.0	5.4	3.4	13.5	8.0	3.3	15.1
40°C		4.1	2.2	16.0	3.6	2.3	12.4	5.3	2.2	11.8
50°C		3.0	1.7	8.8	2.7	1.8	6.2	4.0	1.9	8.2
100°C		2.0	1.0	2.5	2.0	1.1	2.9	2.0	1.3	3.0

Оценка химического состава показала, что ЛН представляет собой устойчивую водонефтяную эмульсию (содержание воды до 60%) темного цвета, органическая фаза которой на 50 об.% состоит из бензиновых фракций с преобладанием в них парафино-нафтеновых углеводородов (75 об.%).

Анализ полученных результатов испытаний позволил рассматривать ЛН как компонент средних (ТМС) и тяжёлых дистиллятов (М-100, RMG-380 вид II). При этом наиболее значимыми показателями ЛН, как компонента нефтепродуктов, являются цвет, содержание воды, вязкость кинематическая, температура вспышки и выход фракций, выкипающих до 350 °С.

С привлечением метода математического моделирования с использованием программного продукта PIMS была оценена возможность вовлечения ЛН в состав таких топлив, как М-100, ТМС и RMG-380 вид II. Для определения максимально допустимого содержания ЛН в обозначенных продуктах в качестве ограничивающего фактора в модель были внесены фактические значения определенных выше критичных показателей. Расчёт показал следующую возможность распределения ЛН:

- при производстве М-100 по ГОСТ 10585-2013 до 1%;
- при производстве ТМС по ТУ 38.101567-2014 до 1%;
- при производстве RMG-380 вид II по СТО 85778267-001-2014 до 0.1%.

М-100, ТМС и RMG-380 вид II были приготовлены с вовлечением рассчитанного количества ЛН и испытаны на соответствие требованиям нормативной документации. Учитывая идентичность качества ЛН из всех трех емкостей цеха 2 ТП АО «АНХК», в качестве добавки использовался смешанный в равных количествах ЛН (смЛН). Для оценки изменения качества нефтепродукта испытания проводились в исходном образце и в образце, содержащем расчетное количество смЛН.

Проведенные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Фактические значения показателей качества М-100, RMG-380 вид II и ТМС с вовлечением смЛН подтверждают соответствие требованиям

ГОСТ 10585-2013 (табл. 3.5.1.2), СТО 85778267-001-2014 (табл. 3.5.1.3) и ТУ 38.101567-2014 (табл. 3.5.1.4), соответственно. Полученные расхождения в показателях топлив до и после добавки смЛН не превышают погрешностей методик измерений (табл. 3.5.1.2 – 3.5.1.4), кроме цветности и коксумости ТМС.

Таблица 3.5.1.2 – Физико-химические и химмотологические показатели М-100

Показатели	Метод испытания	Норма по ГОСТ 10585-2013	М-100	
			исходный	+ 1 мас.% смЛН
Кинематическая вязкость при температуре 100°С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	не более 50.00	11.5	11.3
Зольность, %	ГОСТ 1461	не более 0.05	0.04	0.04
Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370	не более 1.0	0.1	0.1
Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477	не более 1.0	отсутствие	отсутствие
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307	Отсутствие	отсутствие	отсутствие
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	не более 1.50	1.20	1.19
Содержание сероводорода, мг/кг	ГОСТ Р 53716	не более 10	менее 0.50	менее 0.50
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	не ниже 110	138	134
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287 (метод Б)	не выше 25	23	21
Теплота сгорания (низшая) в пересчёте на сухое топливо, кДж/кг	ГОСТ 21261	не менее 25	41034	41030
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51069	не нормируется, определение обязательно	941	941
Выход фракции, выкипающей до 350°С, % об.	ASTM D 1160	не более 17	17	17
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	—	937	937

Таблица 3.5.1.3 – Физико-химические и химмотологические показатели  
RMG-380 вид II

Показатели	Метод испытания	Норма по СТО 85778267-001- 2014	RMG-380 вид II	
			исходный	+ 0,1 мас.% смЛН
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51069	не более 991	956	955
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	не более 1.5	1.1	1.1
Содержание сероводорода, мг/кг	ГОСТ Р 53716	не более 2.0	менее 0.50	менее 0.50
Коксовый остаток (микрометод), % масс.	ISO 10370	не более 18.0	6.1	6.1
Температура текучести, °C	ГОСТ 20287	не выше 30	24	23
Содержание воды, % об.	ГОСТ 2477	не более 0.5	0.3	0.4
Зольность, %	ГОСТ 1461	не более 0.100	0.043	0.043
Кислотное число, мг КОН/г	ASTM D 664	не более 2.5	0.3	0.3
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ГОСТ ISO 2719	не ниже 61	161	159
Кинематическая вязкость при 50 °C, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	181-380	211	209
Фракционный состав при атмосферном давлении:	ГОСТ 2177			
температура начала кипения, °C		не нормируется, определение обязательно	292	290
при температуре 210°C перегоняется, % об.		то же	0	0
при температуре 250°C перегоняется, % об.		-«-	0	0
при температуре 300°C перегоняется, % об.		-«-	0	1
при температуре 350°C перегоняется, % об.		-«-	9	10
при температуре 360°C перегоняется, % об.		не более 85	15	16
Колориметрическая характеристика	ГОСТ 20284	не нормируется, определение обязательно	более 8	более 8
Количество керосиногазойлевых фракций, перегоняющихся до 350 °C, % об.	ASTM D 1160	то же	13	14
Температура вспышки в открытом тигле, °C	ASTM D 92	-«-	190	189
Содержание сульфатной зола, %	ISO 3987	-«-	0.04	0.04

продолжение таблицы 3.5.1.3

Индекс омыления, мг КОН/г топлива	ISO 6293-1	-«-	менее 2	менее 2
Содержание ванадия, мг/кг	IP 501	не более 350	25	25
Содержание натрия, мг/кг	IP 501	не более 100	15	15
Содержание алюминия и кремния, мг/кг	IP 501	не более 60	38	38
Общий осадок после старения, % масс.	ISO 10307- 2 метод А	не более 0.1	0.02	0.02
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг	ГОСТ 21261	не нормируется, определение обязательно	41073	41070

Таблица 3.5.1.4 – Физико-химические и химмотологические показатели ТМС

Показатели	Метод испытания	Норма по ТУ 38.101567- 2014	ТМС			
			исходный	+1 мас.% смЛН	+5 мас.% СДФЛ*	+10 мас.% СДФЛ*
Вязкость кинематическая при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	не более 11.4	3.7	3.7	3.6	3.5
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	ГОСТ ISO 2719	не ниже 61	73	72	71	68
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	не выше минус 10	минус 27	минус 30	минус 29	минус 30
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	не более 1.0	0.6	0.5	0.6	0.6
Массовая доля меркаптановой серы, %	ГОСТ 17323	не более 0.025	0.012	0.008	0.009	0.009
Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477	следы	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Коксуемость, %	ГОСТ 19932	не более 0.2	0.04	0.2	0.04	0.04
Содержание водорастворимы х кислот и щелочей	ГОСТ 6307	отсутствие	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Зольность, %	ГОСТ 1461	не более 0.01	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370	не более 0.02	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51069	не более 893	878	877	876	873
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	не более 890	875	874	873	870



продолжение таблицы 3.5.1.4

Йодное число, г йода на 100 г топлива	ГОСТ 2070	не более 20	1.0	1.0	1.0	1.0
Цвет	ГОСТ 20284	требование потребителя — не более 2.5	1.5	5.5	1.5	1.5

\* СДФЛ – среднедистиллятная фракция, получаемая в процессе атмосферной перегонки ловушечного продукта

Показано, что до 94% формирующегося в АО «АНХК» ЛН может быть использовано в качестве компонента тяжёлых дистиллятов, без предварительного вовлечения в переработку на установке Г-64 (табл. 3.5.1.5), что увеличивает их маржинальность, позволяет вывести ЛН из схемы формирования сырья и, как следствие, уменьшить нагрузку на установку Г-64 АО «АНХК». Экономический эффект от внедрения этого мероприятия в 2019 г. составил около 1.1 млн. руб. в год за счёт уменьшения на 12.9% нагрузки на установку Г-64 (экономия расхода тепловой энергии 469 тыс. руб., экономия расхода электроэнергии 220 тыс. руб., экономия расхода газообразного топлива 417 тыс. руб.).

Таблица 3.5.1.5 – Материальный баланс

Наименование	Среднее количество продукта, т/мес.	Количество ЛН, вовлекаемого в продукцию	
		мас.% от массы продукта	т/мес.
RMG-380 вид II	145943.86	0.1	145.98
М-100	34566.39	1.0	345.66
ЛН цеха 2 ТП	523.84	93.8	491.6

Вовлечение ЛН в средние дистилляты, в том числе в ТМС, без предварительной подготовки невозможно, поскольку, при введении 1 мас.% смЛН в ТМС (табл. 3.5.1.4) происходит увеличение цвета на 4 ед. относительно ТМС без смЛН и составляет 5.5 ед. в конечном продукте. Данный показатель, несмотря на отсутствие нормируемого значения в ТУ 38.101567-2014, критичен для конечного потребителя, которым заявлено нормируемое значение «не более 2.5 ед.». Также следует отметить, что вовлечение смЛН без предподготовки в ТМС оказывает негативное влияние на коксуемость и увеличивает его до предельного значения. Но,

обезвоживание и последующее фракционирование ЛН позволяет получить до 30% среднестиллятной фракции (СДФЛ) – 180-270 °С (табл. 2.3.1). Критичным показателем СДФЛ, как компонента ТМС, является температура вспышки, тем не менее вовлечение СДФЛ в количестве 5 % и 10 % позволяет получить ТМС, удовлетворяющее нормативным требованиям, не только по температуре вспышки, но и по цвету и коксуемости (табл. 3.5.1.4).

Учитывая количество СДФЛ, получаемой на установке Г-64 (~800 т в месяц), экономический эффект при её вовлечении в ТМС вместо мазута за счет разницы в стоимости продуктов составит около 7 млн. руб. в год (расчет в программе Aspen PIMS).

### **3.5.2. Низкомолекулярный полиэтилен как альтернатива депрессорным присадкам при вовлечении в топливо маловязкое судовое**

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт производства полиэтилена высокого давления. Реализация НМПЭ с АО «Ангарский завод полимеров» осуществляется в адрес единственного потребителя, который использует его в качестве пластификатора для изготовления резиновых изделий. Ограниченный круг потребителей влечет риск невозможности реализации продукта при отсутствии в нем потребности или закрытии производства потребителя, и, следовательно, приведет к необходимости разработки методов утилизации НМПЭ с оценкой их воздействия на окружающую среду производителем. В связи с этим становится актуальным поиск новых путей реализации побочного продукта производства высокомолекулярного полиэтилена.

Известно, что НМПЭ показал хорошие результаты по снижению температуры застывания дизельных и печных топлив как при непосредственном добавлении его в топливо [221-223], так и после предподготовки [224] и в качестве компонента присадок [225, 226]. Вместе с тем, до наших исследований в ТМС этот продукт не вовлекался и результаты

по приемистости НМПЭ к ТМС, содержащему тяжелые дистилляты первичного и вторичного происхождения, описаны не были.

Поэтому использование отхода производства полиэтилена высокого давления – НМПЭ в качестве альтернативы ДП при вовлечении в ТМС утяжеленных фракций, позволит разработать новый, экологичный подход к товарным продуктам на основе утилизации побочных и малоценных продуктов, отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств [227].

В качестве объектов исследования были взяты: НМПЭ ( $\bar{M}$  – 4000-5000 а.е.м) – отход производства полиэтилена высокого давления АО «Ангарский завод полимеров» и описанные ранее рецептуры ТМС (раздел 3.1, № 1 – 4), содержащие побочные продукты нефтепереработки и утяжеленные продукты первичной и вторичной переработки нефти в таком количестве, что содержание утяжеленных фракций ( $T_{\text{КК}}=360$  °С) изменялось в диапазоне от 30 до 75 мас.%, а температура застывания требовала корректировки до нормируемых показателей (табл. 3.1.1).

Композиции ТМС № 1, 2, 3, 4 содержат, соответственно, 30, 50, 60 и 75 % мас. утяжеленных фракций. Состав БО ТМС, физико-химические и эксплуатационные характеристики компонентов, используемых для их приготовления, приведены в таблице 3.1.1.

НМПЭ, используемый в составе ТМС в качестве добавки, представляет собой мазеподобную массу светло-серого цвета со следующими физико-химическими характеристиками: динамическая вязкость расплава – 154 мПа·с, температура плавления – 70 °С, массовая доля золы – 0.02 %, летучих веществ – 0.1 %, средняя молекулярная масса – 4000-5000 а.е.м.

НМПЭ смешивали с композициями № 1 – 4 при температуре 50 – 60 °С в виде 20 мас.% раствора в дизельном топливе летнем (ДТЛ). Необходимо отметить, что полученный раствор НМПЭ в ДТЛ расслаивается при хранении (рис. 3.5.2.1), и при использовании в производстве потребует применения ёмкости с возможностью перемешивания.



А

Б

А – в день приготовления

Б – через месяц хранения

Рисунок 3.5.2.1 – Расслоение 20 мас.% раствора НМПЭ в ДТЛ при хранении

Нами показано [141], что введение в ТМС утяжеленных фракций приводит к повышению температуры застывания. Подбор оптимального количества добавки НМПЭ к ТМС по температуре застывания топливной композиции представлен в таблице 3.5.2.1.

Таблица 3.5.2.1 – Температура застывания (°С) топливных композиций при различном содержании в них низкомолекулярного полиэтилена

Содержание НМПЭ, мас.%	ТМС с добавкой НМПЭ			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
0	минус 2	минус 2	минус 2	минус 1
0.01	минус 10	минус 6	минус 5	минус 2
0.03	минус 12	минус 10	минус 8	минус 5
0.05	минус 24	минус 12	минус 10	минус 8
0.07	минус 26	минус 16	минус 12	минус 10
0.1	минус 42	минус 28	минус 20	минус 14
0.2	минус 50	минус 42	минус 25	минус 22

Найдено оптимальное количество НМПЭ (0.1 мас.%), добавление которого во все исследуемые топливные композиции обеспечивает нормируемое значение температуры застывания (табл. 3.5.2.1). Установлено, что при одинаковом количестве добавки олигомера температура застывания топливных композиций зависит от содержания в них утяжеленных фракций: с увеличением в рецептуре ТМС утяжеленных фракций эффективность

действия НМПЭ, как депрессорно-диспергирующей присадки, снижается (рис. 3.5.2.2). Количество вводимого НМПЭ в топливо для достижения нормативных показателей по температуре застывания (не выше минус 10 °С) коррелирует с содержанием утяжеленных фракций (УФ): содержание УФ:НМПЭ = (75 – 30):(0.07 – 0.01) мас. %.

Таким образом, применение НМПЭ позволяет вовлечь в приготовление ТМС до 75% утяжеленных фракций ( $T_{\text{КК}}=368 - 413$  °С).

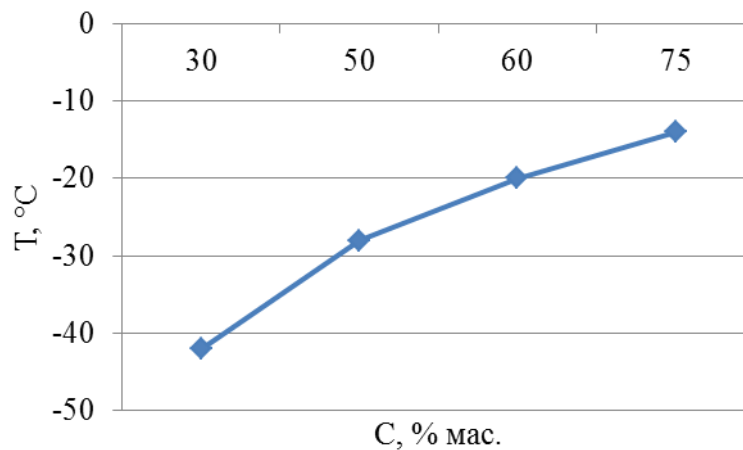


Рисунок 3.5.2.2 – Зависимость температуры застывания (Т) ТМС (с добавкой 0.1 мас.% НМПЭ) от содержания в нем утяжеленных фракций (С)

Присутствие высококипящих насыщенных 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. Установлено, что даже незначительное увеличение в ТМС содержания парафиново-нафтеновых углеводородов приводит к большему понижению температуры застывания. Следует отметить, что исходные топливные композиции № 1 – № 4 имеют практически одинаковую температуру застывания минус 1 °С – минус 2 °С (рис. 3.5.2.3).

Нами установлено, что ТМС, выработанное с вовлечением тяжелых дистиллятов первичного и вторичного происхождения и НМПЭ, полностью соответствует требованиям ТУ 38.101567-2014 и ТР ТС 013/2011 (табл. 3.5.2.2).

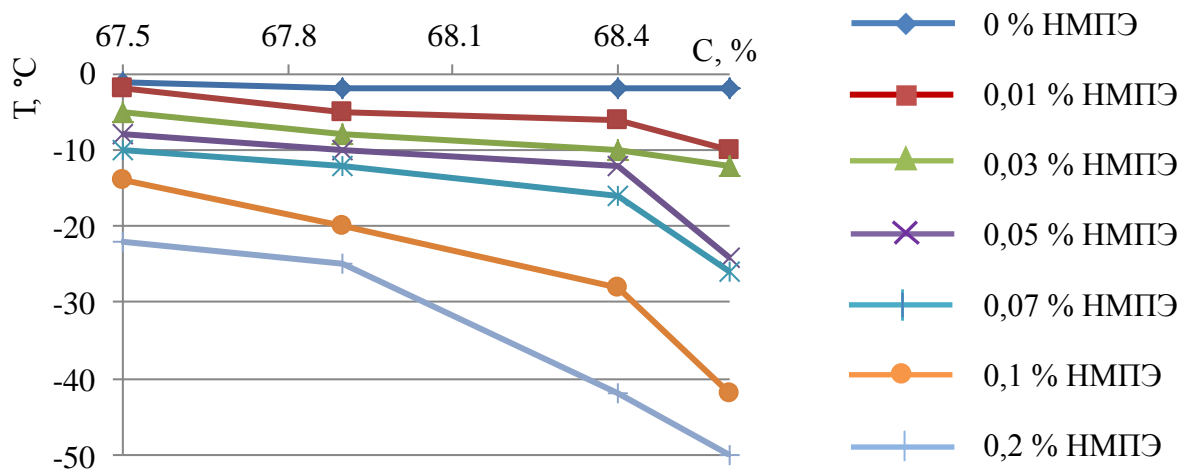


Рисунок 3.5.2.3 – Зависимость температуры застывания (Т) от содержания парафино-нафтеновых углеводородов (С) в ТМС при различном количестве НМПЭ

Оценка топлива методами СТО 11605031-093-2015 «Метод квалификационной оценки чистоты присадок» и СТО 11605031-041-2010 «Дизельные топлива с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах» [65, 70, 114], входящими в комплекс методов квалификационной оценки, показала, что топливо обладает высокой седиментационной устойчивостью, поскольку разность температур помутнения и предельной температуры фильтруемости верхней и нижней частей образца топлива после выдерживания его в течении 16 ч при температуре на 5 °С ниже его температуры помутнения по сравнению с исходными данными не превышает 2 °С. Разница в значениях коэффициента фильтруемости для топлива с НМПЭ и без него не превышает двух единиц, что свидетельствует об отсутствии в нем примесей, способных вызвать забивку топливных фильтров. НМПЭ химически инертен к компонентам ТМС, о чем свидетельствует отсутствие осадка, который мог бы образоваться в результате химических превращений при хранении.

Таблица 3.5.2.2 – Нормативные и фактические показатели ТМС

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 013/2011, приложение №7	Норма по ТУ 38.101567-2014	Фактические показатели для БО (ТМС) + НМПЭ (% мас.)						
			№ 1 0.03	№ 1 0.1	№ 2 0.05	№ 2 0.1	№ 3 0.07	№ 3 0.1	№ 4 0.1
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с		не более 11.4	9.16	9.23	10.34	10.38	10.63	10.63	11.25
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	не ниже 61	не ниже 61	99	100	112	112	107	105	103
Температура застывания, °С		не выше минус 10	-12	-42	-12	-28	-12	-20	-14
Массовая доля серы, %	не более 0.5	не более 0.5	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49
Коксуемость, %		не более 0.2	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.04
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>		не более 893	868.5	868.6	872.2	872.2	873.2	873.1	871.4
Йодное число, г йода на 100 г топлива		не более 20	2.6	2.7	3.3	3.2	3.1	3.1	2.4
Массовая доля воды, %		следы	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Зольность, %		не более 0.01	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
Массовая доля меркаптановой серы, %		не более 0.025	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Массовая доля механических примесей, %		не более 0.02	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Содержание водорастворимых кислот и щелочей		отсутствие	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Цвет, ед. ЦНТ		не норм.	1.0	1.0	2.5	2.5	2.5	2.5	1.0

НМПЭ, как и большинство ДДП, понижая температуру застывания, практически не изменяет температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости топлива.

Ранее (разд. 3.2) было показано, что ДДП проявляют свою активность только в случае возникновения дисперсионных ММВ между углеводородами ТДС и присадки, которые могут быть зафиксированы, как батохромный сдвиг полосы поглощения, соответствующей хромофорной группе в молекуле присадки. Методом УФ спектроскопии также 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. 3.5.2.4), вызванная  $n \rightarrow \pi^*$  переходом ( $\sim 200$  нм) частично сохранившейся в НМПЭ хромофорной  $C_2H_4$ -группы [140].

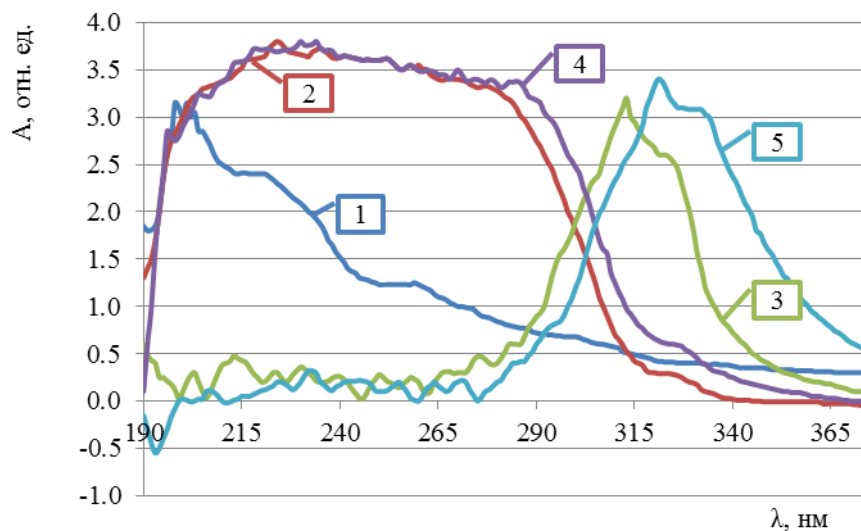


Рисунок 3.5.2.4 – УФ-спектры: 1 – НМПЭ, 2 – ТМС № 4, 3 – раствор НМПЭ в ТМС № 4, 4 – ТМС № 7, 5 – раствор НМПЭ в ТМС № 7

На основании полученных результатов нами разработан и запатентован новый состав топлива маловязкого судового (приложение Г) [228], удовлетворяющего требованиям ТУ 38.101567-2014, в состав которого вовлечен высокий процент утяжеленных продуктов первичной и вторичной переработки нефти, получаемых при вакуумной перегонке мазута, согласно изобретению, оно содержит 70 – 88 мас. % утяжеленных фракций ( $T_{\text{КК}}=370-420$  °С) и 0,01 – 0,1 мас. % побочного продукта нефтехимии (отхода производства полиэтилена высокого давления) – низкомолекулярного



полиэтилена и без применения диспергирующих и депрессорно-диспергирующих присадок.

Использование НМПЭ при приготовлении ТМС в качестве альтернативы дорогостоящим депрессорно-диспергирующим присадкам позволит получить положительный экономический эффект более 50 тыс. руб. на 1 тыс. тонн ТМС.

Значительное вовлечение в производство ТМС тяжелых фракций нефтепереработки, которые являются компонентами топочных мазутов, и минимизация количества дизельных фракций, которые могут вовлекаться в приготовление товарных дизельных топлив дополнительно позволит снизить себестоимость производства ТМС и увеличить в целом глубину переработки нефти. Вместе с тем разработка нового подхода к эффективному использованию НМПЭ в товарном продукте – ТМС, позволит повысить экологичность нефтехимических производств, исключив необходимость его утилизации, поскольку при сжигании НМПЭ образуются вредные токсичные вещества, а при захоронении – период разложения составляет несколько сотен лет.

### **3.5.3. Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого**

Одним из важных направлений современной нефтеперерабатывающей промышленности является удовлетворение постоянно увеличивающегося спроса на качественное судовое топливо при увеличении маржинальности собственной продукции [3, 4, 23]. Вовлечение утяжеленных продуктов первичной и вторичной переработки нефти в производство судовых топлив является одним из подходов к решению этой проблемы. Однако, высокое содержание сераорганических соединений, непредельных и полиароматических углеводородов в тяжелых дистиллятах [141] приводит к отклонению некоторых показателей топлива от нормируемых эксплуатационных характеристик [6]. Иногда, эти отклонения можно

нивелировать, добавляя различные присадки, или максимально снижая процент тяжелых дистиллятов в судовом топливе [26, 34, 39, 46, 48, 49, 52-54, 56, 58-60, 70]. Эти мероприятия не приводят к удешевлению целевого продукта. Поэтому, поиск новых, доступных компонентов судовых топлив среди продуктов вторичной нефтепереработки является очень актуальной задачей.

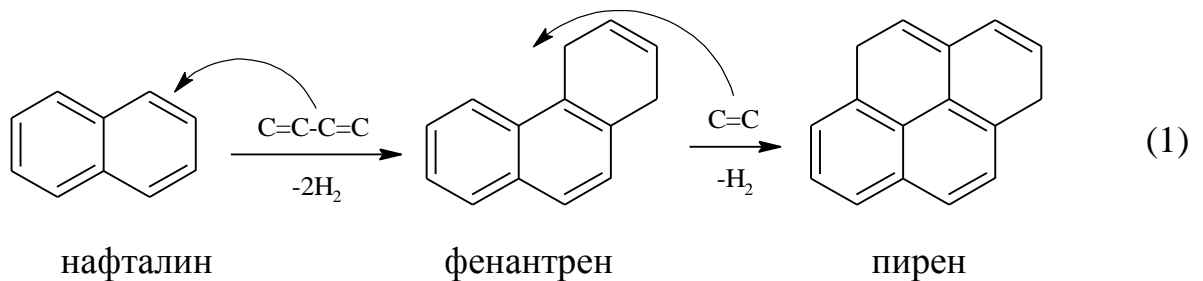
Дистилляты процессов коксования (ДПК) – многотоннажные продукты нефтепереработки, которые до недавнего времени вовлекались в основном в производство таких низкомаржинальных продуктов, как топочный мазут и остаточное судовое топливо. Но с вступлением в силу ТР ТС 013/2011 с изменениями на 19 декабря 2019 года применение в этих продуктах ДПК стало ограниченным [7]. Известна также возможность использования ДПК в качестве сырья каталитического крекинга и для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и топливных композиций [135, 229-231].

Ранее нами было показано [141, 146, 186], что применение ДПК, в частности легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК), в рецептуре ТМС негативно влияет на его эксплуатационные характеристики: снижается окислительная стабильность, увеличиваются температура застывания, показатель цветности и содержание серы. Низкую окислительную стабильность ТМС можно объяснить химической природой соединений, составляющих ЛГЗК и инициирующих окислительные процессы [184, 232-234]. И действительно, исследование группового и углеводородного состава ЛГЗК показало наличие в нем 23.1 % непредельных и 44.9 % ароматических соединений, среди которых содержание углеводородов бензольного, нафталинового и фенантренового рядов равно соответственно 15.9 %, 16.9 % и 12.1 % (табл. 2.3.1, 3.5.3.1). Массовая доля серы в ЛГЗК составляет 1.03 %.

Таблица 3.5.3.1 – Содержание серы, непредельных и ароматических углеводородов в ЛГЗК

Условное обозначение	Массовая доля серы, %	Массовая доля непредельных углеводородов, %	Массовая доля ароматических углеводородов, %			
			ряда бензола	ряда нафталина	ряда фенантрена	Общее
ЛГЗК	1.03	23.1	15.9	16.9	12.1	44.9
ЛГЗК г/о	0.05	1.6	37.0	4.7	0.6	42.3

Протекающие с участием этих соединений радикальные и перициклические реакции (окислительная поликонденсация, диеновый синтез и пр. (реакция 1)) отрицательно сказываются на эксплуатационных характеристиках топлив с ЛГЗК в качестве компонента.



В работе [186] показано, что даже применение антиокислительной присадки (АОП) при вовлечении ЛГЗК в ТМС не привело к увеличению окислительной стабильности топлива. По-видимому, образование свободных радикалов, в данном случае, невозможно погасить добавкой АОП.

Методом спектроскопии ЭПР было доказано наличие радикальных частиц в сырой нефти, битуминозных веществах и асфальтенах [235-242]. Однако для нефтяных фракций вторичного происхождения, содержащих как парамагнитные центры, так и соединения, способные к легкому гомолитическому расщеплению, интермедиаты процессов окисления до настоящего времени не были зарегистрированы, а их природа определена гипотетически. Методом ЭПР мы обнаружили сигнал в области свободных радикалов в образце ЛГЗК (табл. 3.5.3.2, рис. 3.5.3.1 В на красном спектре), который сохраняется и в спектре ЛГЗК с добавкой АОП, представляя собой узкий, несколько асимметричный сигнал с g-фактором 2.0048 и 2.0057, шириной линии  $\Delta H = 4$  и 5 Гц для ЛГЗК и ЛГЗК+АОП соответственно.

Присутствующий в спектрах ЭПР всех образцов широкий сигнал с  $g$ -фактором  $\sim 2.3$  (табл. 3.5.3.2, рис. 3.5.3.1 А на обоих спектрах) обусловлен примесями соединений переходных металлов, характерных для сырой нефти [150] и продуктов ее переработки [235]. В работе [243] доказано наличие переходных металлов в ЛГЗК, являющихся парамагнитными центрами.

Таблица 3.5.3.2 – Характеристики сигналов ЭПР образцов легкого газойля замедленного коксования

Образец	$g$ -фактор узкого сигнала	$\Delta H$ узкого сигнала, Гц	$g$ -фактор широкого сигнала	$\Delta H$ широкого сигнала, Гц
ЛГЗК	2.0048	4	2.3032	386
ЛГЗК + АОП	2.0054	5	2.3017	377
ЛГЗК г/о	-	-	2.2955	383
ЛГЗК г/о + АОП	-	-	2.2978	388

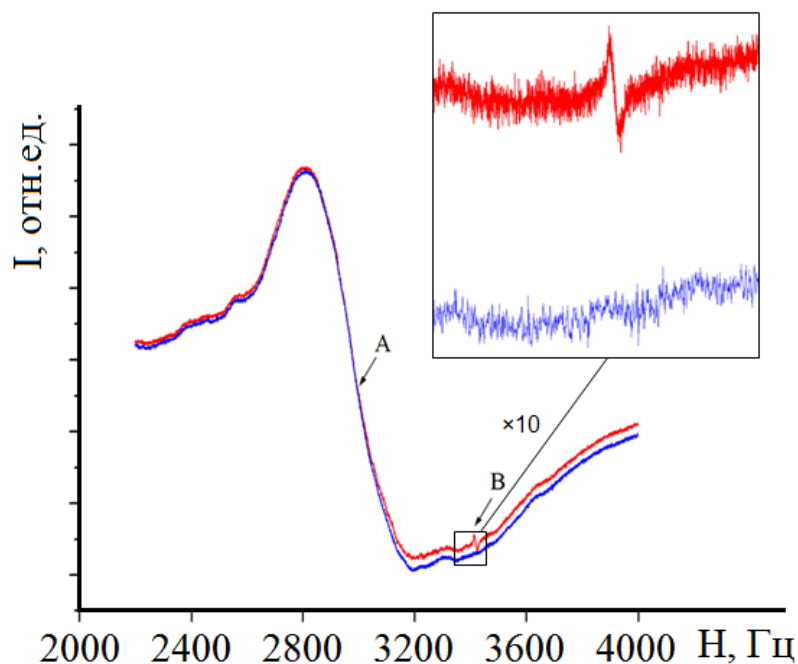
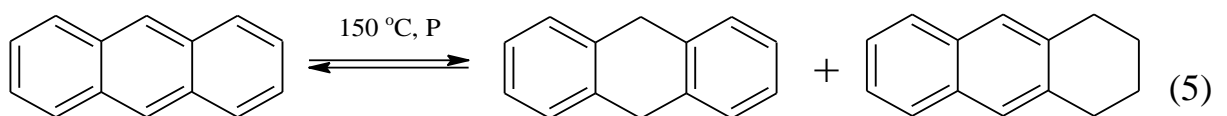
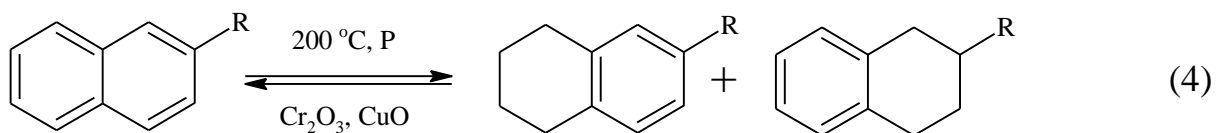
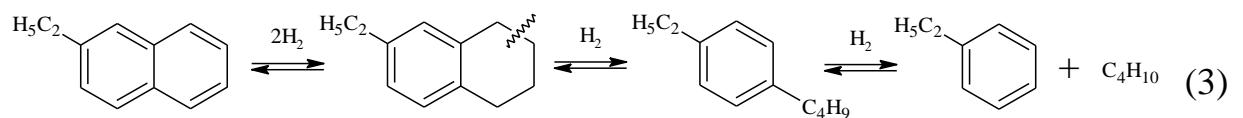
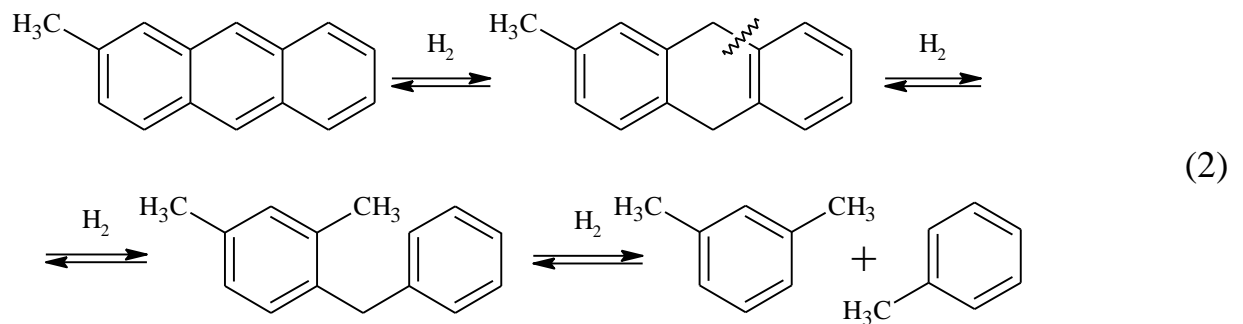
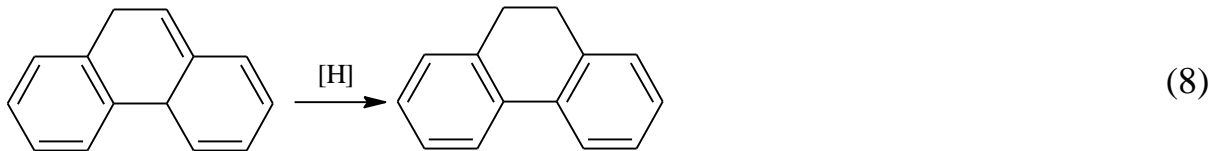
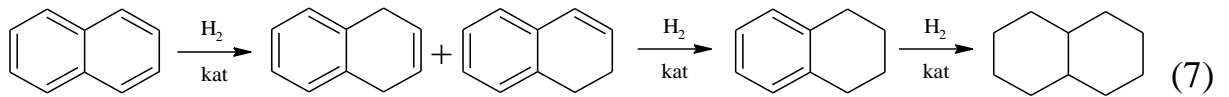
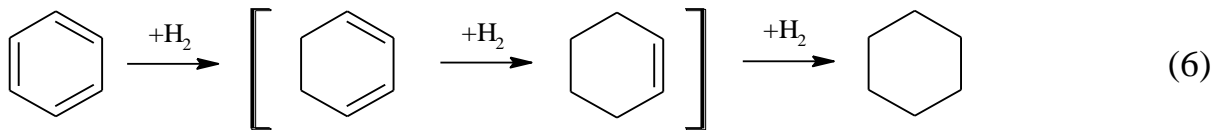


Рисунок 3.5.3.1 – Спектр образцов ЛГЗК до гидроочистки (красный) и после (синий)

Данные ЭПР спектроскопии подтверждают, что химический состав ЛГЗК провоцирует протекание радикальных процессов, которые невозможно подавить добавлением АОП. Очевидно, что изменение углеводородного состава дистиллятов процессов коксования позволит вовлекать их в судовые топлива с сохранением нормируемых показателей.

Одним из способов удаления серосодержащих соединений, непредельных и полиароматических углеводородов из нефтепродуктов является процесс гидрирования. Нами были проведены стендовые испытания процесса гидроочистки ЛГЗК на установке для испытания катализаторов производства компании Vinci Technologies. Показано, что в продукте гидрирования ЛГЗК в 23 раза уменьшилась массовая доля серы, в 16 раз снизилось содержание непредельных углеводородов, в 3 раза уменьшилось содержание углеводородов нафталинового ряда и в 22 раза фенантренового по сравнению с исходным дистиллятом коксования (табл. 3.5.3.1). Увеличение содержания в продукте гидрирования (ЛГЗК г/о) производных бензола, как наиболее стабильных аддуктов превращений соединений нафталинового и фенантренового рядов в условиях гидрогенизационных процессов, можно объяснить протеканием процессов деструкционного гидрирования полиароматических углеводородов (табл. 3.5.3.1, реакции 2-8).





В спектре ЭПР образца ЛГЗК, подвергнутого гидроочистке (ЛГЗК г/о), сигнал в области свободных радикалов не обнаружен (табл. 3.5.3.2, рис. 3.5.3.1 синий спектр). Т.е. изменение химического состава ЛГЗК в процессе гидроочистки позволит избежать протекания радикальных процессов в топливе и использовать дистиллят процесса коксования в качестве компонента ТМС.

Стабильность топлива и ЛГЗК, как компонента ТМС, при хранении оценивалась по комплексу показателей: окислительная стабильность: общее количество осадка, концентрация фактических смол и цвет. Установлено, что стабильность ЛГЗК после гидроочистки по сравнению с исходным образцом увеличивается: ~в 7 раз снижается общее количество осадка (рис. 3.5.3.2), в десятки раз уменьшается концентрация фактических смол (рис. 3.5.3.3), цвет гидроочищенного продукта составляет 1.5 ед. ЦНТ. Добавление АОП практически не влияет на окислительную стабильность ЛГЗК г/о, что, вероятно, связано с отсутствием в ЛГЗК г/о соединений – поставщиков свободных радикалов, обуславливающих протекание окислительных процессов (рис. 3. 5.3.2). Эти выводы полностью коррелируют с данными спектроскопии ЭПР, показывающими отсутствие свободных радикалов в ЛГЗК г/о (табл. 3.5.3.2, рис. 3.5.3.1).

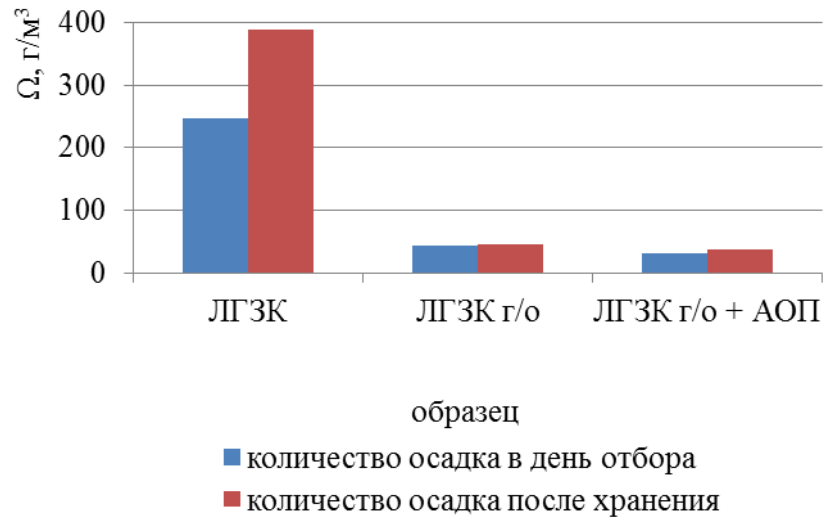


Рисунок 3.5.3.2 – Общее количество осадка, образующееся при оценке окислительной стабильности образцов легкого газойля замедленного коксования

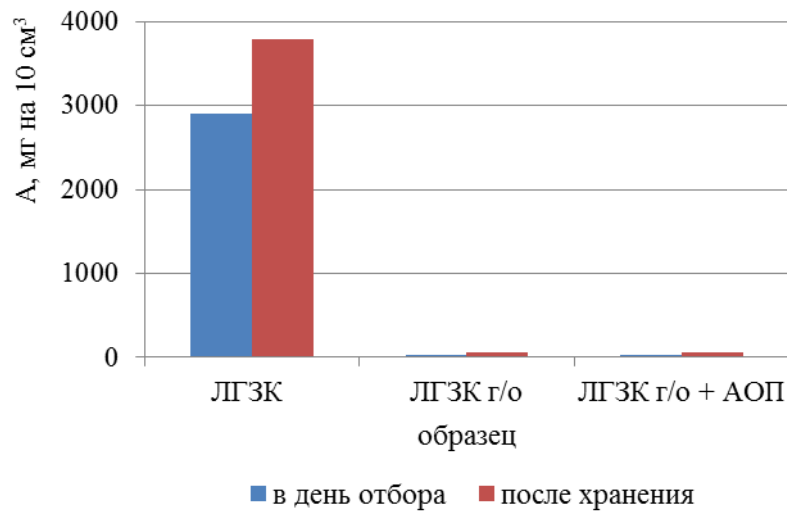


Рисунок 3.5.3.3 – Концентрация фактических смол в образцах легкого газойля замедленного коксования

В продолжение исследований 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 после гидроочистки (ЛГЗК г/о) позволяет повысить окислительную стабильность топлива. Составы, содержащие ЛГЗК г/о в количестве 2 и 10 %, по всем показателям стабильности превосходят исходную топливную композицию № 5 (рис. 3.5.3.4 – 3.5.3.6). Установлено, что, несмотря на то, что продукт гидрирования № 5 (№ 5 г/о) по всем

показателям стабильности превосходит исходную топливную композицию № 5, составы, содержащие ЛГЗК г/о в количестве 2 и 10% по окислительной стабильности (рис. 3.5.3.4), содержанию фактических смол (рис. 3.5.3.5) и цветности (рис. 3.5.3.6) также стабильнее ТМС № 5. При этом увеличение количества ЛГЗК г/о до 10 % приводит после хранения образцов к уменьшению концентрации фактических смол в 1.9 раза по сравнению с результатом для композиции № 5, не содержащей гидроочищенный компонент (рис. 3.5.3.5). Гидроочистка всего топлива менее эффективна, концентрация фактических смол уменьшилась только в 1.6 раз (рис. 3.5.3.5). Замена ЛГЗК на гидрированный компонент (ЛГЗК г/о) в количестве 2 и 10 % привело к снижению показателя цветности после хранения на 2 и 1,5 ед. ЦНТ, соответственно (рис. 3.5.3.6). При этом необходимо отметить, что при введении 10 % ЛГЗК г/о значение цвета не превышает установленное потребителем нормируемое значение – 2.5 ед. ЦНТ.

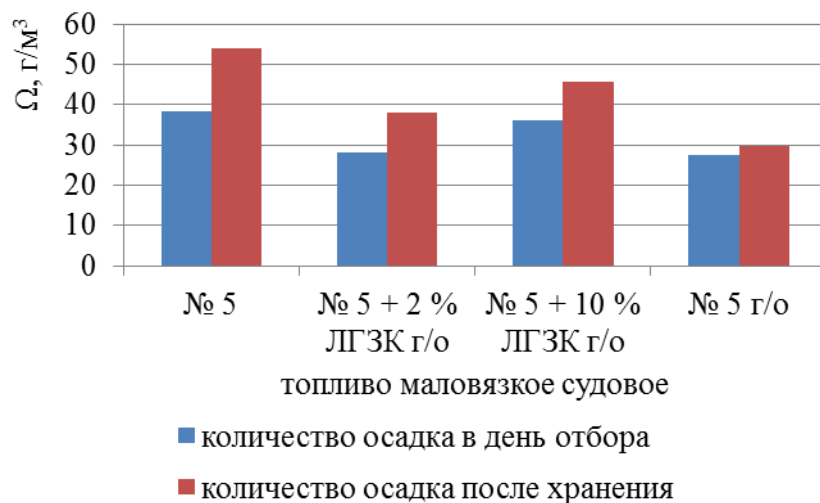


Рисунок 3.5.3.4 – Общее количество осадка, образующееся при оценке окислительной стабильности образцов топлива маловязкого судового



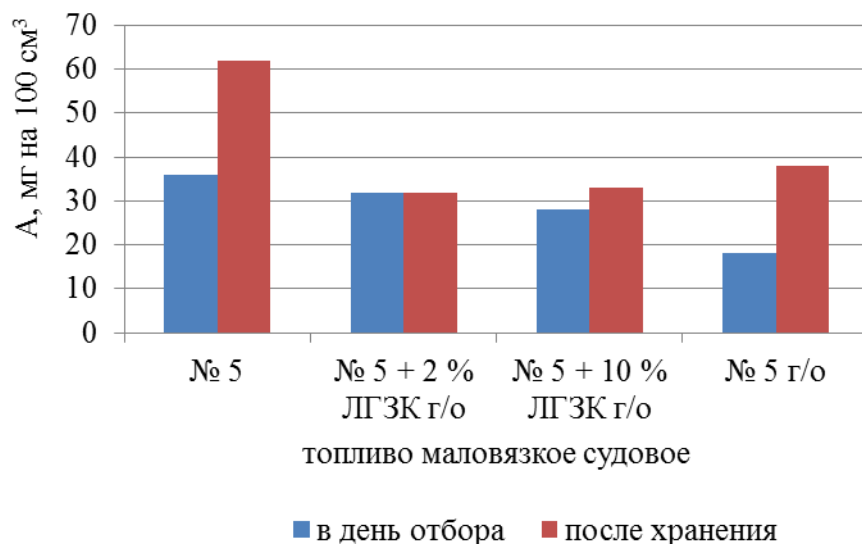


Рисунок 3.5.3.5 – Концентрация фактических смол в образцах топлива маловязкого судового

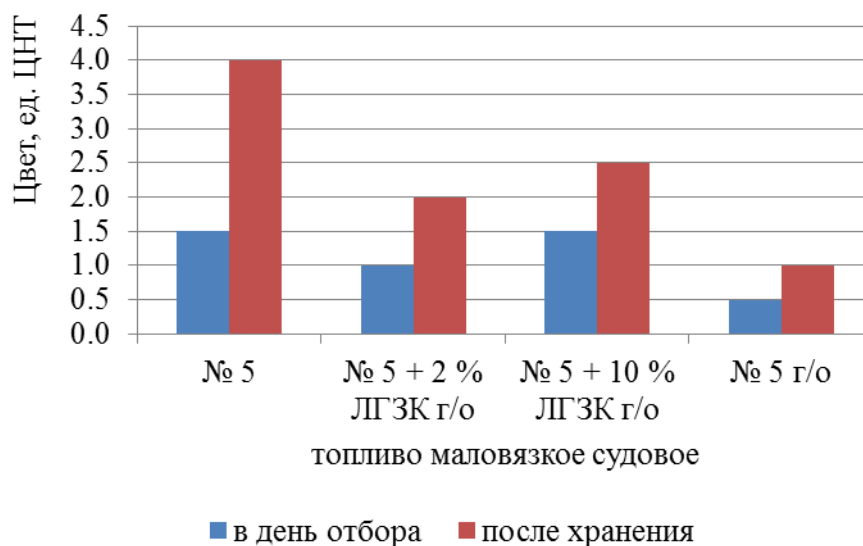


Рисунок 3.5.3.6 – Цвет образцов топлива маловязкого судового

Несмотря на то, что гидроочистка всей топливной композиции приводит к более высоким показателям стабильности топлива (рис. 3.5.3.4 – 3.5.3.6), экономически целесообразнее гидрировать только один компонент – ЛГЗК. При этом введение 10 % ЛГЗК позволит заменить в топливе тяжелую дизельную фракцию установки ГК-3, вовлекаемую в производство дизельного топлива летнего, на более дешевый и доступный ДПК, что приведет к увеличению маржинальности продукта.

Окислительная стабильность и содержание фактических смол исследуемых топливных композиций (рис. 3.5.3.4, 3.5.3.5) хорошо коррелируют с данными по их углеводородному составу. Три исследуемых состава ТМС: № 5 + 2% ЛГЗК г/о, № 5 + 10% ЛГЗК г/о, № 5 г/о – характеризуются более низким содержанием непредельных углеводородов и увеличением доли производных бензола по сравнению с этими показателями для исходного ТМС № 5 (табл. 3.5.3.3).

Снижение содержания в топливе соединений, способных инициировать гомолитические процессы повышает стабильность ТМС. Следует отметить, что увеличение доли ЛГЗК г/о в топливном составе с 2 до 10 % незначительно повышает в нем содержание непредельных и ароматических углеводородов (табл. 3.5.3.3).

Таблица 3.5.3.3 – Содержание непредельных и ароматических углеводородов в образцах топлива маловязкого судового

ТМС	Массовая доля непредельных углеводородов, %	Массовая доля ароматических углеводородов, %			
		ряда бензола	ряда нафталина	ряда фенантрена	Общее
№ 5	2.6	21.7	11.4	2.6	35.7
№ 5 + 2% ЛГЗК г/о	2.0	22.2	11.2	2.4	35.8
№ 5 + 10% ЛГЗК г/о	2.2	23.4	10.8	2.3	36.5
№ 5 г/о	1.2	33.1	1.7	0.1	34.9

Нами показано, что все исследуемые топливные композиции соответствуют нормативным требованиям ТУ 38.101567-2014 (табл. 3.5.3.4). Все топливные составы не подвергались процессу стабилизации, тем не менее они соответствовали нормируемым показателям по температуре вспышки. Это можно объяснить мягкими температурными условиями процесса гидроочистки (табл. 2.4.2), позволившими свести к минимуму процессы деструктивного гидрирования. Вместе с тем, замена в ТМС № 5 ЛГЗК на ЛГЗК г/о приводит к уменьшению содержания серы на 0.02 – 0.05 % (табл. 3.5.3.4) и, как следствие, к снижению смазывающей способности топлива (рис. 3.5.3.7). Аналогично [244, 245] наблюдается корреляция между

содержанием общей серы и противоизносными свойствами топлив. Так, значительное уменьшение содержания серы (до уровня менее 0.1 % мас.) в топливной композиции № 5 г/о (табл. 3.5.3.4) негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках – приводит к потере смазывающей способности топлива (рис. 3.5.3.7).

Таблица 3.5.3.4 – Физико-химические характеристики топлива маловязкого судового

Наименование показателя	по ТУ 38.101567- 2014	Состав ТМС			
		№ 5	№ 5 + 2% ЛГЗК г/о	№ 5 + 10% ЛГЗК г/о	№ 5 г/о
Вязкость кинематическая, 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	не более 11.4	10.54	10.34	10.06	9.52
Температура вспышки, в закрытом тигле, °С	не ниже 61	93	88	86	76
Температура застывания, °С	не выше минус 10	минус 35	минус 37	минус 35	минус 33
Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.48	0.46	0.43	0.05
Коксуемость, %	не более 0.2	0.08	0.05	0.05	0.04
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 893	879.8	878.4	878.7	868.2
Йодное число, г йода на 100 г продукта	не более 20	3.3	2.9	3.1	1.2
Массовая доля воды, %	следы	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Зольность, %	не более 0.01	0.005	0.002	0.002	0.002
Меркаптановая сера, %	не более 0.025	0.004	0.004	0.003	0.001
Содержание механических примесей, %	не более 0.02	0.006	0.004	0.004	0.002
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие

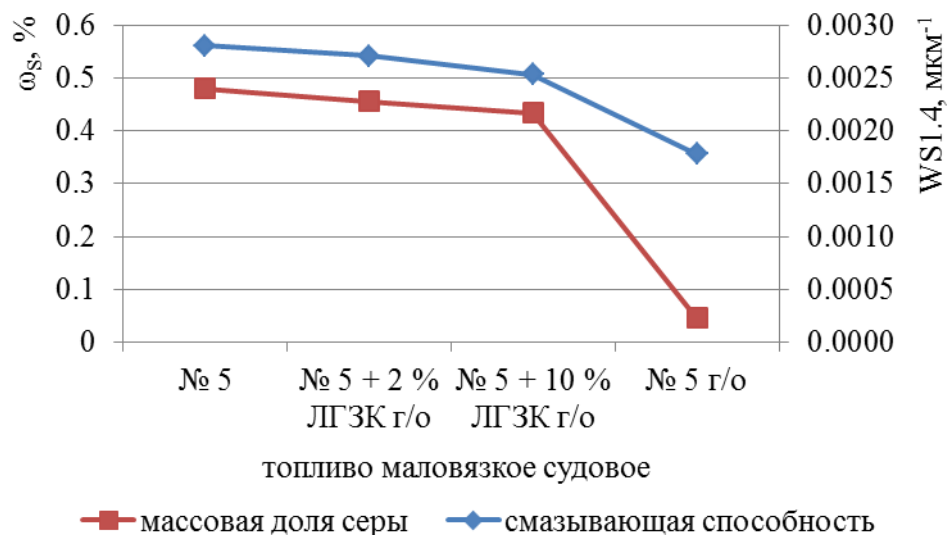


Рисунок 3.5.3.7 – Содержание серы и смазывающая способность образцов топлива маловязкого судового

Экономические расчеты с использованием программного продукта PIMS компании Aspen Tech с учетом стоимости отдельно каждого компонента (табл. 3.5.3.5) показали, что вовлечение 10 % ЛГЗК г/о в производство 1 тыс. тонн ТМС даст экономический эффект около 1 млн. руб., при этом топливо будет соответствовать современным нормативным требованиям.

Таблица 3.5.3.5 – Стоимость топлив

№ п/п	Состав*	Стоимость, руб./т.
1.	№ 5 + АОП	13830
2.	№ 5 г/о	15347
3.	№ 5 + 2% ЛГЗК г/о	13790
4.	№ 5 + 10% ЛГЗК г/о	12780

\*в состав всех топлив входит ДДП OFI 8863 в количестве 0.04 %

## 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 подготовки 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  $\sim 2:1$ , 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 полиалифатической 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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

PIMS	– (Process Industry Modeling System) экономико-технологическая система моделирования нефтепереработки – инструмент, представляющий собой систему моделирования нефтепереработки по экономико-технологическому направлению, в которой построение моделей планирования процессов нефтепереработки для получения экономически выгодных планов работы производства, в том числе оценка альтернатив сырой нефти, промежуточных компонентов, продуктов, технологий и рынков, осуществляется методом линейного программирования
АО «АНХК»	– АО «Ангарская нефтехимическая компания»
АОП	– антиокислительная присадка
БО	– базовая основа
ВД	– вакуумные дистилляты различного фракционного состава
ВЭС	– сополимер этиленвинилацетата
г/о ПДФ	– гидроочищенная прямогонная дизельная фракция
ГПХ	– гель-проникающая хроматография
ГСДФ	– гидроочищенные средндистиллятные фракции, получаемые в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций различного происхождения с бензином замедленного коксования
ДДП	– депрессорно-диспергирующая присадка
ДМФА	– диметилформамид
ДП	– депрессорная присадка
ДПК	– дистилляты процессов коксования
ДС	– дисперсионная среда
ДФ	– дисперсная фаза

ДФЗК	– дизельная фракция, получаемая в процессе замедленного коксования смеси гудрона, тяжелого газойля каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза
КМКО	– комплекс методов квалификационной оценки
КО	– кубовый остаток, получаемый в процессе атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования тяжелых среднестиллятных фракций первичной и вторичной переработки нефти
ЛГГК	– легкий газойль гидрокрекинга
ЛГЗК	– легкий газойль замедленного коксования
ЛГКК	– легкий газойль, получаемый в процессе каталитического крекинга смеси вакуумных дистиллятов
ЛН	– ловушечный нефтепродукт
ММВ	– межмолекулярные взаимодействия
НМПЭ	– низкомолекулярный полиэтилен
НПЗ	– нефтеперерабатывающие заводы
НПП	– нефтеперерабатывающее производство
ПДФ	– прямогонная дизельная фракция
ПСДФ	– прямогонные среднестиллятные фракции, в том числе утяжеленного фракционного состава, получаемые в процессе атмосферной перегонки обессоленной нефти
ПТФ	– предельная температура фильтруемости
СДФЛ	– среднестиллятная фракция, получаемая в процессе атмосферной перегонки ловушечного продукта
СЛ	– судовое легкое
смЛН	– смешанный ловушечный нефтепродукт
ТГЗК	– тяжелый газойль замедленного коксования
ТДС	– топливно-дисперсная система
ТДФ	– тяжелые дизельные фракции с атмосферной колонны



- ТМС – топливо маловязкое судовое
- ТП – товарное производство
- ТР ТС – технический регламент Таможенного союза
- УДФ – утяжеленные дизельные фракции с вакуумной колонны
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катюха, П.Б. Географическое распределение поставок бункерного топлива на мировом углеводородном рынке (часть 1) / П.Б. Катюха, П.В. Цветков // Нефть, газ и бизнес. – 2017. – N 10. – С. 53 – 56.
2. Холопов, К.В. Бункерный рынок и бункерные операции как фактор обеспечения международного морского судоходства / К.В. Холопов, О.В. Соколова // Российский внешнеэкономический вестник. – 2015. – N 7. – С. 98 – 114.
3. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства: справочник / Б. Элверс, Г. Альфке и др; под общ. ред. Б. Элверс; пер. с англ. под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: Профессия, 2012. – 416 с.
4. Кондрашева, Н.К. Основные направления совершенствования технологии производства дизельных и судовых маловязких топлив / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев // Технологии нефти и газа. – 2014. – N 3. – С. 3 – 9.
5. Титов, А. Тревожное будущее судовых топлив / А. Титов // Нефтегазовая Вертикаль. – 2017. – N 9. – С. 20 – 22.
6. Решение от 16 июля 2012 года N 54 Об утверждении единой Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического союза и Единого таможенного тарифа Евразийского экономического союза [Электронный ресурс]: [с изменениями на 14 января 2020 года: редакция, действующая с 22 февраля 2020 года]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902360112>. – (Дата обращения: 25.02.2020).
7. Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" (ТР ТС 013/2011) [Электронный ресурс]: [утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года N 826 с изменениями на 19 декабря 2019 года]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902307833>. – (Дата обращения: 21.02.2020).

8. Приложение VI к МАРПОЛ 73/78 «Правила предотвращения загрязнения воздушной среды с судов» [Электронный ресурс]: [принят 62-й сессией Комитета ИМО по предотвращению загрязнения морской среды Резолюцией МЕРС. 203(62), вступившие в силу 1 января 2013 года]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/499014496>. – (Дата обращения: 21.02.2020).

9. Aspen PIMS program (Process Industry Modeling System). – Available at: <https://www.aspentech.com/en/resources/brochure/aspen-pims-family>. – (accessed 04 April 2019).

10. 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.

11. 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 «ИРНТУ», 2019. – С. 123.

12. 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: ИРНТУ, 2020. – С. 137.

13. 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.

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. 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 XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2019. – С. 337 – 338.

17. 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.

18. Кондрашева, Н.К. Судовые топлива / Н.К. Кондрашева, А.Ф. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2001. – 143 с.

19. Митусова, Т.Н. Новый стандарт на судовые топлива / Т.Н. Митусова, И.А. Пугач, Н.П. Аверина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – N 4. – С. 19 – 23.

20. Митусова, Т.Н. Судовые топлива / Т.Н. Митусова, Е.В. Непомнящая // Мир нефтепродуктов. – 2009. – N 9 – 10. – С. 58 – 61.

21. Митусова, Т.Н. Судовые топлива / Т.Н. Митусова, Е.В. Непомнящая // Мир нефтепродуктов. – 2009. – N 7 – 8. – С. 67 – 72.

22. Митусова, Т.Н. Топлива дизельные, судовые, котельные / Т.Н. Митусова // Мир нефтепродуктов. – 2008. – N 2. – С. 17 – 19.

23. Митусова, Т.Н. Судовые топлива: изменения в стандарте / Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, М.А. Ершов, М.В. Бобкова, М.А. Титаренко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – N 11. – С. 44 – 48.

24. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах. Справочник / А.М. Данилов. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. – 367 с.

25. Кондрашева, Н.К. Оптимизация компонентного состава судового маловязкого топлива [Электронный ресурс] / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, К.Е. Станкевич, С.В. Попова, Валид Насиф // Нефтегазовое дело. – 2007. – N 1. – Режим доступа: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva\\_2.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva_2.pdf). – (Дата обращения: 04.04.2019).

26. Кондрашева, Н.К. Разработка судовых топлив с депрессорными присадками [Электронный ресурс] / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, К.Е. Станкевич, С.В. Попова, Валид Насиф, С.Д. Хасан Аль-Резк // Нефтегазовое дело. – 2007. – N 1. – Режим доступа:

[http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva\\_4.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva_4.pdf). – (Дата обращения: 04.04.2019).

27. Папок, К.К. Словарь по топливам, маслам, присадкам / К.К. Папок, Н.А. Рагозин. – М.: Химия, 1975. – 392 с.

28. Кондрашева, Н.К. Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок [Электронный ресурс] / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, С.В. Попова, К.Е. Станкевич, С.Д. Хасан Аль-Резк, Валид Насиф // Нефтегазовое дело. – 2007. – N 1. – Режим доступа: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva\\_3.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva_3.pdf). – (Дата обращения: 04.04.2019).

29. Дугиева, А.Я. Присадки для эксплуатации топлив при низких температурах / А.Я. Дугиева, Б.А. Гайтукаева, Р.Д. Арчакова, З.Х. Султыгова // Фундаментальные исследования. Химические науки. – 2012. – N 9. – Ч. 2. – С. 450 – 454.

30. Алексанян, К.Г. История развития и применения антиокислительных присадок для топлив и масел / К.Г. Алексанян, О.А. Стоколос, Е.В. Солодова, Ю.Н. Зайцева, С.Ю. Салманов, Н.Р. Яруллин, А.В. Налетова, Э.Р. Михайлов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61. – N 9 – 10. – С. 120 – 125.

31. Солодова, Н.Л. Тенденции развития нефтепереработки в России / Н.Л. Солодова, Е.И. Черкасова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – N 21. – С. 57 – 63.

32. Kondrasheva, N.K. Marine fuels from products of deep petroleum refining / N.K. Kondrasheva // Chemistry and oils. – 1989. – Т. 25. – N 11 – 12. – P. 529 – 535.

33. Патент RU 2 570 647 С1 Способ получения судового маловязкого топлива / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, А.А. Шайдулина, Д.О. Кондрашов. – N 2014129977/04 Заяв. 21.07.2014; Опубл. 10.12.2015 Бюл. N 34.

34. Кондрашева, Н.К. Получение судовых маловязких топлив с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – N 1. – С. 72 – 77.

35. Патент RU 2 312 129 C1 Комбинированный способ получения судовых топлив и дорожных битумов (варианты) / Н.К. Кондрашева, А.Ф. Ахметов, Д.О. Кондрашов, Г.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, В.П. Запорин, С.В. Сухов. – N 2006110327/04 Заяв. 30.03.2006; Опубл. 10.12.2007 Бюл. N 34.

36. Смышляева, К.И. Получение судовых маловязких топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками / К.И. Смышляева, В.С. Шаклеина, Н.К. Кондрашева // Булатовские чтения. Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности: материалы II Международной научно-практической конференции. – Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2018. – Т. 5. – С. 278 – 281.

37. Шаклеина, В.С. Изучение влияния депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства судовых топлив с применением продуктов гидроочистки / В.С. Шаклеина, Р.Р. Коноплин, Н.К. Кондрашева // Инновационные материалы и технологии в дизайне: тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2018. – С. 23 – 24.

38. Смышляева, К.И. Влияние содержания депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства судовых топлив с использованием продуктов процесса гидрокрекинга / К.И. Смышляева, Р.Р. Коноплин, Н.К. Кондрашева // Инновационные материалы и технологии в дизайне: тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2018. – С. 16 – 17.

39. Кондрашева, Н.К. Разработка судовых топлив с улучшенными экологическими свойствами на базе вторичных процессов нефтепереработки / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, К.И. Смышляева, В.С. Шаклеина, Р.Р. Коноплин, И.О. Деркунский, О.А. Дубовиков // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2019. – N 48 (74). – С. 101 – 106.

40. Кондрашева, Н.К. Применение гидрокаталитических процессов для получения экологически чистых судовых топлив / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев // Инновационные материалы и технологии в дизайне: тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2018. – С. 61 – 62.

41. Камешков, А.В. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) / А.В. Камешков, А.А. Гайле // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – N 29 (55). – С. 49 – 60.

42. Чистяков, В.Н. Опыт освоения установки гидродепарафинизации дизельного топлива ГДС-850 / В.Н. Чистяков, Д.А. Пиджаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – N 7. – С. 7 – 11.

43. Белинская, Н.С. Исследование закономерностей превращения углеводородов в реакторах риформинга и гидродепарафинизации с целью увеличения ресурса перерабатываемого сырья методом математического моделирования / Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Э.Д. Иванчина, Е.В. Францина, С.А. Фалеев // Фундаментальные исследования. – 2013. – N 8-3. – С. 534 – 538.

44. Белинская, Н.С. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив / Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Е.В. Францина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина // Известия ТПУ. – 2013. - Т. 322. – N 3. – С. 129 – 133



45. Афанасьев, И.П. Механизм крекирования в процессе депарафинизации / И.П. Афанасьев, Б.Л. Лебедев, С.Ю. Талалаев, А.В. Ишмурзин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – N 4. – С. 9 – 10.

46. Кондрашева, Н.К. Влияние депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом на низкотемпературные свойства компонентов легких и тяжелых марок судовых топлив // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – N 5. – С. 384 – 392.

47. Митусова, Т.Н. Особенности производства топлива судового маловязкого / Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, М.А. Ершов, М.А. Титаренко, Е.А. Чернышева, Г.Г. Тимербаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – N 12. – С 19 – 22.

48. Patent US 8,987,537 B1 Fuel compositions / D.F.Droubi, M.A.V. Boudreaux, C.T. Delaney-Kinsella, D.T.L. Shannon, L.S. Kraus, T.L. Brumfield, A. Bru, K. Steernberg, P. Tardif, S. Boudreaux. – N 14/313,216 Заяв. 24.06.2014; Оpubл. 24.03.2015.

49. Patent US 9,057,035 B1 Fuel compositions / L.S. Kraus, D.F. Droubi, D.T. Lipinsky, M.A. Branch, C.T. Delaney-Kinsella, K. Steernberg, T.L. Brumfield, A. Bru. – N 14/313,265 Заяв. 24.06.2014; Оpubл. 16.06.2015.

50. Patent US 8,999,011 B2. Fuel compositions and methods for making same / D.L. Stern, S.R.D. Mauro, A. Roccaro, P.W. Bessonette. – N 13/975,828 Заяв. 26.08.2013; Оpubл. 07.04.2015.

51. Patent US 9,920,270 B2. Low sulfur marine bunker fuels and methods of making same / C.E. Robinson, S. Dawe, E. Karlsson, H. Grati. – N 14/943,313 Заяв. 17.11.2015; Оpubл. 20.03.2018.

52. Патент RU 2 596 868 C1 Способ получения экологически чистого судового маловязкого топлива / А.Н. Коваленко, В.В. Гришин, А.Г. Сычев, Г.Г. Васильев, Д.П. Абрамов, Д.В. Зинин, В.Д. Зинин, О.В. Рассадин. – N 2015122671/04 Заяв. 10.06.2015; Оpubл. 10.09.2016 Бюл. N 25.

53. Кондрашева, Н.К. Использование современных гидропроцессов для получения высококачественных маловязких судовых топлив / Н.К.

Кондрашева, Д.О. Кондрашев // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – N 5. – С. 14 – 23.

54. Патент RU 2 646 225 С1 Способ получения судового маловязкого топлива / А.А. Каримов, М.Р. Давлетшин, Д.Х. Файрузов, А.М. Хабибуллин, Н.Н. Никифоров, Р.Ф. Губайдуллин, А.С. Алябьев, А.Ю. Спащенко, К.В. Александрова. – N 2017105980 Заяв. 21.02.2017; Оpubл. 02.03.2018 Бюл. N 7.

55. Патент RU 2 652 634 С1 Способ получения маловязкого судового топлива / В.В. Чернов, А.В. Комарова, Р.Е. Пашкин, С.Н. Волобоев, А.М. Ткаченко, К.А. Кислицкий, А.Ф. Мухин. – N 2017125894 Заяв. 18.07.2017; Оpubл. 28.04.2018 Бюл. N 13.

56. Котов, С.В. Создание перспективных составов судовых топлив / С.В. Котов, Б.Ю. Смирнов, И.Н. Канкаева // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – N 2. – С. 71 – 81.

57. Рудко, В.А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Рудко Вячеслав Алексеевич. – Санкт-Петербург, 2019. – 149 с.

58. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка лёгкого и тяжёлого вакуумных газойлей с получением судовых топлив, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов IV Всероссийская конференция. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 405.1 – 405.5.

59. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» N-метилпирролидоном / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2017. – N 40. – С. 69 – 76.

60. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка лёгкого вакуумного газойля установки АВТ-6 ООО «ПО КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»

ацетонитрилом / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, С.А. Долгов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2018. – N 45. – С. 37 – 42.

61. Кондрашева, Н.К. Влияние углеводородного состава на качество и эксплуатационные свойства средних дистиллятных фракций и судовых маловязких топлив / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, В.А. Рудко, А.А. Шайдулина // Химия и технология топлив и масел. – 2017. – N 2. – С. 13–18.

62. Лыу, К.Х. Повышение ресурсных показателей топливной аппаратуры судовых дизелей при их работе на низкосернистых маловязких топливах: дис. ... канд. техн. наук: 05.08.05 / Лыу Куанг Хиеу. – Владивосток, 2017. – 163 с.

63. Пеленицына, О.А. Разработка оптимальных рецептур судовых маловязких и остаточных топлив на основе товарных нефтепродуктов / О.А. Пеленицына, Н.А. Литвиненко, А.А. Гайле // Известия СПбГТИ (ТУ). Химия и химическая технология. Химия и технология неорганических веществ. – 2018. – N 45. – С. 30 – 36.

64. Патент RU 189 494 U1 Устройство для обработки, регенерации мазутов с получением маловязких и судовых топлив / А.В. Корольков, А.В. Корольков. – N 2019106550 Заяв. 07.03.2019; Опубл. 24.05.2019 Бюл. N 15.

65. Митусова, Т.Н. Влияние депрессорно-диспергирующих присадок на чистоту дизельных топлив / Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, М.А. Титаренко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – N 1. – С. 45 – 46.

66. Коноплин, Р.Р. Исследование приемистости среднедистиллятных фракций гидрокаталитических и термодеструктивных процессов к депрессорно-диспергирующим присадкам / Р.Р. Коноплин, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев, Н.К. Кондрашева // Западно-сибирский нефтегазовый конгресс. Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли: сборник научных трудов X Международного научно-технического конгресса Студенческого отделения общества инженеров-нефтяников. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2016. – С. 88 – 89.

67. Коноплин, Р.Р. Разработка судовых маловязких топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами / Р.Р. Коноплин, К.И. Смышляева, Н.К. Кондрашева // Булатовские чтения. Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности: материалы I Международной научно-практической конференции. – Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2017. – Т. 4. – С. 165 – 170.

68. Рудко, В.А. Изучение приёмистости дистиллятных компонентов дизельных и судовых топлив к депрессорным присадкам [Электронный ресурс] / А.А. Рудко, А.А. Шайдулина // Конференция «Молодая нефть»: труды конференции. – 2014. – Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/oil2014/PDF/6/9.pdf>. – (Дата обращения: 10.02.2020).

69. Абрамова, Е.А. Разработка метода оценки стабильности и совместимости судовых топлив / Е.А. Абрамова, Г.В. Шувалов, О.А. Ясырова // Гео-Сибирь. – 2011. – Т. 5. – N 2. – С. 206 – 209.

70. Митусова, Т.Н. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив / Т.Н. Митусова, Н.К. Кондрашева, М.М. Лобашова, М.А. Ершов, В.А. Рудко // Записки Горного института. – 2017. – Т. 228. – N 6. – С. 722 – 725.

71. Викулов, С.В. Результаты сравнительных испытаний двигателя на дизельном и судовом маловязком топливе / С.В. Викулов, Е.С. Губин, И.Г. Мироненко, С.В. Титов, Г.С. Юр // Морские интеллектуальные технологии. – 2018. – Т. 4. – N 4 (42). – С. 125 – 128.

72. Синявский, Н.Я. Новые подходы к идентификации и оценке качества судовых топлив и масел / Н.Я. Синявский, И.Г. Мершиев, Г.С. Куприянова // Морские интеллектуальные технологии. – 2018. – Т. 3. – N 4 (42). – С. 82 – 90.

73. Синявский, Н.Я. Метод для идентификации и оценки качества судовых топлив и смазочных материалов / Н.Я. Синявский, И.Г. Мершиев, Г.С. Куприянова // Балтийский морской форум: Материалы VI Международного Балтийского морского форума. – Калининград:

Калининградский государственный технический университет, 2018. – С. 463 – 471.

74. Синявский, Н.Я. Исследование судовых горюче–смазочных материалов с помощью ЯМР релаксометрии с целью контроля качества / Н.Я. Синявский, И.Г. Мершиев // Морские интеллектуальные технологии. – 2017. – N 1–3 (37). – С. 62 – 66.

75. Корнева, И.П. Спектры флуоресценции для идентификации судовых топлив и масел / И.П. Корнева, Н.Я. Синявский // Балтийский морской форум: Материалы VII Международного Балтийского морского форума. – Калининград: Балтийская государственная академия рыбопромыслового флота федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Калининградский государственный технический университет», 2019. – С. 18 – 24.

76. Синявский, Н.Я. Применение инверсии интегрального преобразования в ультрафиолетовой – видимой абсорбционной спектроскопии для анализа судовых топлив и масел / Н.Я. Синявский, И.П. Корнева, Н.А. Кострикова // Морские интеллектуальные технологии. – 2019. – Т. 3. – N 3 (45). – С. 89 – 93.

77. Митусова, Т.Н. Стабильность зимних дизельных топлив при холодном хранении / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, И.В. Капитонов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – N 9. – С. 21 – 23

78. Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян. – М.: Химия, 2010. – 140 с.

79. Данилов, М.А. Краткая история присадок к топливам / М.А. Данилов. – М.: «Спутник+», 2013. – 22 с.

80. Башкатова, С.Т. Присадки к дизельным топливам / С.Т. Башкатова. – М.: Химия, 1994. – 256 с.

81. Данилов, А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) / А.М. Данилов // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – N 3. – С. 3 – 9.
82. Митусова, Т.Н. Производство и применение дизельных и котельных топлив / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, М.М. Лобашова, И.В. Капитонов, А.С. Недайборщ // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – N 6. – С. 15 – 18.
83. Буза, А.О. Обзор российских и зарубежных антиокислительных присадок для моторных топлив / А.О. Буза // WORLD SCIENCE: PROBLEMS AND INNOVATIONS: сборник статей XV Международной научно-практической конференции: в 4 частях. – Пенза: Наука и Просвещение, 2017. – С. 48 – 51.
84. Тынчтыкова, Д.Т. Антиокислительные присадки к топливу / Д.Т. Тынчтыкова, Г.Ю. Колчина // KAZAKHSTAN SCIENCE JOURNAL. – 2019. – Т. 2. – N 4 (5). – С. 13 – 18.
85. Danilov, A.M. Problems of oxidative stability of secondary medium-distillate fuels / A.M. Danilov // Petroleum Chemistry. – 1992. – Т. 32. – N 4. – С. 340 – 348.
86. Shilov, .E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes / A.E. Shilov, G.B. Shul'pin // SpringerScience&BusinessMedia. – 2001. – V. 21. – N 1. – P. 131 – 132.
87. Нонхибел, Д. Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон. – М.: Мир, 1977. – 352 с.
88. Медведев, В.В. Обзор и анализ возможностей различных способов повышения энергетической эффективности судов / В.В. Медведев, В.В. Гаврилов, С.Н. Киселев // Морские интеллектуальные технологии. – 2018. – Т. 1. – N 2-1 (40). – С. 94 – 103.
89. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Стандартиформ, 2018. – 32 с.

90. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Госстандарт России, 1987. – 36 с.
91. ASTM D 4052-18a Стандартный метод испытания для определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API жидкостей с использованием цифрового ареометра. – СПб.: Нормдокс, 2019. – 9 с.
92. ГОСТ Р 51069-97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М.: Госстандарт России, 1998. – 8 с.
93. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Госстандарт России, 2003. – 7 с.
94. ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Стандартинформ, 2002. – 20 с.
95. ГОСТ 10028-81 Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005. – 13 с.
96. ГОСТ ISO 2719-2017 Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски–Мартенса. – М.: Стандартинформ, 2018. – 22 с.
97. ASTM D 92-18 Стандартный метод определения температуры вспышки и температуры воспламенения нефтепродуктов в открытом тигле Кливленда. – М.: Интерстандарт, 2018. – 29 с.
98. ГОСТ 400 Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2008. – 18 с.
99. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – М.: Стандартинформ, 1992. – 9 с.
100. ГОСТ 5066-91 Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. – М.: Госстандарт России, 1993. – 9 с.

101. ГОСТ 22254-92 Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – М.: Госстандарт России, 1993. – 15 с.

102. ISO 10370:1993 Нефтепродукты. Определение коксового остатка. Микрометод. – М.: Стандартиформ, 2006. – 12 с.

103. ASTM D 4530-15 Стандартный метод испытаний по определению углеродных остатков в нефтепродуктах (микрометод). – СПб.: Нормдокс, 2016. – 7 с.

104. ГОСТ 19932-99 Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999 – 8 с.

105. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999 – 23 с.

106. ГОСТ 2477-2014 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М.: Стандартиформ, 2018. – 9 с.

107. ГОСТ 17323-71 Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1980. – 12 с.

108. ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности. – М.: Госстандарт России, 2006. – 5 с.

109. ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. – М.: Госстандарт России, 2006. – 6 с.

110. ГОСТ EN 12916-2012 Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. – М.: Стандартиформ, 2013. – 14 с

111. ГОСТ 6370-83 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М.: Стандартиформ, 2007. – 5 с.



112. ГОСТ 6307-75 Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей. – М.: Госстандарт России, 2004. – 3 с.
113. ГОСТ 19006-73 Топливо дизельное. Метод определения коэффициента фильтруемости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 6 с.
114. СТО 11605031-041-2010 Дизельные топлива с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. – М.: ВНИИ НП, 2010. – 8 с.
115. ASTM D 1160-18 Стандартный метод перегонки нефтепродуктов при пониженном давлении. – М.: Интерстандарт, 2018. – 48 с.
116. ISO 3987:2010 Нефтепродукты. Определение сульфатированной золы в смазочных маслах и присадках. – М.: Стандартиформ, 2010. – 7 с.
117. ГОСТ Р 53716-2009 Топлива жидкие. Определение сероводорода. – М.: Стандартиформ, 2010. – 8 с.
118. ГОСТ 21261-91 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Госстандарт России, 2006. – 24 с.
119. ISO 10307-2:2009 Нефтепродукты. Общий осадок в топочных мазутах. Часть 2. Определение с использованием стандартных методов старения. – М.: Стандартиформ, 2009. – 6 с.
120. ASTM D 664-18 Стандартный метод определения кислотного числа нефтепродуктов с помощью потенциометрического титрования. – М.: Интерстандарт, 2019. – 36 с.
121. ISO 6293-1:1996 Нефтепродукты. Определение числа омыления Часть 1: Метод титрования с химическим индикатором, изменяющим цвет. – М.: Стандартиформ, 2008. – 7 с.
122. IP 501/05 Определение содержания алюминия, кремния, ванадия, никеля, железа, натрия, кальция, цинка и фосфора в остаточном топливе посредством озоления, плавления и атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно–связанной плазмой. – СПб.: Нормдокс, 2005. – 8 с.

123. ГОСТ 8489-85 Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 2 с.
124. ГОСТ Р ЕН ISO 12205-2007 Нефтепродукты. Определение окислительной стабильности дистиллятных топлив. – М.: Стандартиформ, 2008. – 11 с.
125. ГОСТ 20284-74 Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ. – М.: Стандартиформ, 2006. – 3 с.
126. ГОСТ ISO 12156-1-2012 Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. Часть 1. Метод испытаний. – М.: Стандартиформ, 2019. – 13 с.
127. Полякова, А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий. – Л.: Химия, 1972. – 62 с.
128. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
129. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 311 с.
130. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / В.М. Капустин. – М.: КолосС, 2012. – 456 с.
131. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1986. – 284 с.
132. Отчет по результатам квалификационных испытаний топлива маловязкого судового по ТУ 38.101567-2014, выработанного АО «АНХК» по измененной технологии с вовлечением депрессорно-диспергирующей присадки Диприс 8112 / Т.Н. Митусова, В.А. Хавкин. – М.: ОАО «ВНИИ НП», 2016. – 15 с.

133. Папок, К.К. Моторные, реактивные и ракетные топлива / Под ред. проф. д-ра техн. наук К. К. Папок и проф. д-ра техн. наук Е. Г. Семенидо. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 741 с.

134. Гуревич, И.Л. Технология переработки нефти и газа / И.Л. Гуревич. – М.: Химия, 1972. – 359 с.

135. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Часть вторая. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 393 с.

136. Болотникова, О.В. Линейное программирование: симплекс-метод и двойственность / О.В. Болотникова, Д.В. Тарасов, Р.В. Тарасов. – Пенза: ПГУ, 2015. – 84 с.

137. Кудашов, В.Н. Основы линейного программирования / В.Н. Кудашов, Е.Г. Селина. – СПб.: Университет ИТМО, 2020. – 43 с.

138. Гераськин, М.И. Линейное программирование / М.И. Гераськин, Л.С. Клентак. – Самара: СГАУ, 2014. – 104 с.

139. Щенников, А. Н. Комплементарность и симплекс метод / А.Н. Щенников // ИТНОУ: Информационные технологии в науке, образовании и управлении. – 2019. – № 3(13). – С. 88 – 95.

140. Миронов, В.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач: учебное пособие для вузов / В.А. Миронов, С.А. Яновский. – М.: Химия, 1985. – 232 с.

141. Артемьева, Ж.Н. Вовлечение тяжелых дизельных фракций первичного и вторичного происхождения в производство светлых нефтепродуктов / Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, О.В. Старикова // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9. – N 2. – С. 328 – 341.

142. 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. – N 12. – С. 4 – 13.

143. Кузора, И.Е. Использование среднестиллятных продуктов вторичной переработки нефти для увеличения производства дизельного топлива ЕВРО / И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский, В.Д. Черепанов, С.Г. Дьячкова // Мир Нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – N 3. – С. 51 – 56.

144. Колчина, Г.Ю. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам / Г.Ю. Колчина, Р.Ф. Тухватуллин, Э.Р. Бабаев, Э.М. Мовсумзаде // НефтеГазоХимия. – 2017. – N 1. – С. 10 – 13.

145. Безюков, О.К. Современные присадки к дизельному топливу / О.К. Безюков, В.А. Жуков, М.М. Маад // Вестник астраханского государственного технического университета. – 2016. – N 1. – С. 28 – 33.

146. 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. – N 9. – С. 36 – 43.

147. Белобородов, В.Л. Органическая химия: кн. 1. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под общ. ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – 640 с.

148. Lespade, L. Theoretical investigation of the effect of sugar substitution on the antioxidant properties of flavonoids / L. Lespade, S. Bercion // Free radical research. – 2012. – V. 46. – N 3. – P. 346 – 358.

149. Полетаева, О.Ю. Совершенствование антиокислительных присадок к топливам / О.Ю. Полетаева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – N 4. – С. 41 – 45.

150. Marilene Turini Piccinato Crude Oil by EPR / Marilene Turini Piccinato, Carmen Luisa Barbosa Guedes, Eduardo Di Mauro // Crude Oil

Emulsions – Composition Stability and Characterization. Edited by Manar El-Sayed Abdel-Raouf. Rijeka: InTech. – 2012. – P. 147 – 168.

151. Porter, T.R. Preparation, Structural Characterization, and Thermochemistry of an Isolable 4 Arylphenoxy Radical / T.R. Porter, W. Kaminsky, J.M. Mayer // The Journal of Organic Chemistry. – 2014. – N 79 – P. 9451 – 9454.

152. Вертц, Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 26 с.

153. Патент 2 723 633 Судовое маловязкое топливо / Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова. – 2019122126 Заяв. 15.07.2019; Оpubл. 17.06.2020 Бюл. № 17

154. Патент RU 2 155 211 C1 Судовое топливо / Н.М. Лядин, Н.В. Пронин, В.П. Борисов, Е.М. Алуева, Т.Н. Митусова, И.А. Пугач. – N 99122934/04 Заяв. 04.11.1999; Оpubл. 27.08.2000 Бюл. N 24.

155. Патент RU 2 478 692 C1 Судовое маловязкое топливо / С.В. Котов, В.А. Тыщенко, К.Б. Рудяк, К.Г. Камалов, М.Г. Муращенко, Н.Ю. Лучина, В.А. Ясиненко, И.Н. Канкаева, Е.А. Стрельникова. – N 2012104557/04 Заяв. 09.02.2012; Оpubл. 10.04.2013 Бюл. N 10.

156. Патент RU 2 041 245 C1 Судовое маловязкое топливо / Т.Ф. Овчинникова, В.Б. Николаева, И.Я. Пережигина, Т.Н. Митусова, Е.Н. Заяшников, Н.Н. Хвостенко, В.П. Прокофьев, В.М. Евтушенко, Л.С. Соломахина, В.В. Крылов. – N 92011031/04 Заяв. 09.12.1992; Оpubл. 09.08.1995.

157. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 669 с.

158. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Техника, 2001. – 384 с.

159. Копишев, Э.Е. Обзор последних достижений в обессеривании нефтяных продуктов / Э.Е. Копишев, Д.Р. Кинаят, Г.Б. Самарканова // Вестник ПГУ. Серия Химико-биологическая. – 2017. – N 1. – С. 27 – 37.

160. Ma, X. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications / X. Ma, L. Sun, C. Song // Catalysis Today. – 2002. - V. 77. – N 1-2. – P. 107 – 116.

161. Dehkordi, A.M. Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene / A.M. Dehkordi, Z. Kiaei, M.A. Sobati // Fuel Processing Technology. – 2009. – V. 90. – N 3. – P. 435 – 445.

162. Asghar, M. Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid / M. Asghar, A.S. Mohammad, A.N. Mohammad // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. – V. 17. – N 5. – P. 869 – 874.

163. Otsuki, S. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction / S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe // Energy and Fuels. – 2000. – V. 14. – N 6. – P. 1232 – 1239.

164. Кривцова, К.Б. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции / Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б. // Известия томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – N 3. – С. 116 – 120.

165. Gutierrez, J. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity / J. Gutierrez, G. Fuentes // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 334. – P. 366 – 373.

166. Кривцов, Е.Б. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода – муравьиная кислота / Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2014. Т. 54. – N 1. – С. 52 – 58.

167. Мукталы, Д. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции / Д. Мукталы, А.В. Акопян, Ж.К. Мылтыкбаева, Р.А. Федоров, А.В. Тараканова, А.В. Анисимов // Нефтехимия. – 2018. Т. 58. – N 3. – С. 290 – 294.

168. Torres-Garcia, E. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxy-metallate complexes of  $WO_x-ZrO_2$ : Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses / E. Torres-Garcia, A. Galano, G. Rodriguez-Gattorno // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 282. – N 1-2. – P. 201 – 208.

169. Анисимов, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Анисимов, А.В. Тараканова // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI. – N 4. – С. 32 – 40.

170. Al-Shahrani, F. Oxidative desulfurization offers route to ul-tralow-sulfur diesel / F. Al-Shahrani, X. Tiancun, M.L.H. Green // Oil and Gas Journal. – 2010. – V. 108. – P. 41 – 48.

171. Шарипов, А.Х. Окислительное обессеривание дизельного топлива (обзор) / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – N 6. – С. 403 – 410.

172. Патент RU 2 677 462 C1 Способ обессеривания сырой нефти пероксидом водорода с выделением продуктов окисления / А.В. Акопян, П.Д. Поликарпова, Р.А. Федоров, А.В. Тараканова, А.В. Анисимов, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. – N 2017142687 Заяв. 07.12.2017; Опубл. 17.01.2019 Бюл. N 2.

173. Акопян, А.В. Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти / А.В. Акопян, Р.А. Федоров, А.В. Анисимов, Е.А. Есева, Э.А. Караханов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – N 6. – С. 754 – 758.

174. 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.

175. Беляков, В.М. Исследование смазывающей способности линейных алканов / В.М. Беляков, М.Н. Рахимов, О.А. Баулин // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – N 1. С. 43 – 45.

176. Шевченко, Г.А. Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив / Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – N 2. – С. 45 – 48.

177. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2010. – 278 с.

178. Eber, J. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids / J. Eber, P. Wasserscheid, A. Jess // Green chemistry. – 2004. – N 6 (7). – P. 316 – 322.

179. Zhang, M. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids / M. Zhang, W.S. Zhu, S.H. Xun, H.M. Li, Q. Gu, Z. Zhao, Q. Wang // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 220. – P. 328 – 336.

180. Rakhmanov, E.V. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction / E.V. Rakhmanov, A.A. Domashkin, A.A. Shigarova, A.V. Akopyan, A.V. Anisimov, Z.K. Myltykbaeva, Z. Kairbekov // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – N 8. – P. 742 – 744. – DOI 10.1134/S0965544116080156. [Рахманов, Э.В. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции / Э.В. Рахманов, А.А. Домашкин, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Каирбеков, А.А. Шигапова, А.В. Акопьян, А.В. Анисимов // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – N 5. – С. 514 – 516. – DOI 10.7868/S0028242116050166.]

181. Iovik, Y.A. Thermal Transformations of Sulfur-Containing Components of Oxidized Vacuum Gas Oil / Y.A. Iovik, E.B. Krivtsov // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – N 3. – P. 341 – 347. – DOI 10.1134/S0965544120030081. [Иовик, Ю.А. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля / Ю.А.



Иовик, Е.Б. Кривцов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – N 3. – С. 377 – 383. – DOI 10.31857/S0028242120030089.]

182. Ibrahim, M.H. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review / M.H. Ibrahim, M.A. Hashim, M. Hayyan, A. Hayyan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 76. – P. 1534 – 1549. – DOI 10.1016/j.rser.2016.11.194.

183. Hossain, M.N. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil / M.N. Hossain, H.C. Park, H.S. Choi // Catalysts. – 2019. – V. 9. – N 3. – P. 229. – DOI 10.3390/catal9030229.

184. Kumar, S., Desulfurization of gas oil using a distillation, extraction and hydrotreating-based integrated process / S. Kumar, N.S. Bajwa, B.S. Rana, S.M. Nanoti, M.O. Garg // Fuel. – 2018. – Vol. 220. – P. 754-762. – DOI 10.1016/j.fuel.2018.02.041.

185. Ранг, С.А. Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов / С.А. Ранг, О.Г. Эйзен, А.-М. А. Мюрисепп. – Таллинн: Валгус, 1977. – 616 с.

186. Артемьева, Ж.Н. Топливо судовое маловязкое на базе тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения. Проблемы и методы их решения. / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, Т.И. Вакульская, Д.В. Павлов, М.А. Лонин // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – N 5. – С. 715 – 723. [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. – Vol. 60. – N 9. – P. 1100 – 1107.]

187. Силаев, М.М. Кислород как ингибитор в процессе окисления по радикально-цепному механизму с конкурентными реакциями / М.М. Силаев // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – N 3. – С. 89 – 92.

188. Фомин, В.М. Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие / В.М. Фомин. – Нижний Новгород: ННГУ, 2010. – 37 с.

189. Прудникова, Е.В. Гель-проникающая хроматография, как метод контроля превращения тяжелых нефтяных фракций в ходе вторичных процессов нефтепереработки / Е.В. Прудникова, С.Г. Дьячкова, Ж.Н. Артемьева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – N 8. – С. 5 – 11.

190. Артемьева, Ж.Н. Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, Т.Н. Гершпигель, Е.В. Прудникова // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – N 2. – С. 1 – 11.

191. Rayati, S. Mn-Schiff base complex supported on magnetic nanoparticles: Synthesis, crystal structure, electrochemical properties and catalytic activities for oxidation of olefins and sulfides / S. Rayati, E. Khodaei, M. Jafarian, A. Wojtczak // Polyhedron. – 2017. – V. 133. – P. 327 – 335. – DOI 10.1016/j.poly.2017.05.049.

192. Fareghi-Alamdari, R. Green oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by ionic liquid compounds based on Keplerate polyoxometalates / R. Fareghi-Alamdari, N. Zekri, A. J. Moghadam, M. R. Farsani // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 98. – P. 71-75. – DOI 10.1016/j.catcom.2017.04.050.

193. Алиев, И.А. Ароматические тиолы и их производные / И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов ; РАН, Сибирское отделение; Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского; Бакинский государственный университет; под ред. М.П. Егорова. – Новосибирск: Академическое издательство "Гео", 2018. – 295 с. – ISBN 978-5-9909584-2-5. – DOI 10.21782/B978-5-9909584-2-5.

194. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – N 5. – С. 7 – 17.

195. Левашова, В.И. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования / В.И. Левашова, В.А. Антипов // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – N 1. – С. 60 – 64.

196. Семенова, Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод и др.; под ред. канд. хим. наук Семеновой Т.А. и канд. хим. наук Лейтеса И.Л. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1977. – 488 с.

197. Петров, С.С. Коррозионное разрушение металла нефтегазопроводных труб в процессе эксплуатации и при лабораторных испытаниях / С.С. Петров, Р.А. Васин, Ж.В. Князева, Д.И. Андриянов, Е.С. Сургаева // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – N 4. – С. 102 – 112. – DOI 10.17122/ngdelo-2020-4-102-112.

198. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии /И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 552 с.

199. Raja, P.V. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review / P.V. Raja, M.G. Sethuraman // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – N 1. – P. 113 – 116. – DOI 10.1016/j.matlet.2007.04.079.

200. Козлова, Л.С. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л.С. Козлова, С.В. Сибилева, Д.В. Чесноков, А.Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – N 2 (35). – С. 67 – 75.

201. Огнева, А.С. Прогноз рисков и выбор технологий борьбы с коррозионным разрушением нефтепромыслового оборудования при добыче нефти баженовской свиты Западной Сибири / А. С. Огнева, А. И. Волошин, Е. Ф. Смолянец, М.С. Антонов, А.Ф. Калимуллин, Н.Г. Беленкова // Нефтегазовое дело. – 2021. – Т. 19. – N 1. – С. 24 – 32. – DOI 10.17122/ngdelo-2021-1-24-32.

202. Хайдарова, Г.Р. Разработка и испытание свойств ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений / Г.Р. Хайдарова, А.С. Тюсенков, Д.Е. Бугай, Г.З. Раскильдина, А.А. Исламутдинова, Г.М. Сидоров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая

технология. – 2018. – Т. 61. – N 7. – С. 130 – 136. – DOI 10.6060/ivkkt.20186107.5710.

203. Sharma, S. Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review / S. Sharma, A. Kumar // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – V. 322. – P. 114862. – DOI 10.1016/j.molliq.2020.114862.

204. Özcan, M. Organic sulphurcontaining compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure / M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 236. – N 1-4. – P. 155 – 164. – DOI 10.1016/j.apsusc.2004.04.017.

205. Musa, A.Y. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid / A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A.B. Rahoma, H. Mesmari // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – V. 969. – N 1-3. – P. 233 – 237. – DOI 10.1016/j.molstruc.2010.02.051.

206. Sudheer, S. 2-Amino-3,5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: New and Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl / S. Sudheer, M.A. Quraishi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – N 8. – P. 2851 – 2859. – DOI 10.1021/ie401633y

207. Серебряков, А.Н. Коррозия нефтепромышленного оборудования и мероприятия по противокоррозионной защите на нефтяном месторождении Каракудук (Западный Казахстан) / А.Н. Серебряков, И.С. Мотузов // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования*. – 2017. – Т. 18. – N 2. – С. 174 - 181.

208. Данякин, Н.В. Способы и механизмы применения ингибиторов коррозии металлов и сплавов / Н.В. Данякин, А.А. Сигида // *Auditorium*. – 2017. – N 2 (14). – С. 132 – 140.

209. Лукьянова, Н.В. Исследование эффекта синергизма у ингибиторов коррозии стали в кислых средах / Н.В. Лукьянова, И.А. Меньшиков, А.Б. Шеин // *Наука России: цели и задачи: сборник научных трудов по материалам IV международной научной конференции,*

Екатеринбург, 10 августа 2017 года / Международная Научно-Исследовательская Федерация «Общественная наука». – Екатеринбург: НИЦ "Л-Журнал", 2017. – С. 5 – 13. – DOI 10.18411/sr-10-08-2017-17.

210. Каипбергенова, Г.Р. Ингибиторы коррозии на основе серосодержащих органических продуктов / Г.Р. Каипбергенова, Ж.Х. Захидов, Х.И. Кадиров // Технология органических веществ: Материалы 84-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием), Минск, 03–14 февраля 2020 года / Отв. за издание И. В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2020. – С. 221 – 223.

211. Мокрушин, М.А. Поиск потенциальных ингибиторов коррозии в ряду серосодержащих органических соединений / М.А. Мокрушин, А.Б. Шеин, А.Е. Рубцов // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2017. – Т. 7. – N 3. – С. 271 – 278. – DOI 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278.

212. Негода, А.Ю. Исследование оксазолидинов и тиазолидонов в качестве ингибиторов углекислотной и сероводородной коррозии стали / А.Ю. Негода, Е.Н. Ковалюк // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2010. – Т. 1. – N 1. – С. 6 – 9.

213. Torres, V.V. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution / V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia // Corrosion Science. – 2014. – V. – 79. – P. 108 – 118. – DOI 10.1016/j.corsci.2013.10.032.

214. Shahabia, S. Electrochemical and theoretical study of the inhibition effect of two synthesized thiosemicarbazide derivatives on carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution / S. Shahabia, P. Norouzi, M.R. Ganjali // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – N 27. – P. 20838 – 20847. – DOI 10.1039/C4RA15808C.

215. Ушаков, И.А., Исследование эффективности ингибиторов коррозии на основе производных изотиурониевых солей / И.А. Ушаков, В.С. Никонова, И.В. Полинский, Л.Г. Князева, М.М. Полинская, Е.А. Анциферов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2021. – Т. 11. – N 2 (37). – С. 326 – 332. – DOI 10.21285/2227-2925-2021-11-2-326-332.

216. Дьячкова, С.Г. Схема и состав потоков формирования нефтепродукта ловушечного установки Г-64 ОАО «АНХК» / С.Г. Дьячкова, Г.В. Боженков, Е.В. Рудякова, Н.Д. Губанов, И.Е. Кузора, С.Е. Сморгчов // Мир нефтепродуктов. – 2015. – N 3. – С. 35 – 41.

217. Кудинов, А.В. Рациональное использование ловушечных нефтепродуктов / А.В. Кудинов, К.В. Федотов, В.Г. Рябов, А.В. Журавлев, В.В. Братчиков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – N 12. – С. 95 – 102.

218. Патент RU 2 293 066 C1 Способ переработки ловушечного нефтепродукта установки замедленного коксования / И.Е. Кузора, И.В. Кукс, А.И. Ёлшин, В.А. Кривых, А.И. Юшинов, С.Г. Кращук, М.Ю. Узлова. – N 2005129816/04 Заяв. 26.09.2005; Опубл. 10.02.2007 Бюл. N 4.

219. Афанасьев, О.М. Переработка жидких нефтесодержащих отходов в топливный экологический композит / О.М. Афанасьев // Экологический вестник России. – 2010. – N 10. – С. 24 – 26.

220. Ширеторова, Н.А. Обзор основных методов обезвреживания нефтесодержащих отходов, применяемых в России и их применение в республике Бурятия / Н.А. Ширеторова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – N 3. – С. 125 – 127.

221. Булавка, Ю.А. Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена / Ю.А. Булавка, Ю.С. Петровская, В.С. Ширабордина // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2017. – N 11. – С. 103 – 110.

222. Фозилов, С.Ф. Основные направления применения низкомолекулярного полиэтилена из местного вторичного сырья / С.Ф. Фозилов, О.Б. Ахмедова, З.В. Нуруллаева, М.З. Комилов, Д.Ф. Асадова, Р.Н.Ў. Ражабов // UNIVERSUM: Технические науки. – 2019. – N 11-3 (68). – С. 50 – 53.

223. Павлов, А.В. Основные направления использования низкомолекулярного полиэтилена и его влияние на свойства нефтепродуктов / А.В. Павлов, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. – 2008. – N 2. – С. 123 – 127.

224. Швалев, Е.Е. Использование отходов полиэтилена в качестве депрессорных присадок / Е.Е. Швалев, И.Е. Кузора // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2020. Т. 1. – N 7. – С. 91 – 92.

225. Раскулова, Т.В. Разработка бифункциональных присадок к дизельным топливам на основе продуктов нефтехимического производства / Т.В. Раскулова, Н.П. Гоненко / Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2019. – N 13. – С. 66 – 71.

226. Фозилов, С.Ф. Получение привитых полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и гетероциклических производных метакриловых кислот и их применение для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив / С.Ф. Фозилов, Б.А. Мавлонов, Б.Н. Хамидов // Химия и химическая технология. – 2015. – N 2 (48). – С. 30 – 33.

227. Артемьева, Ж.Н. Утилизация отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств – новый экологичный подход к товарным продуктам / Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора, С.В. Забродина // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – N 12. – С. 23–27.

228. Патент 2 734 259 Топливо маловязкое судовое / С.Г. Дьячкова., И.Е. Кузора, Ж.Н. Артемьева, Е.Е. Швалев. – 2020116744 Заяв. 22.05.2020; Опубл. 13.10.2020 Бюл. № 17

229. Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Баки Университети, 2009. – 658 с.

230. Ancheyta, J. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua / J. Ancheyta, J.G. Speight. – London: CRC Press, 2007. – 345 p.

231. Патент RU 2 729 191 C1 Метод получения кокса нефтяного игольчатого / Д.Т. Кантюков, Р.А. Хаматшин. – N 2019113970 Заяв. 06.05.2019; Опубл. 05.08.2020 Бюл. N 22.

232. Soni, K. Hydrotreating of Coker Light Gas Oil on TI-HMS Supported Heteropolytungstic Acid Catalysts / K. Soni, P.E. Boahene, M.K. Chandra, A.K. Dalai, J. Adjaye // Appl. Catal. A: General. – 2011. – V. 398. – N 1. – P. 27 – 36.

233. Rana, M.S. Competitive Effects of Nitrogen and Sulfur Content on Activity of Hydrotreating CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: a Batch Reactor Study / M.S. Rana, R. Navarro, J. Leglise // Catalysis Today. – 2004. - V. 98. – P. 67 – 74.

234. Proshkin, S.E. Complex Research of Liquid Products of Delayed Coking of Heavy Petroleum Residues of «Achinsk Refinery» / S.E. Proshkin, S.S. Kositsyna, I.S. Grayvoronsky, F.A. Buryukin // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – V. 1. – N 7. – P. 112 – 121.

235. Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products / edited by Shukla A.K. – New York: John Wiley & Sons Limited, 2017. – P. 77 – 99.

236. Mujica, V. Caging of Molecules by Asphaltenes. A Model for Free Radical Preservation in Crude Oils / V. Mujica, P. Nieto, L. Puerta, S. Acevedo // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14. – N 3. – P. 632 – 639.

237. Wang, T. Radicals and coking behaviors during thermal cracking of two vacuum resids and their SARA fractions / T. Wang, Q. Liu, L. Shi, C. Xiang, Z. Liu, Han W., Zhang L., Nie H., Li M. // Fuel. – 2020. – T. 279. – P. 118374.

238. Guedes, C.L.B. EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils / C.L.B. Guedes,



E.D. Mauro, A.D. Campos, L.F. Mazzochin, G.M. Bragagnolo, F.A. Melo, M.T. Piccinato // *International Journal of Photoenergy*. – 2006. – Т. – 2006. – P. 1 – 6.

239. Mauro, E.D. Multifrequency (X-band to W-band) CW EPR of the organic free radical in petroleum asphaltene / E.D. Mauro, C.L.B. Guedes, O.R. Nascimento // *Applied Magnetic Resonance*. – 2005. – Т. 29. - N 4. – P. 569 – 575.

240. Guedes, C.L.B. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy / C.L.B. Guedes, E.D. Mauro, V. Antunes, A.S. Mangrich // *Marine Chemistry*. – 2003. – Т. 84. – N 1-2. – P. 105 – 112.

241. Chang, H.L. Chapter 9 Electron Spin Resonance Study of Bituminous Substances and Asphaltenes / H.L. Chang, G.K. Wong, J.R. Lin, T.F. Yen // *Developments in Petroleum Science*. – 2000. – Т. 40. – N Part B. – P. 229 – 280.

242. Khristoforov, V.S. Study of crude oil and some of its high molecular compounds using electron paramagnetic resonance (Review) / V.S. Khristoforov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 1971. – Т. 7. – N 8. – P. 629 – 631.

243. Кузора, И.Е. Анализ и пути регулирования содержания металлов и кремния в остаточных продуктах переработки нефти / И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, Д.А. Дубровский, Д.Н. Новичихин, В.Д. Черепанов, И.Ю. Марущенко, А.Ю. Волегова // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2017. – N 4. – С. 18 – 25.

244. Azev, V.S. Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel fuel / V.S. Azev, A.V. Sereda // *Chemistry and Technology of fuels and oils*. – 2009. – Vol. 45. – N 3. – P. 170 – 176.

245. Данилов, А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем / А.М. Данилов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2014. – Т. 585. – N 5. – С. 31 – 34.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022615371

## Расчет состава топлива маловязкого судового

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»)* (RU)

Авторы: *Дьячкова Светлана Георгиевна (RU), Семёнов Иван Александрович (RU), Артемьева Жанна Николаевна (RU)*

Заявка № 2022613224

Дата поступления 14 марта 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 30 марта 2022 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 68e80077914e902a24e0bd24145d5c7  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

(справочное)

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ****производства топлива маловязкого судового по ТУ 38.101567-2014  
с депрессорно-диспергирующие присадкой**

Настоящим подтверждаю, что проведенные исследования и предложенные Артемьевой Жанной Николаевной рецептуры топлива маловязкого судового с вовлечением депрессорно-диспергирующих присадок отечественного и импортного производства для понижения температуры застывания и улучшения его подвижности при пониженных температурах в условиях эксплуатации используются в АО «Ангарской нефтехимической компании».

В результате проведенных исследований были подобраны оптимальные дозировки присадок, позволяющие получить необходимое качество топлива маловязкого судового по низкотемпературным характеристикам и стабильности при холодном хранении.

На основании полученных результатов в АО «АНХК» организовано производство топлива маловязкого судового, соответствующее требованиям ТУ 38.101567-2014 с депрессорно-диспергирующими присадками. Экономический эффект от реализации составил 573 788 тыс. руб.

Главный инженер АО «АНХК»

Главный технолог АО «АНХК»



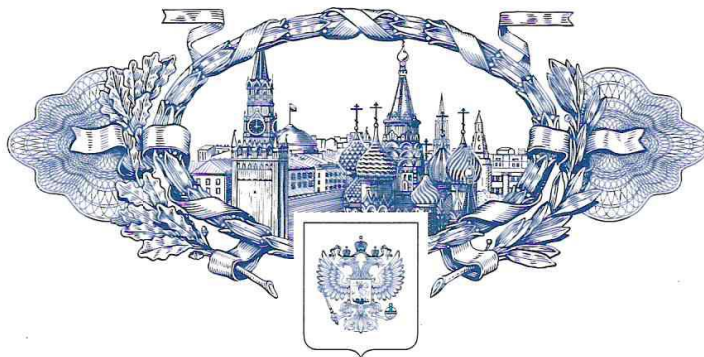
Э.А. Рыбаков

Д.А. Цветков

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2723633

Судовое маловязкое топливо

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Иркутский национальный исследовательский технический университет" (ФГБОУ ВО "ИРНИТУ") (RU)*

Авторы: *Артемьева Жанна Николаевна (RU), Дьячкова Светлана Георгиевна (RU), Кузора Игорь Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2019122126

Приоритет изобретения 15 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 17 июня 2020 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 15 июля 2039 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев


## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2734259

Топливо маловязкое судовое

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Иркутский национальный исследовательский технический университет" (ФГБОУ ВО "ИРНИТУ") (RU)*

Авторы: *Дьячкова Светлана Георгиевна (RU), Кузора Игорь Евгеньевич (RU), Артемьева Жанна Николаевна (RU), Швалев Егор Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2020116744

Приоритет изобретения 22 мая 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 октября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 22 мая 2040 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ислев

