На правах рукописи

Орловская Нина Федоровна

СИСТЕМА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ – ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВЕНКИЙСКИХ НЕФТЕЙ

05.11.13 – Приборы и методы контроля
природной среды, веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант: **Безбородов Юрий Николаевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мурыгин Александр Владимирович**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск, заведующий кафедрой информационно-управляющих систем

Гуляев Павел Юрьевич
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск, заведующий кафедрой физико-химических процессов и материалов

Данилевич Сергей Борисович
доктор технических наук
ФГАОУ ДПО «Академия стандартизации, метрологии и сертификации», г. Новосибирск, профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина» (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), г. Москва

Защита диссертации состоится "9" сентября 2014 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215, e-mail: tvm@tpu.ru.

С диссертационной работой можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: http://portal.tpu.ru/council/916/worklist.

Автореферат разослан " " 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент Васендина Е. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В диссертации представлено обобщение выполненных автором в 1994–2013 годах исследований в области создания методов и средств контроля стабильности углеводородных топлив, синтеза и исследования веществ-антиоксидантов.

Побудительной причиной к написанию данной работы послужило получение первых топлив из новых малоизученных нефтей севера Красноярского края и необходимость перехода нефтеперерабатывающих заводов на выпуск малосернистых дизельных топлив по техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (далее - Техническому регламенту).

Актуальность темы исследования.

Интенсивное развитие северных территорий, требующее увеличения объемов потребления ГСМ, рост стоимости нефтепродуктов и их доставки до потребителя являются причиной высокой экономической эффективности мини-НПЗ в российских условиях. Качество получаемых первичных продуктов на высокотехнологичных установках ничем не отличается от качества продуктов на больших НПЗ. Так как небольшой НПЗ не может содержать всего комплекса нефтеперерабатывающих процессов, применяемых на больших НПЗ, то в качестве сырья желательно использовать малосернистые нефти.

Именно такими являются нефти севера Красноярского края (Юрубчено-Тохомского, Куюмбинского месторождений), поэтому создание технологий, позволяющих получать малосернистое дизельное топливо на мини-НПЗ, а также разработка методов и средств контроля протекающих при этом процессов актуальны.

Малосернистые среднедистиллятные топлива имеют повышенную склонность к окислению при хранении. Ввод цетанповышающей, депрессорной и противоизносной присадок (что необходимо для производства дизельного

топлива Евро, отвечающего требованиям ГОСТ Р 52368-2005), снижает стабильность его эксплуатационных свойств при хранении и требует вовлечения дополнительного количества антиокислительных присадок. Насущным является предпринятый нами поиск новых путей стабилизации малосернистых топлив и новых методов контроля их стабильности.

Степень разработанности темы.

Перегонка юрубченской нефти (Байкитский НПЗ, установка перегонки нефти УПН-40 вблизи скважины Юр-5 Юрубчено-Тохомского месторождения) приводит к быстрой коррозии оборудования. Восточносибирские нефти (в том числе юрубченскую) в смеси с западносибирской пытались вовлечь в переработку в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». В состав смеси по данным В.А. Микишева может входить не более 10% восточносибирских нефтей (высока доля меркаптановой серы в получаемых дистиллятах). Перечисленные явления нуждаются в дополнительном изучении.

Исследованиям методов контроля сероводорода и лёгких меркаптанов при нагреве термически нестойких серосодержащих соединений нефти посвящены работы Р.Д. Оболенцева, Б.В. Айвазова, Е.И. Скрипник, Л.Д. Захарочкина и др. Однако они исследовали высокосернистые нефти, и основной целью было извлечение серосодержащих соединений.

Переход на экологические классы топлива означает появление на рынке малосернистого гидроочищенного топлива. Известно, что серосодержащие соединения являются природными ингибиторами окисления, и снижение их концентрации в процессе гидроочистки приводит к повышенной окисляемости топлив при хранении.

Факт необходимости введения дополнительного количества присадок-антиоксидантов в состав гидроочищенного дизельного топлива отмечали в своих работах Т.Н. Митусова, В.П. Томин.

Образование смол и осадков при окислении гидроочищенных и содержащих сероорганические соединения фракций исследовал Г.Ф. Большаков, но речь шла в основном о реактивных топливах с их особыми условиями применения.

Жидкофазное окисление углеводородов изучается давно, кроме классических работ Н.Н. Семенова, Н.М. Эмануэля, Е.Т. Денисова, И.В. Березина имеются недавние результаты исследований В.Н. Бакунина, О.П. Паренаго, В.В. Харитонова. Они позволили нам по-новому оценить процесс жидкофазного окисления топлив в свете формирования обращенных мицелл (ассоциатов гидропероксидов) и их индуцированного распада.

Существующие методы оценки окислительной стабильности углеводородных топлив включают определение ряда стандартных показателей. Среди них – концентрация первичных и вторичных продуктов окисления (пероксидов и карбоновых кислот), массовой доли смол и осадков, а также измерение интегральных показателей (оптическая плотность, коэффициент рефракции). С учетом новых данных об индуцированном распаде гидропероксидов такой подход малоинформативен и не дает представления о глубине изменений в сложных смесях углеводородов.

Кроме того, известно, что широко используемые линейные зависимости оптической плотности и рефракции от концентрации в углеводородных средах не выполняются из-за ассоциации высокомолекулярных компонентов углеводородных систем.

Все это позволяет нам утверждать важность и актуальность исследований, направленных на разработку комплекса методов аналитического контроля углеводородных топлив, обеспечивающего сохранение их стабильности в условиях длительного хранения и удовлетворение требований Технического регламента.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является разработка новой методологии аналитического контроля стабильности углеводородных топлив на примере углеводородов и малосернистых прямогонных топлив из нефтей севера Красноярского края (рисунки 1, 2).

Рисунок 1 – Развитие методологии контроля стабильности среднедистиллятных топлив – продуктов переработки нефтей севера Красноярского края

Для реализации поставленной цели потребовалось решение следующих научно-технических **задач:**

1. Совместно использовать данные о составе, показателях качества и поведении при атмосферной перегонке малосернистых нефтей севера Красноярского края для более полного описания их технических свойств.

2. Разработать метод контроля количества сероводорода, метил- и этилмеркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефти.

3. Выявить основные закономерности образования низших и высших меркаптанов и смол в топливах, получаемых прямой перегонкой эвенкийских нефтей.

4. Разработать методы контроля окислительной стабильности углеводородных топлив на основе анализа продуктов окисления.

5. Разработать метод ингибирования процесса окисления углеводородных топлив.

6. Предложить перспективные ингибиторы окисления и экспериментально подтвердить их действие в среднедистиллятных топливах.

7. Разработать информационно-измерительный комплекс для контроля выделяющихся сероводорода и легких меркаптанов, оценки состава, свойств нефти и стабильности получаемых дистиллятных топлив.

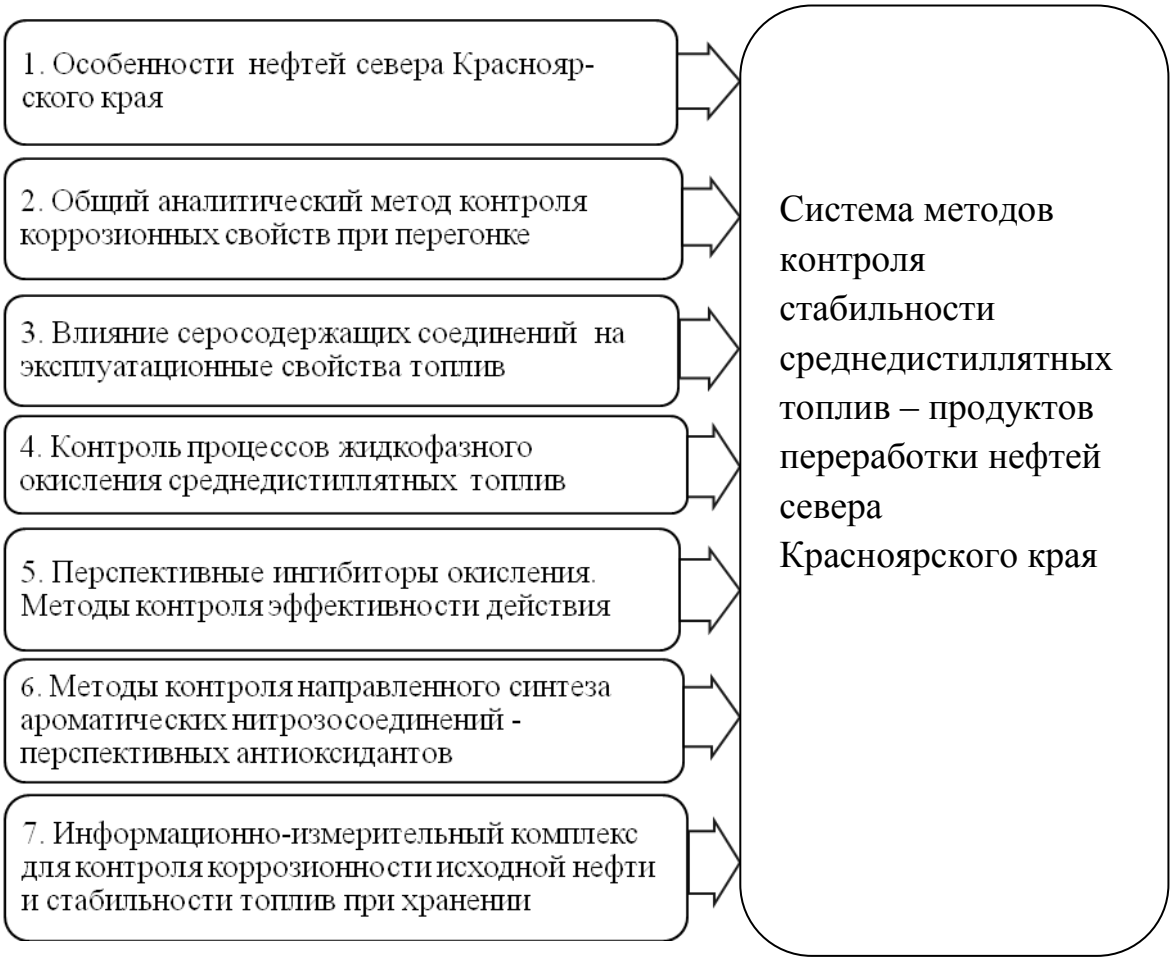


Рисунок 2 – Система методов контроля стабильности среднедистиллятных топлив – продуктов переработки нефтей севера Красноярского края.

Научная новизна:

1. Разработан метод количественной оценки серосодержащих веществ, выделяющихся в процессе атмосферной перегонки нефти, **отличающийся** способом определения сероводорода и легких меркаптанов в стандартизованных условиях и позволяющий количественно оценивать нефти по склонности к образованию коррозионных агентов.

2. На основе разработанного метода предложен информационно-измерительный комплекс, **отличающийся** наличием в его составе установки для определения сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся в условиях атмосферной перегонки нефти.

3. Предложена классификация малосернистых нефтей севера Красноярского края по коррозионной активности на основе количественной оценки образования сероводорода и легких меркаптанов.

4. Предложена гипотеза образования сероводорода и меркаптанов при атмосферной перегонке юрубченской нефти, **отличающаяся** подходом к строению исходных термически нестойких серосодержащих соединений, объясняющая коррозионное воздействие нефти на технологическое оборудование Байкитского НПЗ.

5. Предложен аппаратный метод контроля стабильности и продления сроков хранения углеводородных топлив, **отличающийся** способом оценки глубины окисления, позволяющий выявить вещества-маркеры для оценки степени окисленности топлива и прогнозирования необходимости введения присадки-антиоксиданта с целью обеспечения установленных требований к качеству топлив.

6. Предложены новые ароматические ингибиторы окисления топлив, **отличающиеся** наличием в кольце функциональных групп, прерывающих цепи окисления по разным механизмам, что улучшает их совокупное действие по сравнению с применяемыми в промышленности. Показаны возможности их синтеза, выгодно **отличающегося** тем, что он направленный, одностадийный, из алифатических предшественников (Патенты РФ 2458905, 2163600, 1409624;

А.с. 897768).

7. Разработан метод стабилизации топлив от окислительной деструкции, защищенный патентом РФ 2443668, **отличающийся** путем введения ингибитора в растворе окисленного топлива, содержащего вторичные спирты в составе самоорганизующихся структур типа обращенных мицелл.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные разработанными методами данные о выделяющихся сероводороде, метил- и этилмеркаптанах и поведении термически нестойких серосодержащих соединений нефти Юрубчено-Тохомского месторождения при атмосферной перегонке могут использоваться для оценки их влияния на технологическое оборудование малых НПЗ и качество получаемых дистиллятов.

Предложены перспективные антиоксиданты, позволяющие эффективно ингибировать процесс окисления и продлять сроки хранения среднедистиллятных топлив.

Часть результатов диссертации получена при работе над проектами «Разработка экспресс-анализа потенциального содержания серы в среднедистиллятных фракциях и мазуте, получаемых при атмосферной перегонке нефтей на мини-НПЗ» и «Получение дизельного топлива соответствующего требованиям Евро 4 при атмосферной перегонке эвенкийских нефтей на мини-НПЗ» Программы развития СФУ на 2007–2010 годы (код ГРНТИ 31.21.29) и выполнении хозяйственного договора «Разработка технических и технологических решений по защите установки перегонки нефти МП ЭМР «Байкитэнерго» (п. Байкит) от коррозии».

Результаты исследований внедрены на установке по производству прямогонных топлив и в испытательной лаборатории МП ЭМР «Байкитэнерго», в лаборатории ОАО «Красноярскнефтепродукт» филиал «Северный», в учебный процесс кафедры «Топливообеспечение и горюче-смазочные материалы» Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач применялись методы математической статистики, планирования и моделирования

процессов, теория окисления углеводородов, методы математического моделирования процессов окисления, теория ингибирования процессов окисления, физико-химические методы исследования топлив, хроматографический комплекс с масс-спектральным детектированием Agilent. Для обработки экспериментальных данных использовался пакет прикладных программ MATLAB 6.5.

На защиту выносятся:

1. Концепция совместного использования состава, показателей качества и термической стабильности серосодержащих соединений для прогноза технических свойств нефтей и топлив
2. Метод определения содержания сероводорода и легких меркаптанов, позволяющий количественно оценить нефти по склонности к образованию коррозионных агентов.
3. Новые способы обессеривания прямогонных топлив для технологий малых НПЗ, основанные на составе их серосодержащих соединений.
4. Аппаратный метод контроля окислительной стабильности углеводородных топлив на основе анализа естественных ингибиторов и продуктов окисления.
5. Метод стабилизации топлив от окислительной деструкции. Технические преимущества перспективных средств ингибирования окисления среднедистиллятных топлив.
6. Информационно-измерительный комплекс определения состава и свойств нефти, ее агрессивности при перегонке и стабильности получаемых дистиллятных топлив.

Степень достоверности и апробация результатов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций в диссертационной работе обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, удовлетворительной сходимость

теоретических и экспериментально полученных зависимостей, непротиворечивостью исследованиям других авторов, использованием специального сертифицированного оборудования, позволяющего с высокой точностью осуществлять измерения требуемых параметров.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на:

1. VI International conference IUPAC on organic synthesis (VI Международной конференции ИЮПАК по органическому синтезу, М. , 1986)
2. IV International scientific-practical conference New fuels with additives (IV Международной научно-практической конференции Новые топлива с присадками, СПб, 2006);
3. XII Международной научной конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (Красноярск, 2008);
4. Всероссийской научно-практической конференции "Практика и технологии успешной реализации инновационных проектов" (Иркутск, 2008);
5. VI Всероссийской научно-технической конференции «Политранспортные системы» (Новосибирск, 2009);
6. XII Международном симпозиуме по непараметрическим методам в кибернетике и системному анализу (Красноярск, 2010);
7. XIV Международной научной конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения» (Красноярск, 2010).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в **3**5 печатных работах и трудах международных и всероссийских конференций, симпозиумов, из них – 1 монография, 1 учебное пособие с грифом УМО, 17 статей опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК. По теме диссертации получено 7 патентов РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 284 наименования, и двух

приложений. Основная часть работы изложена на 229 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, определены основные положения, выносимые на защиту, показана новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе «Особенности нефти Юрубчено-Тохомского месторождения» приводятся литературные и полученные автором данные, характеризующие эвенкийские нефти как малосернистые, малосмолистые, парафинистые, относящиеся к нафтено-метановому типу (таблица 1).

Приводятся оригинальные данные, полученные методом газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) по содержанию алканов, нафтенов и сероорганических соединений в юрубченской нефти. Определены индексы нефтей согласно ГОСТ Р 51858-2002.

Оценены термостабильность и взаимные превращения содержащихся в эвенкийских нефтях сероорганических соединений, предложена гипотеза образования сероводорода и легких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти Юрубчено-Тохомского месторождения.

Определены перспективные методы контроля качества нефтей.

Во второй главе «Общий аналитический метод исследования и характеристика коррозионных свойств малосернистых нефтей, проявляющихся при атмосферной перегонке», на основе литературных данных показано, что существующая система методов контроля качества нефти, имеющая целью предсказание свойств получаемых из этих нефтей топлив, несовершенна.

При составлении производственно-проектных характеристик нефтей России обычно строятся кривые разгонки, но не приводятся данные термической

стабильности содержащихся в них сероорганических соединений, имеющие немаловажное значение.

Таблица 1 – Показатели качества исследуемых нефтей

Показатель качества	Куюм-бинская 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Юрубчен-ская 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Ванкор-ская 1.3.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Западно–Сибирская 2.1.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Нормативный документ
Плотность при 20 ^{0}С, кг/м^3	795	819,1	880	836,1	ГОСТ 3900-85
Вязкость кинематическая при 20 ^{0}С, мм^2/с	5,78	8,47	9,51	5,96	ГОСТ 33-2000
Содержание воды, %	-	-	–	0,05	ГОСТ 2477-65
Массовая доля серы, %	0,07	0,20	0,13	0,69	ГОСТ 1437 – 75
Содержание механических примесей, %	0,0050	0,0090	0,0050	0,0034	ГОСТ 6370-83
Содержание хлористых солей, мг/дм^3	88	7,1	3,4	7,5	ГОСТ 21534-76 Метод А
Содержание асфальтенов, %	-	0,110	0,118	–	ГОСТ 11851-85
Температура начала кипения, ^{0}С	42,5	45	50	47	ГОСТ 2177-99 Метод Б
Выход фракций %, до температуры: 100 ^{0}С 200 ^{0}С 300 ^{0}С	 10 33 56	 4,5 28,5 48,5	 4 25 40	 4,7 27 45	ГОСТ 2177-99 Метод Б

Связать количество образующихся при перегонке нефти сероводорода и меркаптанов с общим содержанием в нефти серы не представляется возможным, так как сероорганические соединения обладают разным порогом термостабильности.

Количество сероводорода и легких меркаптанов, выделяющихся при нагреве нефти до 350 °С, стало основой для создания автором

системы методов контроля и прогнозирования характеристик термостабильности нефтей и стабильности углеводородных топлив, получаемых из них.

Представлен разработанный для полевых условий метод исследования малосернистых нефтей (рисунок 3), позволяющий по выделению сероводорода и лёгких меркаптанов оценить их коррозионную активность в условиях атмосферной перегонки. Метод защищен Патентом РФ № 2426985.

Определение содержания сероводорода и легких меркаптанов в поглотительных растворах проводится методом йодометрического титрования.

Границы определения количества сероводорода в пересчете на один кг нефти составляют 0,2 – 500 мг, легких меркаптанов составляют 0,4 – 975 мг. Подготовлен комплект документов для аттестации методики «Нефть. Метод определения массовых долей сероводорода и легких меркаптанов при атмосферной перегонке» в ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Красноярском крае» (Красноярский ЦСМ).

Представлены результаты определения сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке изучаемых нефтей (таблица 2).

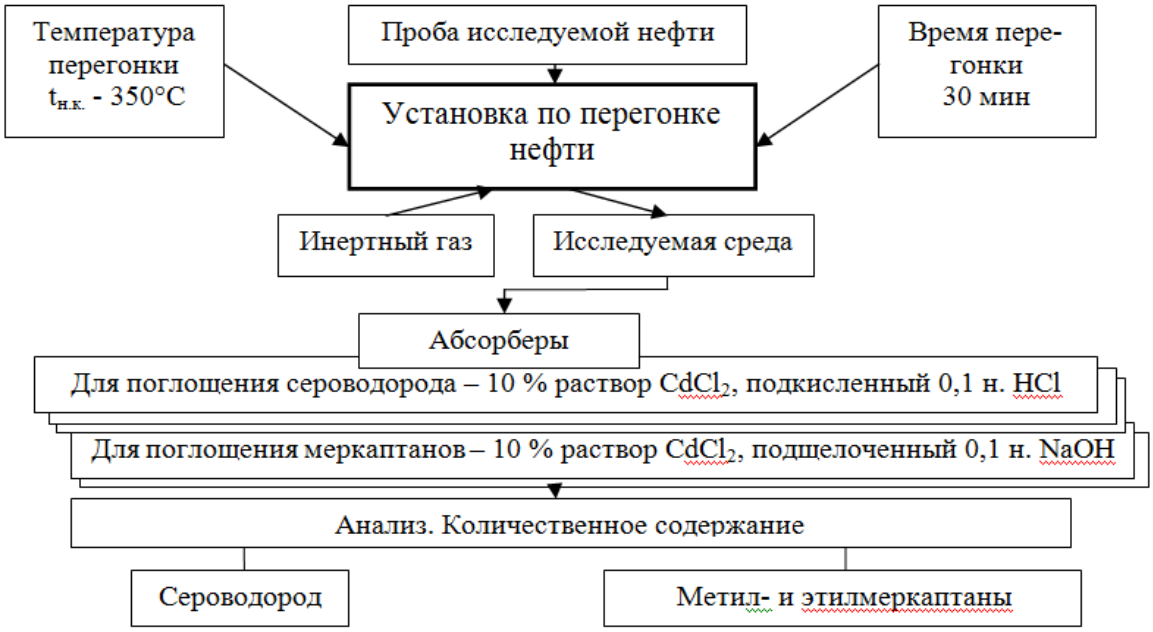


Рисунок 3 – Структурная схема метода определения выхода сероводорода и легких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти

Таблица 2 – Выход сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при перегонке исследуемых нефтей

Наименование нефти	Выход сероводорода, мг/кг	Выход лёгких меркаптанов, мг/кг
Юрубченская нефть	129	44
Куюмбинская нефть	43	18
Ванкорская нефть	29	16
Западносибирская нефть	56	13

Согласно нашим данным юрубченская нефть выделяет в 2-4 раза больше сероводорода и меркаптанов, чем другие нефти при достаточно низком общем содержании серы. Ванкорская нефть выделяет наименьшее количество сероводорода.

Результаты исследования позволяют дать рекомендации по технологии переработки нефтей севера Красноярского края, обеспечению сохранности от коррозии технологического оборудования установок перегонки нефти и предложить новые методы оценки качества полученных дистиллятов (с. 27–30 автореферата).

Глава третья «Особенности топлив, полученных переработкой эвенкийских нефтей» посвящена оценке влияния серосодержащих соединений на эксплуатационные свойства топлив. В главе приведены наши данные по содержанию сероорганических соединений и сероводорода в дистиллятах, полученных из юрубченской нефти на Байкитском НПЗ (таблица 3).

По содержанию растворенных сероводорода и лёгких меркаптанов юрубченская нефть является малосернистой. Полученные фракции содержат в разы больше лёгких меркаптанов и сероводорода, чем исходная нефть. Это объясняет сильную коррозию технологического оборудования, в особенности на бензиновой линии Байкитского НПЗ.

Кроме того, дизельная фракции содержит элементарную серу, по данным ГХ/МС – замещенные тиофены, октадецилмеркаптан (1,66 % от определенных соединений). Октадецилмеркаптан в заметных количествах был обнаружен также в сернокислотном экстракте дизельной фракции.

Таблица 3 – Содержание сероводорода и лёгких меркаптанов в нефти Юрубчено-Тохомского месторождения и дистиллятах, полученных на Байкитском нефтеперерабатывающем заводе

Наименование пробы	Сероводород, мг/кг	Лёгкие меркаптаны сумма, мг/кг	Метилмеркаптан, мг/кг	Этилмеркаптан, мг/кг
Юрубченская нефть	Не обнаружено	0,136	Не обнаружено	0,136
Бензиновая фракция юрубченской нефти	0,111	20,534	2,056	18,477
Дизельная фракция юрубченской нефти	Не обнаружено	0,404	0,237	0,167

Меркаптановая сера дизельной фракции юрубченской нефти, определенная по ГОСТ Р 52030-2003 (потенциометрический метод) составила 0,035 % при требовании ГОСТ 305-82 не более 0,01%.

В нефти Юрубчено-Тохомского месторождения и в ее дизельной фракции методом ГХ/МС обнаружены тиофены: 2-(2-метилпропил) тиофен, 2-метил-5-пропилтиофен, 2,3-диметил-5-пропилтиофен, 2-пентилтиофен.

В главе также представлены результаты эксперимента по сорбции серосодержащих соединений из среднедистиллятных топлив, полученных из исследованных нефтей.

Применительно к исследованию технологических вопросов мы выдвинули ряд исходных предпосылок.

Адсорбция происходит из неполярных углеводородных сред, которые представляют собой трудно разделяемую смесь близких по свойствам соединений. Концентрация адсорбата мала; адсорбция соединений серы из углеводородной среды мономолекулярная (однослойная) и растет линейно с увеличением концентрации адсорбата при T = const.

Адсорбат (серосодержащие соединения) состоит из ряда отличающихся по структуре и свойствам классов соединений – от тиолов с разным числом углеродных атомов и алкильных эфиров сернистой кислоты (практически являющихся ПАВ) до элементарной серы, растворенной в углеводородной среде.

Необходимо учитывать особенности поверхности твердых веществ, в частности их химическую природу, свойства активных центров поверхности и конкурентоспособность компонентов раствора за эти центры.

Даже в условиях адсорбции с перемешиванием на мелкопористых адсорбентах адсорбционное равновесие устанавливается медленно.

В качестве метода математического планирования эксперимента выбран многоуровневый факторный план D_9 3^4//9.

Принятый многоуровневый факторный план по определению эффективности удаления серосодержащих соединений из прямогонных топлив позволил нам выбрать наиболее эффективный сорбент и соответствующие технологические параметры процесса.

Уменьшение содержания серы в дизельном топливе западносибирской трубной нефти происходит при увеличении времени выдержки и количества активных центров на поверхности сорбента. Наилучшие результаты получены для мелкодисперсного силикагеля (Silicagel L 5/40 для хроматографии CHEMAPOL).

Для дизельного топлива ванкорской нефти удалось снизить содержание серы с исходных 214,7 мг/кг до 98,1 мг/кг, т.е. на 54,3 %, путем окислительного обессеривания с последующей адсорбцией на активированном угле.

В четвертой главе «Разработка метода контроля окислительной стабильности углеводородных топлив» приведены результаты исследования жидкофазного окисления гексадекана (модели среднедистиллятных топлив) кислородом воздуха, которые легли в основу разработанного нами метода оценки окислительной стабильности среднедистиллятных топлив.

При определении состава продуктов жидкофазного окисления гексадекана использовались возможности методов спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, а также газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Подробно исследовался процесс окисления гексадекана с расходом воздуха 6 л/ч при температуре 170 ^{o}C. Это позволило сравнить результаты исследований с работами других авторов.

ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C исследования окисленного гексадекана.

В исследованиях методом ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C применяли спектрометр Bruker Avance III. На всех спектрах ЯМР хорошо различимы пики, соответствующие исходному гексадекану. Интегральные интенсивности пиков от продуктов окисления составляют не более 2 % от интенсивности пиков гексадекана. Однако диапазон химических сдвигов ^{13}C позволяет хорошо разделить пики от различных компонентов смеси.

На спектрах ^{1}H широкое основание пиков гексадекана затрудняет точное определение интегральных интенсивностей малых количеств продуктов окисления. Кроме того, диапазон химических сдвигов протонных спектров не позволяет выделить отдельные концевые метильные группы и метиленовые группы цепей. Хорошо различимы группы пиков протонов кислородсодержащих соединений в α- и β-положениях (для вторичных спиртов) к кислородной функции, а также единственный синглет в области сдвигов карбоксильных и альдегидных групп (рисунок 4).

При анализе спектров использовали характерные для кислородсодержащих соединений диапазоны химических сдвигов. Для количественного определения кислородсодержащих групп использовались данные ЯМР ^{13}C (рисунок 5). Соответствие одной группе для пиков ^{13}C и ^{1}H, а также кратность присоединения выявляли по спектру прямых корреляций химических сдвигов с редактированием (рисунок 6).

Особенностью определения содержания веществ по спектру ЯМР является невозможность **в данных условиях** найти абсолютные концентрации компонентов. Предварительно мы определяли интегральные интенсивности внутри типичных диапазонов химических сдвигов кислородсодержащих групп и пиков, соответствующих гексадекану. На спектрах ЯМР ^{1}H интенсивности определяли относительно метильных групп гексадекана (3000 отн. ед.). На спектрах ЯМР ^{13}C интенсивности определяли также относительно метильных групп гексадекана (1000 отн. ед.). Полученные значения приведены в таблицах 4, 5.

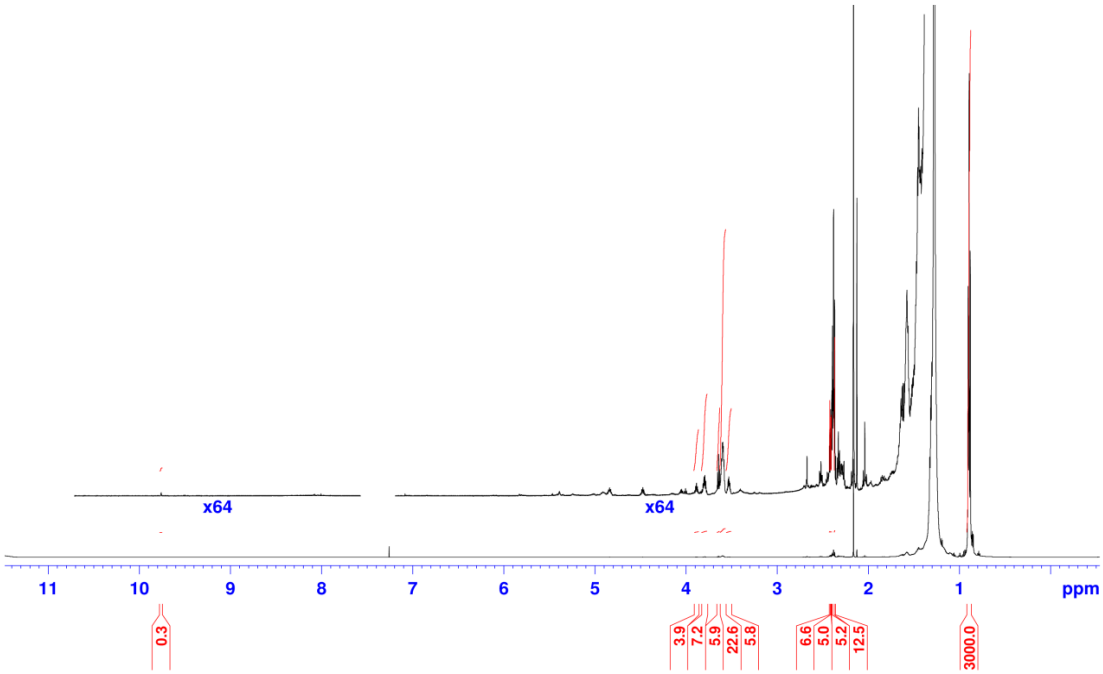


Рисунок 4 – Спектр ЯМР ^{1}H образца после 300 мин окисления

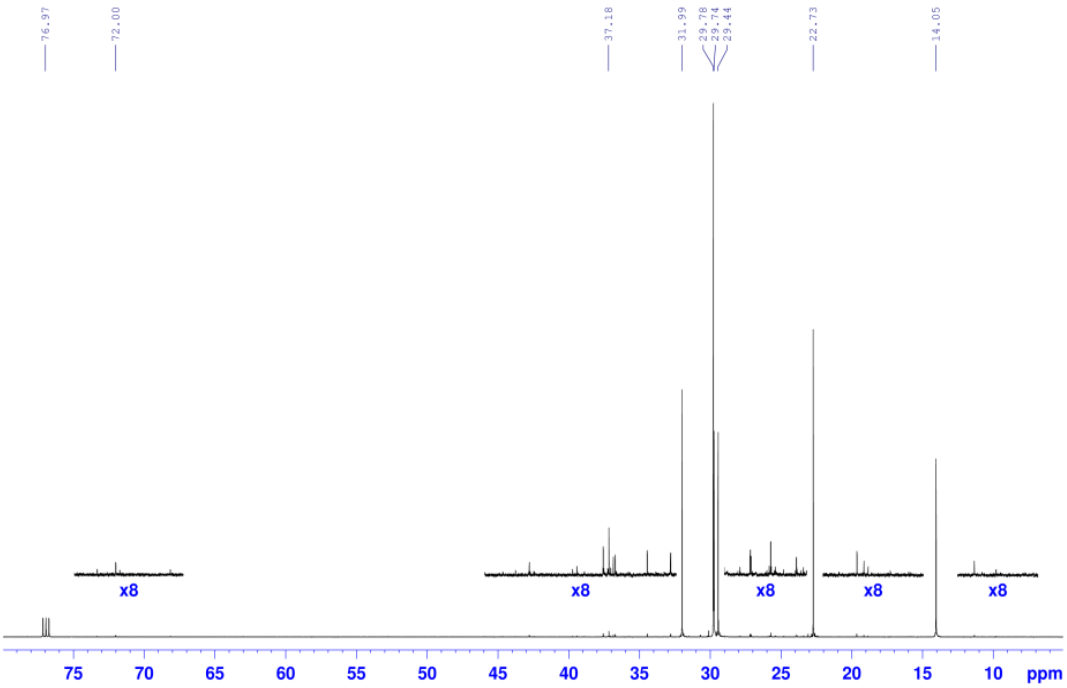


Рисунок 5 – Спектр ЯМР ^{13}C образца после 300 мин окисления

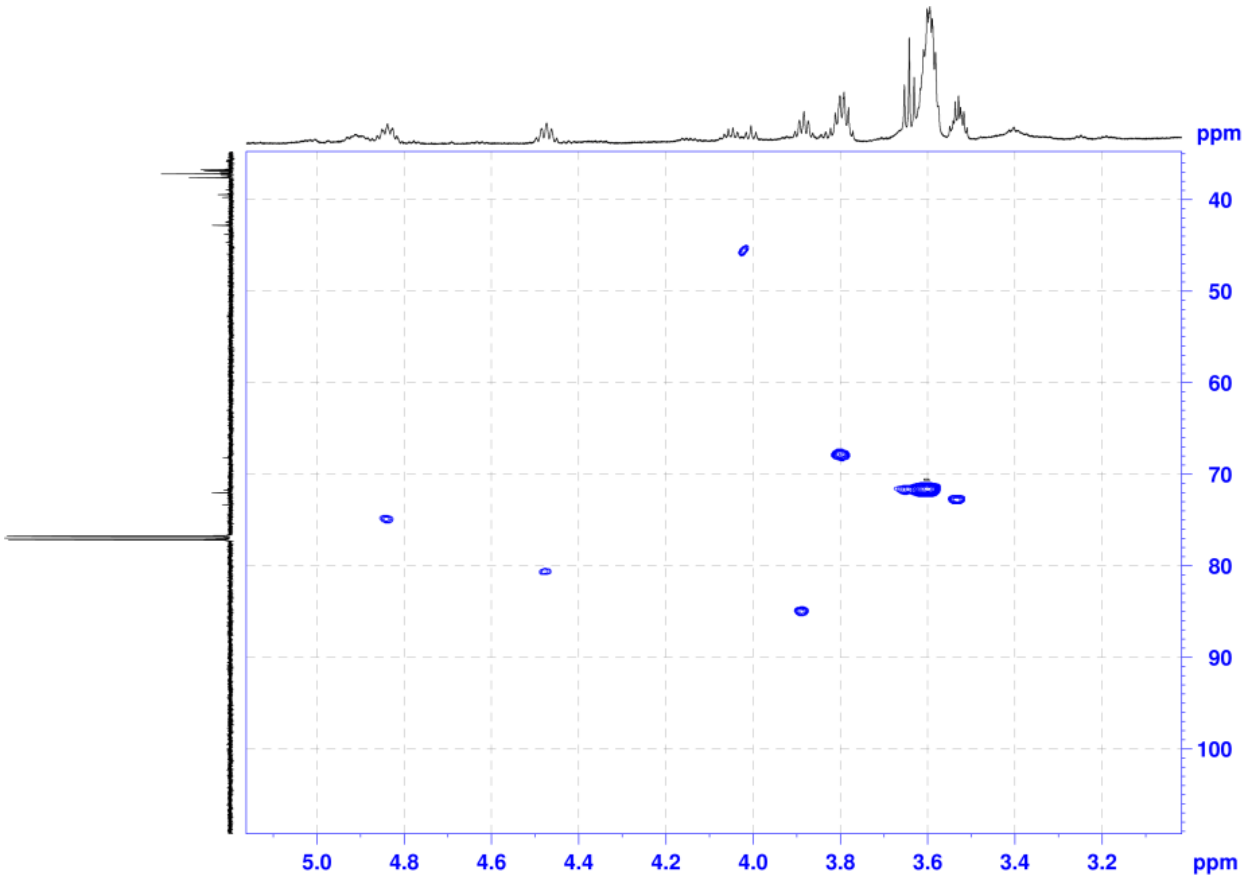


Рисунок 6 – Спектр корреляций $^{13}C–^{1}H$ в области α-CH групп

Поскольку в значение интенсивности метильных групп вносят вклад также неотнесенные продукты окисления, относительное содержание компонентов определяли по данным ЯМР ^{13}C, а к найденному мольному количеству соответствующих групп приравнивали интенсивности соответствующих групп на протонных спектрах.

По ASTM D5292-99(2009) для импульсных Фурье-спектрометров пороговая чувствительность составляет 0,1 мольных % атомов ароматического водорода и 0,5 мольных % атомов ароматического углерода. По ASTM D7171-05 (Standard Method for Hydrogen Content in Fuels) прибор калибруют по веществам с известным содержанием водорода, коэффициент корреляции 1, стандартное отклонение 0,03. Однако подобные тесты характеризуют скорее чувствительность самого прибора.

Таблица 4 – Данные интегральных интенсивностей и характерных химических сдвигов ЯМР ^{13}C и ^{1}H отнесенных соединений**

$\delta^{13}C/\delta^{1}H$, м.д.	**t, мин**	**I(^{13}C)**	**I(^{1}H)**
Кетоны (α-CH_2)			
42,8/2,38	300 180 60	9,36 5,30 0,96	45,4 23,7 5,64
43,8/2,39	300 180 60	2,47 1,72 1,10	18,28 10,26 2,34
44,7/2,41	300 180 60	1,39 1,05 –	10,8 5,78 1,2
Спирты (α-CH)			
68,0/3,80	300 180 60	3,84 2,84 –	6,76 4,52 2,58
71,9/3,64	300 180 60	3,02 2,24 –	5,68 3,77 1,86
73,0/3,52	300 180 60	3,51 2,12 0,79	5,44 3,59 2,27
72,0/3,60	300 180 60	13,04 8,09 2,56	22,12 14,63 5,68
Третичные соединения			
37,2/–	300 180 60	21,07 23,07 24,53	– – –
Альдегиды			
–/9,76	300 180 60	– – –	0,30 0,09 0,03

**– Отсутствие некоторых данных в спектрах связано с малым содержанием (ЯМР ^{13}C) или недостаточным разрешением (ЯМР ^{1}H).

Таблица 5 – Динамика накопления кислородсодержащих продуктов при окислении *н*-гексадекана с расходом воздуха 6 л/ч (данные ЯМР)*

Длительность окисления, мин	60	180	300
Кетоны, мол. %	1,6	5,2	7,4
Спирты (в т.ч. 2-ол), мол. %	6,4 (4,9)	19,5 (13,5)	26,3 (17,9)
Третичные соединения, мол. %	3,2	2,5	2,0
Гексадекан, мол. %	90,1	72,9	64,3

По условиям эксперимента нас интересовал состав продуктов окисления гексадекана в том числе и в начальный (до 60 мин.) период процесса окисления, когда их интегральные интенсивности были гораздо менее 2% от интегральной интенсивности гексадекана, и точное определение их на спектрах ^{1}H было затруднено. Такие данные мы получили с помощью газовой хроматографии.

ГХ/МС определение кислородсодержащих соединений в окисленном гексадекане. С помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) на хроматографе Agilent 7890A получены сведения о составе продуктов окисления. Полученные результаты (таблицы 6–8, рисунок 7)

Таблица 6 – Результаты обработки масс-спектров пробы гексадекана после 60 мин окисления*****

Количество атомов углерода	Вещество	% мас.	М, а.е.м.	*m*, г	ν, г-моль	Мол. %	МУА
16	1-Гексадеканол	3,56	242	2,62	0,0108	3,059	0,173
12	6-Додеканон	0,50	184	0,37	0,0020	0,565	0,024
13	4-Додеканол-11-метил	0,52	198	0,38	0,0019	0,546	0,025

*– Для идентифицированных соединений.

Таблица 7 – Результаты обработки масс-спектров пробы гексадекана после 180 мин окисления*

Количество атомов углерода	Вещество	% мас.	М, а.е.м.	*m*, г	ν, г-моль	Мол. %	МУА
16	1-Гексадеканол	7,42	242	4,51	0,0186	5,266	0,298
12	6-Додеканон	1,36	184	0,83	0,0045	1,270	0,054
13	4-Додеканол-11-метил	0,75	198	0,46	0,0023	0,651	0,030
13	5-Тридеканон	0,45	198	0,27	0,0014	0,390	0,018
16	2-Гексадеканон	0,58	240	0,35	0,0015	0,415	0,024

*– Для идентифицированных соединений.

Таблица 8 – Результаты обработки масс-спектров пробы гексадекана после 300 мин окисления*

Количество атомов углерода	Вещество	% мас.	М, а.е.м.	*m*, г	ν, г-моль	Мол. %	МУА
16	1-Гексадеканол	10,27	242	5,69	0,0235	6,642	0,376
12	6-Додеканон	3,07	184	1,70	0,0092	2,611	0,111
13	4-Додеканол-11-метил	1,78	198	0,99	0,0050	1,407	0,065
17	15-Гептадеценаль	4,65	252	2,58	0,0102	2,888	0,174

*– Для идентифицированных соединений

подвергнуты дальнейшей обработке, идентифицированные вещества распределены по классам кислородсодержащих соединений и количеству углеродных атомов (α), для каждого идентифицированного соединения рассчитаны количество молей вещества (ν), моли углеродных атомов вещества (МУА).

$$МУА = \nu \times \alpha$$

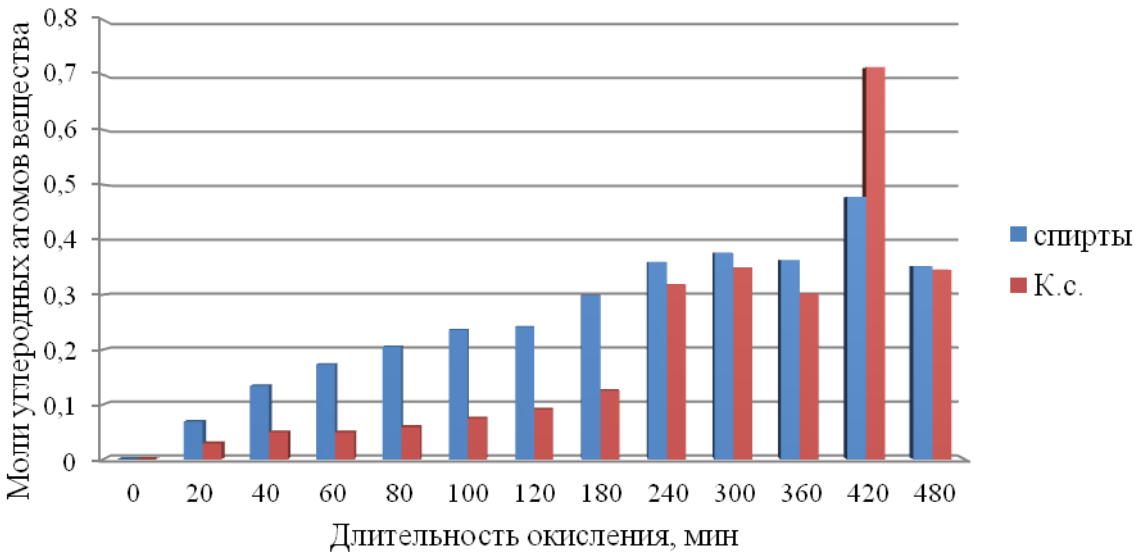


Рисунок 7 – Динамика накопления продуктов жидкофазного окисления гексадекана кислородом воздуха (6 л/ч, 170 ^{o}C). Данные ГХ/МС

Для указанных выше условий протекания реакции по данным ГХ/МС наблюдалось образование 1-гексадеканола и кетонов С12–С16, реализовался коротко-цепной механизм окисления. Результаты по сравнению с данными ЯМР несколько занижены. Чтобы учесть неидентифицированные соединения, мы вели расчет в молях углеродных атомов, составили материальный баланс процесса, построили математическую модель изменения концентраций гексадекана, спиртов и карбонильных соединений.

Построение математической модели изменения концентраций гексадекана, спиртов и карбонильных соединений в реакции жидкофазного окисления гексадекана. При построении модели изменения концентраций гексадекана, спиртов и карбонильных соединений в реакции жидкофазного окисления гексадекана по данным, полученным методом ГХ/МС, учитывалась связь между продуктами реакции и их взаимное влияние. Функции зависимости концентраций гексадекана, спиртов и карбонильных

соединений от времени обозначим *x(t), y(t),z(t)*, а выборочные данные по гексадекану, спиртам и карбонильным соединениям – $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, $\tilde{z}$.

Учитывая взаимное влияние всех участников реакции, решение системы дифференциальных уравнений следует рассмотреть совместно. Пусть $\hat{x} = (x \quad y \quad z)^T$ – вектор состояний линейной системы (концентраций участников реакции, меняющихся во времени):

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \tilde{A} \cdot \hat{x} + \tilde{B},\ \hat{x}(0) = (\tilde{x}_0 \quad \tilde{y}_0 \quad \tilde{z}_0)^T \tag{1}$$

Критерий качества в задаче идентификации параметров системы линейных дифференциальных уравнений примет вид:

$$I(A,B) = \left. \frac{\sum_{i=1}^{N_x} \left| \tilde{x}_i - x(t_i^x) \right|}{m_x} + \frac{\sum_{i=1}^{N_y} \left| \tilde{y}_i - y(t_i^y) \right|}{m_y} + \frac{\sum_{i=1}^{N_z} \left| \tilde{z}_i - z(t_i^z) \right|}{m_z} \right|_{\tilde{A}=A, \tilde{B}=B} \to \min_{A \in R^k \times R^k,\ B \in R^k}, \tag{2}$$

где $(\tilde{x}, t^x), (\tilde{y}, t^y), (\tilde{z}, t^z)$ – выборка измерений концентраций гексадекана, спиртов и карбонильных соединений, соответственно; m_x, m_y, m_z – весовые коэффициенты. Наличие весовых коэффициентов в критерии (2) необходимо для того, чтобы учитывать особенность каждого уравнения. Чем больше диаметр множества выборочных значений, тем больший вклад вносит ошибка по данному выходу в аддитивный критерий. Поэтому, $m_x = \sup(|a-b| : a,b \in \tilde{x} \bigcup \tilde{x}_0)$. Аналогично вес определяется для спиртов и карбонильных соединений.

Для решения задачи минимизации целевой функции (2) использовался модифицированный алгоритм эволюционных стратегий. Решения дифференциального уравнения с оптимальными коэффициентами представлены на рисунках 8, 9 и 10 для гексадекана, спиртов и карбонильных соединений, соответственно.

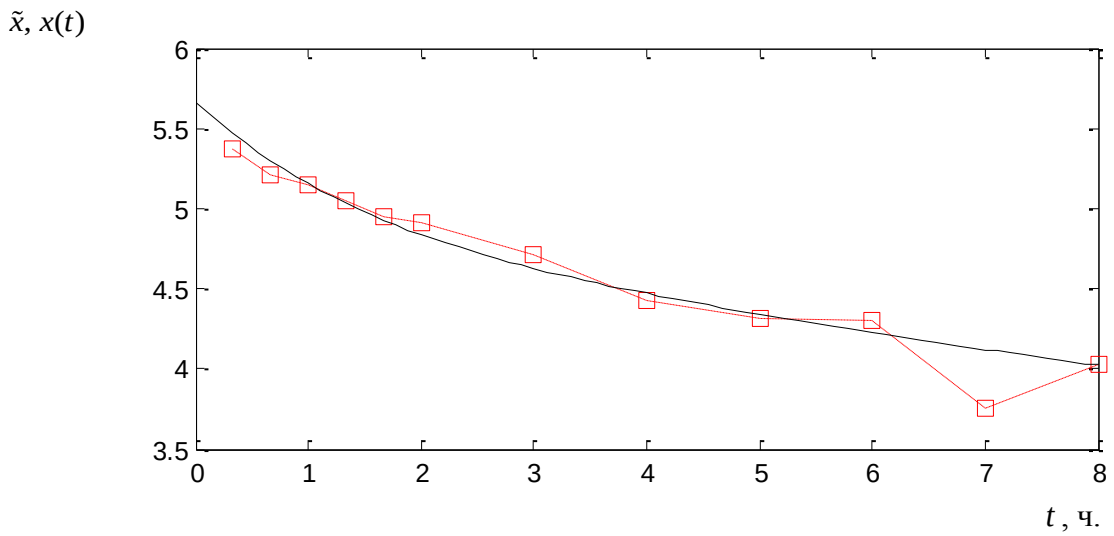


Рисунок 8 – Выборка и динамическая модель концентраций гексадекана

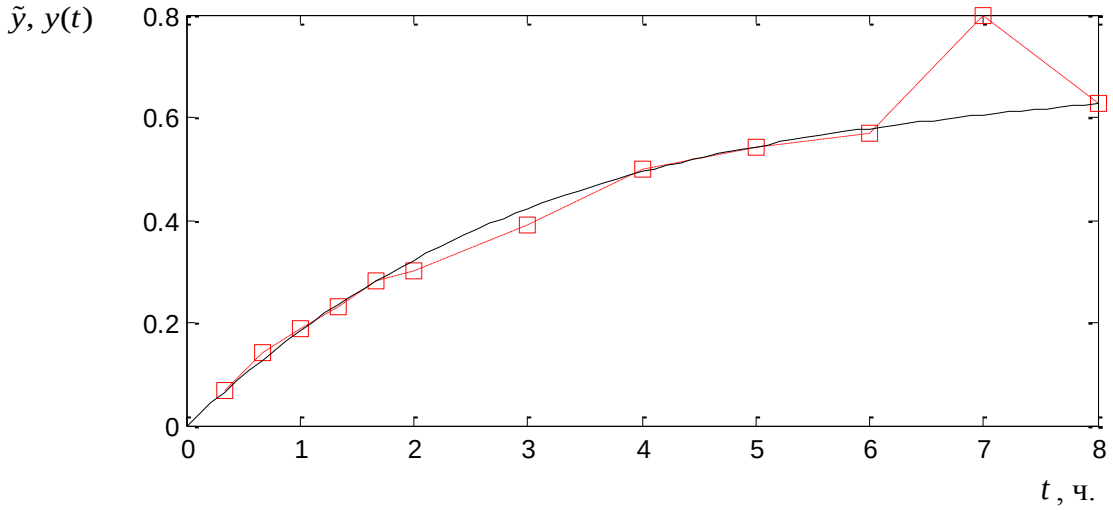


Рисунок 9 – Выборка и динамическая модель концентраций спиртов

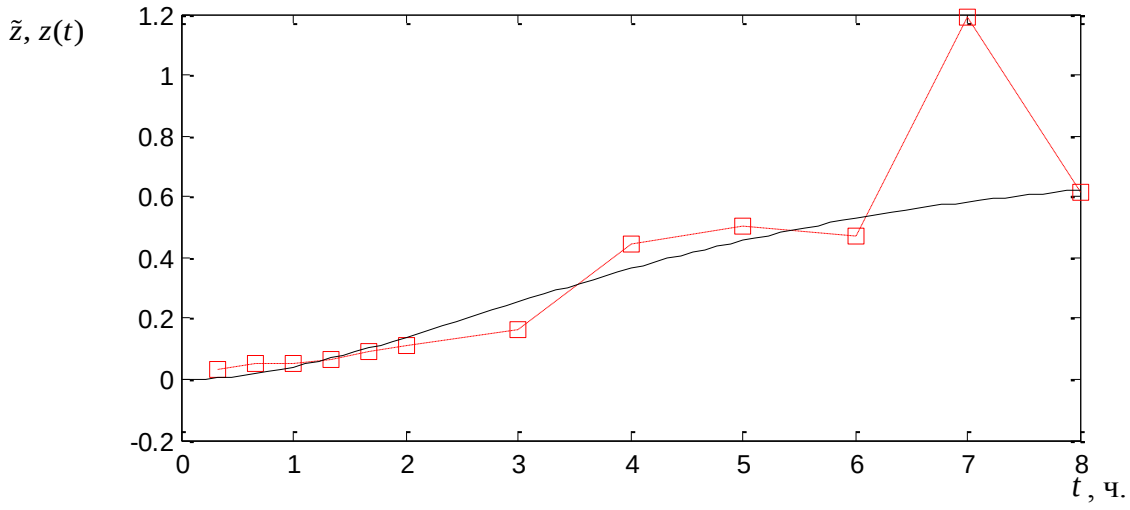


Рисунок 10 – Выборка и динамическая модель концентраций карбонильных соединений

Мы сравнили возможности методов газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C при определении состава продуктов жидкофазного окисления гексадекана. Данные ГХ/МС дают ценную информацию о протекании окисления в начальные моменты, когда концентрация кислородсодержащих соединений еще мала.

Следует отметить, что данные ЯМР-спектроскопии могут быть полезны даже при низких концентрациях кислородсодержащих соединений в оксидате, когда их молекулярные массы близки (коротко-цепной механизм окисления). Индивидуальные соединения не идентифицированы, однако удалось выявить первичные и вторичные спирты, соединения с третичным атомом углерода.

Данные интегральных интенсивностей и характерных химических сдвигов ЯМР ^{13}C и ^{1}H отнесенных соединений, полученные при исследовании оксидатов гексадекана, дополняют и уточняют информацию, полученную с помощью масс-спектров.

Соотношение содержания спиртов и карбонильных соединений (табл.9) в окисленном гексадекане максимально после 60 мин окисления. Это совпадает по времени с ростом убыли гексадекана. Уменьшение доли спиртов по отношению к доле карбонильных соединений свидетельствует о наступлении новой фазы в процессе окисления гексадекана.

Таблица 9 – Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений в гексадекане, окисленном с расходом воздуха 6 л/ч (данные ГХ/МС)

Время окисления, мин	20	40	60	80	100	120	180
Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений	2,345	2,722	3,526	3,481	3,175	2,657	2,380

По данным Н.Я. Чертковой продукты автоокисления реактивных топлив содержат спирты, которые выполняют роль ингибиторов.

По нашим данным добавление предварительно полученных оксидатов к топливу замедляет скорость окисления.

После расходования при окислении топлива естественных антиоксидантов, при достижении максимума соотношения спиртов и карбонильных соединений, по нашему мнению, целесообразно введение в топливо присадок-антиоксидантов, поскольку спирты в реакционной массе уже не справляются с ингибированием окисления.

Таким образом, в данной главе автором предложен метод контроля веществ-маркеров в продуктах окисления углеводородных топлив. Разработанный метод контроля позволяет оценить степень окисленности и прогнозировать необходимость введения присадки-антиоксиданта.

Изложенные закономерности важны для выяснения факторов, влияющих на глубину окисления топлив.

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию перспективных средств ингибирования процесса окисления и методам контроля эффективности их действия в топливах. Известно, что нитрозосоединения и алкиламины прерывают цепи окисления по разным механизмам. Проведенными исследованиями установлено, что нитрозогруппа в составе молекулы антиоксиданта вносит свой вклад в ингибирование процесса окисления.

Использование нитрозо- и диалкиламиногрупп в составе одного вещества позволяет эффективнее стабилизировать топлива.

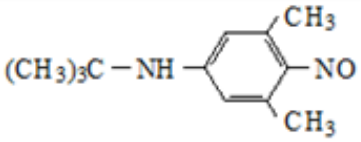
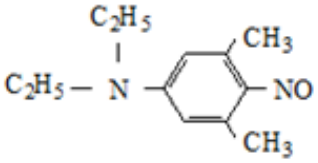
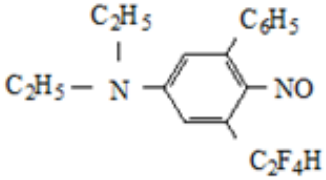
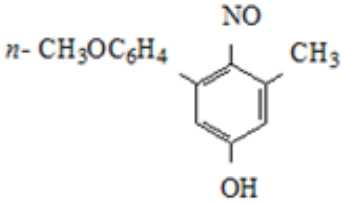
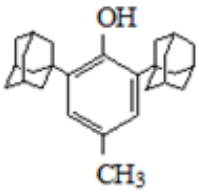
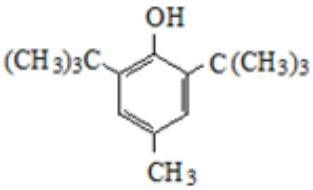
Полученные результаты легли в основу метода стабилизации углеводородных топлив от окислительной деструкции при длительном хранении и применении. Метод защищен патентом РФ № 2443668.

Сущность метода заключается во введении в топливо в качестве антиокислительной присадки раствора N,N-диэтил-3-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-5-фенил-4-нитрозоанилина и смеси предельных одноатомных первичных и вторичных спиртов, полученных при окислении гексадекана. Такой способ обеспечивает повышение растворимости нитрозоанилина в топливе и замедление процесса окисления топлива не только за счёт ингибирующего

действия нитрозоанилина, но и за счет ингибирующего действия смеси спиртов.

В качестве антиоксидантов предложен ряд нитрозосоединений и пространственно затрудненных фенолов (таблица 10).

Таблица 10 – Химическая структура соединений, предложенных в качестве присадок

Соединение №	Структурная формула	Название, брутто-формула, молекулярная масса М, температура плавления Т. пл. °С
I		N-*трет*–бутил-3,5-диметил-4-нитрозоанилин $C_{12}H_{18}N_2O$ М = 206 Т.пл. = 153 °С
II		N,N-диэтил-3,5-диметил-4-нитрозоанилин $C_{12}H_{18}N_2O$ М = 206 Т.пл. = 97 °С
III		N,N-диэтил-3-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-5-фенил-4-нитрозоанилин $C_{18}H_{18}F_4N_2O$ М = 354 Т. пл. = 110-112 °С
IV		3-метил-5-*п*-метоксифенил-4-нитрозофенол $C_{14}H_{13}NO_3$ М = 243 Т. пл. = 172 °С
V		2,6-диадамантил-4-метилфенол $C_{27}H_{36}O$ М = 376 Т. пл. = 211 °С
VI		2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенол (ионол) $C_{15}H_{24}O$ М = 220 Т. пл. = 69 °С

Их действие испытано в среднедистиллятных топливах, оценена эффективность ингибирования окисления.

Исследования окислительной стабильности среднедистиллятных топлив, содержащих антиоксиданты различного строения проводили методом оценки оптической плотности (D) и физико-химических показателей качества топлив: массы осадка (Ос.), содержания фактических смол (Факт. См.), вязкости (Вязк.), рисунок 11. Методика исследования заключалась в окислении топлив кислородом воздуха в реакторе барботажного типа в присутствии меди при температурах окисления дизельного топлива 150°С, реактивного топлива ТС-1 120°С.

Измерения величин оптической плотности D раствора, % (масс.) осадка, фактических смол в растворе после окисления показали, что в ряде случаев испытанные соединения позволяют существенно повысить окислительную стабильность дизельного топлива. Анализ результатов испытаний позволил расположить соединения в порядке уменьшения их антиокислительной активности в дизельном топливе: 3-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-5-фенил-N,N-диэтил-4-нитрозоанилин (III) > 3,5-диметил-N,N-диэтил-4-нитрозоанилин (II) > 3,5-диметил-N-*трет*-бутил-4- нитрозоанилин (I) > 2,6-диадамантил-4-метилфенол (V) = 2,6-ди- *трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) > 3-метил-5-*п*-метоксифенил-4-нитрозофенол (IV). Результаты испытаний для наглядности представлены в виде гистограммы (рисунок 11).

Наибольшей антиокислительной активностью обладают N,N-диэтил-3-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-5-фенил-4-нитрозоанилин (II) и N,N-диэтил-3,5-диметил-4-нитрозоанилин (III) – третичные алкилариламины, содержащие в *пара*-положении к диэтиламиногруппе нитрозогруппу.

В группе фенолов (соединения IV, V, VI) лучшие результаты получены с 2,6-диадамантил-4-метилфенолом (V) и ионолом (VI).

Показано, что введение в состав нитрозоанилина тетрафторэтильного радикала приводит не только к уменьшению количества выпавшего после термоокисления осадка по сравнению с топливом, подвергнутым окислению

без присадки, но и к уменьшению размера частиц осадка и изменению его структуры.

По результатам испытаний мы расположили соединения в порядке уменьшения их антиокислительной активности в реактивном топливе: 3-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-5-фенил-N,N-диэтил-4-нитрозоанилин (III) > 3,5-диметил-N-*трет*-бутил-4-нитрозоанилин (I) > 3,5-диметил-N,N-диэтил-4-нитрозоанилин (II) > 3-метил-5-*п*-метоксифенил-4-нитрозофенол (IV) > 2,6-диадамантил-4-метилфенол (V) = 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол). Наибольший антиокислительный эффект отмечен в присутствии нитрозоанилинов (I – III) (таблица 11).

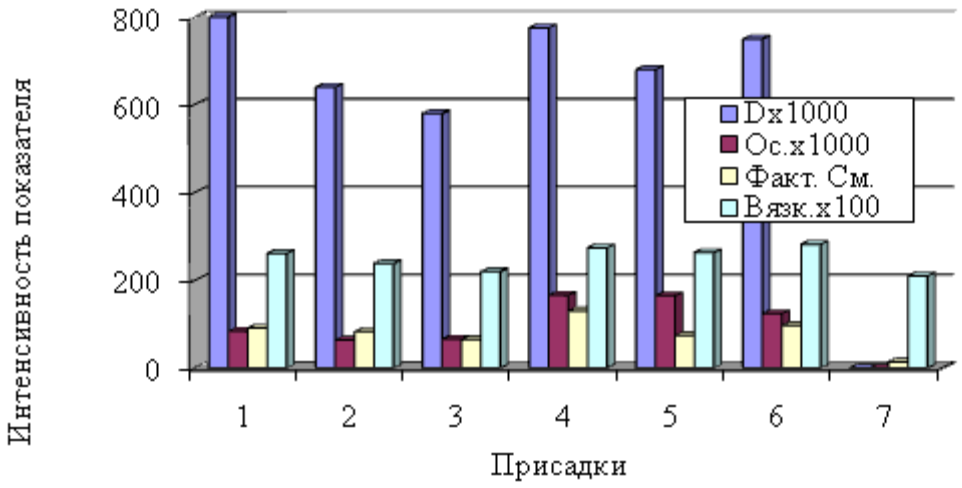


Рисунок 11 – Физико-химические показатели топлива З-0,2-минус 45 после 5 часов термоокисления: 1-5 – термоообработка в присутствии присадок (I – V); 6 - термообработка топлива без присадки; 7 – топливо до термообработки

При исследовании совместного действия антиокислителей, относящихся к различным группам, наилучший результат был получен в паре (N, N-диэтил-3,5-диметил-4-нитрозоанилин+4-метил-2,6-диадамантилфенол).

Таблица 11 – Особенности стабилизирующего действия ингибиторов при окислении реактивного топлива ТС-1

Образец реактивного топлива ТС-1		Без присадки	С нитрозоанилином (I)	С нитрозоанилином (II)	С нитрозоанилином (III)
Оптическая плотность D соответственно после ч/окисления	1ч	0,05	0,045	0,05	0,03
	2ч	0,1	0,065	0,06	0,055
	3ч	0,145	0,0675	0,1	0,06
	4ч	0,15	0,0875	0,12	0,045
	5ч	0,185	0,11	0,15	0,045
	6ч	0,22	0,14	0,17	0,055
	7ч	0,285	0,16	0,2	0,055
	8ч	0,33	0,18	0,2	0,055
	12ч	1,2	0,25	0,24	0,12
	24ч	1,75	0,27	0,25	0,22
Осадок, % (масс)		0,3922	0,0170	0,0266	0,0157

Для увеличения растворимости рекомендуется добавлять N,N-диметилформамид, который кроме того улучшает антинагарные свойства топлива, или смесь предельных одноатомных первичных и вторичных спиртов.

В шестой главе рассмотрены особенности синтеза нитрозоанилинов и нитрозофенолов, являющихся перспективными антиоксидантами. По результатам этой части работы получено три патента (Патент № 1409624 РФ, Бюлл. изобр. № 1, 1996; Патент № 2163600 РФ, Бюлл. изобр. №6, 2001, Патент № 2458905 РФ, Бюлл. изобр. №23, 2012 и 1 авторское свидетельство (А.с. № 897768, С 07 С 81/05, Бюлл. изобр. №2, 1982).

Ароматические нитрозосоединения заданного строения были получены одностадийным синтезом с использованием алифатических предшественников – изонитрозо-β-дикетонов и кетонов. Скорость и направление циклизации изонитрозо-β-дикетонов с кетонами зависит от природы растворителя, основности среды, катиона металла, строения исходных соединений. Использование этих закономерностей позволило сформулировать условия региоселективного проведения циклизации и осуществить синтез труднодоступных нитрозосоединений. Метод синтеза нитрозофенолов из алифатических предшественников позволяет получать 2,3,5-триметил-4-нитрозофенол (Пат. № 1409624 РФ), который является удобным полупродуктом

для синтеза α-токоферола (витамина Е). Использование этого метода синтеза в сочетании с реакцией деоксимирования хиноноксима позволило разработать принципиально новый путь синтеза витамина Е (Пат. № 2163600 РФ), используемого в настоящее время как антиоксидант для топлив и масел.

Полифторалкильные заместители были введены в кольцо нитрозосоединений в результате циклизации фторсодержащих изонитрозо-β-дикетонов с кетонами при участии аминов. Возможность проведения синтеза ароматических систем в одну стадию представляет несомненный практический интерес и является преимуществом метода.

Диадамантилсодержащие 4-галоидфенолы, полупродукты для синтеза пространственно затрудненного 2,6-ди(1-адамантил)-4-метилфенола, проявляющего антиокислительную активность, удобно получать по реакции 4-галоидфенола со смесью 1-адамантанола и 1-бромадамантана (Пат. № 2458905 РФ).

В седьмой главе «Информационно-измерительный комплекс для контроля стабильности нефти и получаемых дистиллятных топлив» представлены информационно-измерительный комплекс для определения сероводорода и лёгких меркаптанов и оценки коррозионной активности нефти и схема устранения воздействия сероводорода и лёгких меркаптанов на материалы технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти; информационно-измерительный комплекс для оценки окислительной стабильности топлив и схема применения метода стабилизации от окислительной деструкции при длительном хранении среднедистиллятных топлив (рисунки 6–9).

Рисунок 12 – Информационно-измерительный комплекс для определения сероводорода и лёгких меркаптанов и оценки коррозионной активности нефти

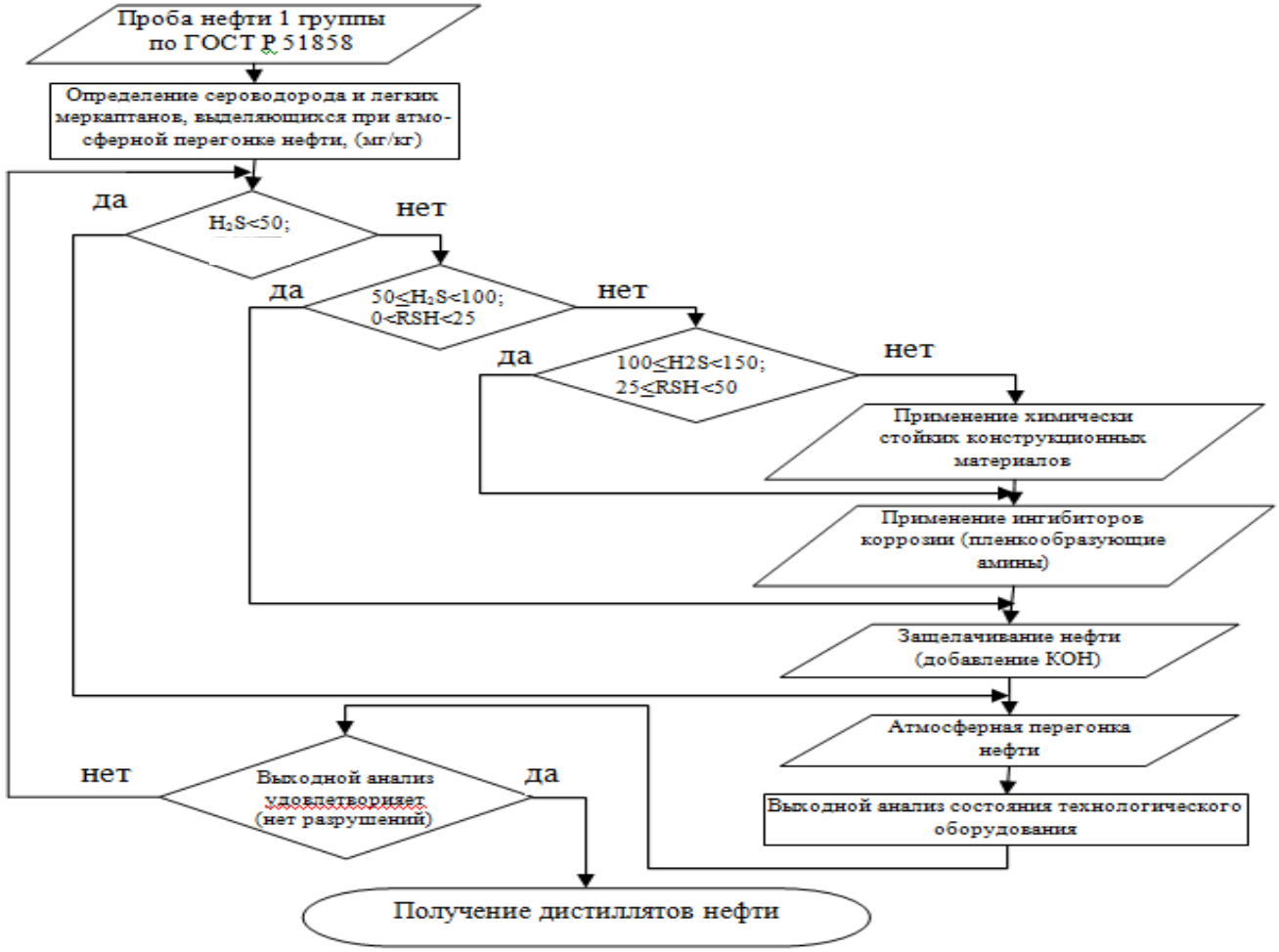


Рисунок 13 – Схема устранения воздействия сероводорода и лёгких меркаптанов на материалы технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти

Рисунок 14 – Информационно-измерительный комплекс для оценки окислительной стабильности топлив

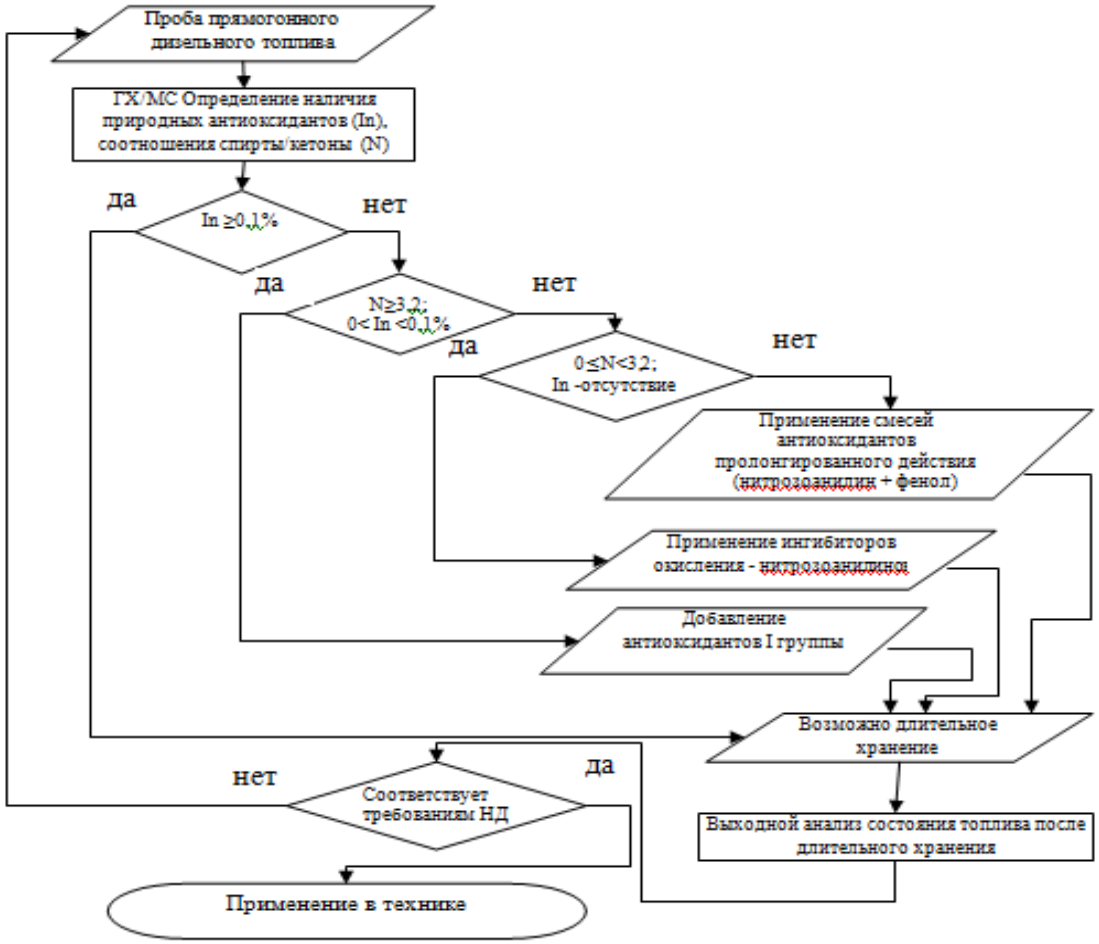


Рисунок 15 – Схема применения метода при длительном хранении среднедистиллятных топлив

Разработанные информационно-измерительный комплекс, метод определения содержания сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефти, схема удаления серосодержащих веществ порошковыми сорбентами из дизельной фракции и схема применения метода стабилизации от окислительной деструкции при длительном хранении среднедистиллятных топлив внедрены на предприятиях нефтепереработки, нефтепродуктообеспечения и в учебный процесс Сибирского федерального университета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, выводы, рекомендации

Совокупность полученных результатов, изложенных в настоящей диссертационной работе, можно рассматривать как решение крупной научной проблемы – разработки новой системы методов аналитического контроля стабильности углеводородных топлив, имеющей важное народнохозяйственное значение.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Научно обоснован и разработан новый комплекс методов контроля количества агрессивных серосодержащих веществ, выделяющихся в процессе атмосферной перегонки нефтей, позволяющий установить химический состав и степень воздействия их на материалы технологического оборудования, снизить себестоимость получения дистиллятов, защитить технологическое оборудование от преждевременного разрушения.

2. Впервые нефти севера Красноярского края охарактеризованы по количеству выделяющихся сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке, определена температурная область их образования, выдвинута гипотеза о пути превращений термически нестойких соединений при нагреве нефти Юрубчено-Тохомского месторождения.

3. Впервые с помощью метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием получены характеристики

прямогонной дизельной фракции нефти Юрубчено-Тохомского месторождения, позволившие установить, что она содержит меркаптановую серу в составе метил-, этил- и октадецилмеркаптана.

4. Отработан процесс повышения качества прямогонных топлив действием сорбентов, позволяющий снизить содержание общей серы.

5. Разработан информационно-измерительный комплекс для оценки агрессивности нефти при перегонке, включающий установку определения сероводорода и лёгких меркаптанов, позволяющий осуществить текущий контроль качества нефти и дистиллятов.

6. Разработан аппаратный метод контроля качества углеводородных топлив, позволяющий по составу продуктов окисления оценить окислительную стабильность и выдать рекомендации по увеличению длительности хранения топлив путем введения присадок-антиоксидантов на основе замещенных нитрозоанилинов и пространственно затрудненных фенолов.

7. С помощью разработанного метода оценена окислительная стабильность дизельного топлива нефти Юрубчено-Тохомского месторождения. На основе соотношения продуктов окисления сделан вывод о возможности долговременного хранения получаемых топлив.

8. Предложены перспективные антиоксиданты класса пространственно затрудненных фенолов, нитрозофенолов, нитрозоанилинов и метод контроля торможения окисления среднедистиллятных топлив.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Монография

1. Орловская, Н.Ф. Совершенствование переработки нефтей севера Красноярского края на малых НПЗ: монография [Текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Е.Д. Агафонов. – Красноярск: СФУ, 2013. – 135 с. ISBN 978-5-7638-2763-7

Учебное пособие

2. Орловская, Н.Ф. Физико-химические методы исследования топлив, масел и газов: учебное пособие с грифом УМО [Текст] / Н.Ф. Орловская, В.Е. Тарабанько, Ю.Н. Безбородов, В.Н. Подвезенный. – Красноярск: СФУ, 2009. – 180 с.

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК

3. Орловская, Н.Ф. Разработка метода контроля окисленности углеводородных топлив [Текст] / Н.Ф. Орловская, Е.Д. Агафонов, Д.А. Шупранов // Контроль. Диагностика – 2013. – № 13. – С. 57–63.

4. Орловская, Н.Ф. Новый метод и средство контроля содержания сероводорода и низших тиолов, образующихся при атмосферной перегонке малосернистых нефтей [Текст] / Н.Ф. Орловская, Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин // Контроль. Диагностика – 2013. – № 13. – С. 162–169.

5. Орловская, Н.Ф. Возможности методов ГХ/МС, ЯМР ^{1}Н, ЯМР ^{13}С при определении строения продуктов жидкофазного окисления гексадекана [Текст] / Н.Ф. Орловская, А.А. Кондрасенко, Д.А. Шупранов // Контроль. Диагностика – 2013. – № 13. – С. 182–185.

6. Орловская, Н.Ф. Информационно-измерительный комплекс для контроля процесса получения и длительного хранения среднедистиллятных топлив [Текст] / Н.Ф. Орловская, Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов // Контроль. Диагностика – 2013. – № 13. – С. 228–232.

7. Орловская, Н.Ф. Моделирование процесса окисления гексадекана. [Текст] / Е.Д. Агафонов, Н.Ф. Орловская // Моделирование процесса окисления гексадекана. Вестник Томского государственного университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2013. – № 4 (25). – С. 5–15.

8. Орловская, Н.Ф. Методы окислительного обессеривания в приложении к дизельному топливу производства ЗАО «Ванкорнефть» [Текст] / Н.Ф. Орловская, В.Р. Гилязова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 10. – С. 53–56.

9. Orlovskaya, N.F. Model-based study of oxidation processes in a jet engine fuel liquid phase [Text] / N.F. Orlovskaya, D. A. Shupranov, Yu. N. Bezborodov, I. V. Nadeykin // Vestnik. Scientific Journal of Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev. – 2009. – №5. – P. 103– 106.

Орловская, Н.Ф. Изучение процессов жидкофазного окисления реактивных топлив на моделях [Текст] / Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов, Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – №4. – С. 150–153.

10. Orlovskaya, N.F. Oil from the Jurubchensky deposit is a potential raw material for the production of Jet A-1 aviation fuel [Text] / N.F. Orlovskaya, I. V. Nadeykin, Yu. N. Bezborodov, D. A. Shupranov // Vestnik. Scientific Journal of Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev. – 2009. – №5. – P. 92, 93.

Орловская, Н.Ф. К анализу возможностей получения реактивного топлива Джет А-1 на базе нефти Юрубченского месторождения [Текст] / Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – №3. – С. 122–124.

11. Орловская, Н.Ф. Экспресс-метод оценки антиокислительной эффективности присадок к среднедистиллятным топливам [Текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – №6. – С. 67–70.

12. Орловская, Н.Ф. Пути повышения окислительной стабильности среднедистиллятных топлив [Текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – №12. – С. 16–19.

13. Орловская, Н.Ф. Синтез нитрозофенолов конденсацией изонитрозо- β-дикетонов с кетонами [Текст] / Н.Ф. Орловская, Г.А. Субоч, М.С. Товбис,

И.В. Семин, А.В. Голоунин // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – № 8. – С. 117–119.

14. Orlovskaya, N.F. Cycloaromatization – a nontrivial route to aromatic nitro and nitroso compounds [Text] / E.Yu. Belyaev, M.S. Tovbis, G.A. Suboch, N.F. Orlovskaya, A.M. Astakhov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 1998. – V. 34. – № 9. – P. 1211–1221.

Орловская, Н.Ф. Циклоароматизация как нетрадиционный метод синтеза ароматических нитросоединений и нитрозосоединений [Текст] / Е.Ю. Беляев., М.С. Товбис, Г.А. Субоч, Н.Ф. Орловская, А.М. Астахов // Ж. орган. химии. – 1998. – Т. 34. – № 9. – С. 1211–1221.

15. Орловская, Н.Ф. Синтез нитрозоанилинов с фторалкильными заместителями в кольце [Текст] / Н.Ф. Орловская, Е.Ю. Беляев, К.И. Пашкевич, Г.А. Субоч, М.С. Товбис // Ж. орган. химии. – 1996. – Т. 32. – № 6. – С. 913.

16. Orlovskaya, N.F. Reaction of catechol with 1-hydroxyadamantane [Text] / W.A. Sokolenko, L.N. Kuznetsova, N.F. Orlovskaya // Russian chemical bulletin. – 1996. – V. 45. – P. 485.

Орловская, Н.Ф. Реакция пирокатехина с 1-гидроксиадамантаном [Текст] / Н.Ф. Орловская, В.А. Соколенко, Л.Н. Кузнецова // Изв. Академии наук. Сер. химическая. – 1996. – № 2. – С. 505, 506.

17. Orlovskaya, N.F. A new route to synthesis of trimethyhydroquinone [Text] / E. Yu. Belyaev, M. S. Tovbis, E. S. Semichenko, N. F. Orlovskaya // Russian Journal of Organic Chemistry – 1995. - V. 31. - № 4. - P. 506, 507.

Орловская, Н.Ф. Новый путь синтеза триметилгидрохинона [Текст] / Н.Ф. Орловская, Е.Ю. Беляев, М.С. Товбис, Е.С. Семиченко // Ж. орган. химии. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 551, 552.

18. Orlovskaya, N. F. Cyclization of isonitroso-β-diketones with ketones regularities [Text] / N. F. Orlovskaya, M. S. Tovbis, E. Yu. Belyaev, A. V. El'tsov // Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation) – 1984. - P. 1852, 1853.

Орловская, Н.Ф. Закономерности циклизации изонитрозо-β-дикетонов с кетонами [Текст] / Н.Ф. Орловская, М.С. Товбис, Е.Ю. Беляев, А.В. Ельцов // Ж. орган. химии. – 1984. – Т. 20. – № 9. – С. 2029, 2030.

19. Orlovskaya, N. F. The study of the reaction of cyclization isonitroso-β-dicarbonyl compounds with ketones under the influence of alkali metal alkoxides [Text] / E. Yu. Belyaev, A. V. El'tsov, B. B. Kochetkov, N. F. Orlovskaya, M. S. Tovbis // Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation). – 1982. – V. 18. – P. 1299–1304.

Орловская, Н.Ф. Изучение реакции циклизации изонитрозо-β-дикарбонильных соединений с кетонами под действием алкоголятов щелочных металлов [Текст] / Е.Ю. Беляев, А.В. Ельцов, Б.Б. Кочетков, Н.Ф. Орловская, М.С. Товбис // Ж. орган. химии. – 1982. – Т. 18. – № 7. – С. 1489– 1495.

Патенты

20. Евразийский пат. 018350, B1, Int. Cl. C07C 7/20, C10L 1/182, C10L 1/223, C10L 1/23. Способ стабилизации углеводородных топлив от окислительной деструкции [Текст] / Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет (СФУ). – № 201101406; заявл. 27.10.2011; опубл. 30.07.2013, Бюл. № 2013-07. – 6 с.

21. Пат. 2458905 Российская Федерация, МПК C07C 39/367, C07C 37/11. Способ получения адамантилсодержащих производных галоидфенолов [Текст] / В.А. Соколенко, Н.М. Свирская, Н.Ф. Орловская, А.И. Рубайло; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН. – № 2011125269/04; заявл. 17.06.11 ; опубл. 20.08.12, Бюл. № 23. – 4 с.

22. Пат. 2443668 Российская Федерация, МПК C07C 7/20, C10L 1/182, C10L 1/223, C10L 1/23. Способ стабилизации углеводородных топлив от окислительной деструкции [Текст] / Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный

университет (СФУ). – № 2010148490/04; заявл. 26.11.10; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6. – 6 с.

23. Пат. 2426985 Российская Федерация, МПК G01N31/16 , G01N33/22 . Способ определения содержания сероводорода и меркаптанов в нефти [Текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет (СФУ). – № 2010118572; заявл. 07.05.10; опубл. 20.08.11, Бюл. № 23. – 6 с.

24. Пат. 2163600 Российская Федерация, МПК C07D311/72. Способ получения α-токоферола (витамина Е) [Текст] / Е.Ю. Беляев, Е.С. Семиченко, Н.Ф. Орловская, М.С. Товбис; заявитель и патентообладатель ООО Конструкторское бюро «Пульс». – № 98122037; заявл. 04.12.98; опубл. 27.02.01, Бюл. № 13. – 8 с.

25. Пат. 1409624 Российская Федерация, МПК C07C81/05. Способ получения 2,3,5-триметил-4-нитрозофенола [Текст] / Е.Ю. Беляев, М.С. Товбис, Н.Ф. Орловская, И.Г. Аганова; заявитель и патентообладатель Красноярская государственная технологическая академия. – № 4160793; заявл. 15.12.86; опубл. 27.01.95, Бюл. № 18. – 3 с.

26. А. с. 897768 СССР, МКИ C07C81/05. Способ получения диарилзамещенных п-нитрозофенолов [Текст] / Е.Ю. Беляев, М.С. Товбис, Н.Ф. Орловская, В.В. Федорова, А.В. Ельцов (СССР). – № 2823324; заявл. 26.09.79; опубл. 14.09.81, Бюл. № . – 2 с.

Публикации в других изданиях

27. Орловская, Н.Ф. Новые присадки к топливам на основе нитрозоанилинов и замещенных фенолов [Текст] / Н.Ф. Орловская, М.А. Мальчиков // Новые топлива с присадками : сб. науч. тр./ АПРИС. С-Пб, 2006. С. 93

28. Орловская, Н.Ф. Многофункциональные присадки к моторным топливам [Текст] / Н.Ф. Орловская, В.В. Гаврилов, К.В. Шматов // Вестник КГТУ. Вып. 31. Транспорт. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003

29. Орловская, Н.Ф. Замещенные нитрозоанилины как антиокислители и диспергенты для реактивных топлив [Текст] / Н.Ф.Орловская, К.В. Шматов // Транспортные средства Сибири: сб. науч. тр. Вып. 7. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001. С. 368–373.

30. Орловская, Н.Ф. Окисление топлива З-0,2-минус 45 в присутствии замещенных фенолов и ариламинов [Текст] / Н.Ф. Орловская, О.Ю. Петрова// Вестник КГТУ. Вып. 25. Транспорт. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001

31. Орловская, Н.Ф. Ингибирующее действие N-трет-Бутил-3,5-диметил-4-нитрозоанилина при окислении среднедистиллятных топлив и индустриальных масел [Текст] / Н.Ф. Орловская, А.В. Лесничев, О.Ю.Петрова, К.В. Шматов // Вестник КГТУ. Вып. 25. Транспорт. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001

32. Орловская, Н.Ф. Многофункциональные присадки для стабилизации минеральных масел на основе ароматических соединений и ДМФА [Текст] / Н.Ф. Орловская, О.Ю. Петрова// Транспортные средства Сибири: сб. науч. тр. Вып. 7. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001. С.373-379.

33. Орловская, Н.Ф. Антиокислительные присадки к топливам: некоторые аспекты механизма действия и осуществления направленного синтеза [Текст] / Н.Ф. Орловская // Вестник КГТУ. Вып. 7. Красноярск: ИПЦ КГТУ,1997

34. Орловская, Н.Ф. С-Алкилирование 4-нитрофенола 1-гидрокси-адамантаном [Текст] / Н.Ф. Орловская, В.А. Соколенко, Е.Д. Корниец, Т.К Казбанова // Перспективы развития химии и практическое применение каркасных соединений. Тез. докл. всероссийской конференции. Волгоград, 1992. С.59.

35. Орловская, Н.Ф. Получение фторсодержащих нитрозоанилинов и нитрозофенолов [Текст] / Е.Ю. Беляев М.С. Товбис Г.А. Субоч // Химия дикарбонильных соединений: тез. докл. всесоюзн. конф. Рига, 1991.