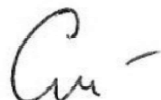


*На правах рукописи*

**Смышляева Ксения Игоревна**



**ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОГО  
ГЕНЕЗИСА**

*Специальность 1.4.4. Физическая химия*

**Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург – 2023**

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук

***Поваров Владимир Глебович***

**Официальные оппоненты:**

***Конаков Владимир Геннадьевич***  
доктор химических наук, общество с ограниченной ответственностью научно-технический центр «Стекло и керамика», генеральный директор;

***Болдушевский Роман Эдуардович***  
кандидат химических наук, акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», лаборатория разработки процессов нефтепереработки, заведующий;

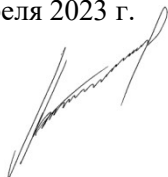
***Ведущая организация*** – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва.

Защита состоится **29 июня 2023 г. в 11:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 28 апреля 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ  
Андрей Михайлович

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время грузовые суда являются основным средством экспорта и импорта товаров по всему миру. Более 50 000 судов торгуют на международном уровне. Более 80 % мировой торговли осуществляется через международные судовые грузоперевозки. Так, ежегодно морским транспортом перевозится 11 млрд. тонн грузов, что создает потребность в судовом топливе порядка 233 млн. тонн в год.

Исторически в качестве судового применяются топлива на нефтяной основе. Международной морской организацией (ИМО) с 1 января 2020 года были ужесточены требования по содержанию серы с 3,50 до 0,50 % масс. в остаточном судовом топливе (ОСТ). Наиболее дешевым, не требующим больших капитальных вложений способом получения низкосернистого остаточного судового топлива является селективное компаундирование, которое заключается в смешивании остаточных сернистых нефтяных фракций с низкосернистыми дистиллятными для достижения требуемого содержания соединений серы в топливе. Однако в этом случае возникает другая проблема – возможная нестабильность топливной смеси.

Таким образом, основной проблемой, которую необходимо решить при получении низкосернистых остаточных судовых топлив путем селективного компаундирования, является обеспечение седиментационной устойчивости компаундированного остаточного судового топлива при его хранении, транспортировке и использовании.

Нестабильность в судовом топливе возникает из-за смешения несовместимых компонентов – остаточных (содержащих асфальтены) и дистиллятных (преимущественно содержащих парафино-нафтеносодержащие углеводороды). Топливо теряет седиментационную устойчивость в связи с выпадением в осадок асфальтенов, содержание которых в нефтяной фракции может достигать 30 % и более. При превышении критической концентрации асфальтенов в топливе они начинают образовывать наноагрегаты, затем кластеры и выпадать в осадок.

Актуальным является изучение влияния асфальтенов различного генезиса и группового углеводородного состава на седиментационную стабильность низкосернистых судовых топлив, полученных селективным компаундированием.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по НИР № 0792-2020-0010 «Развитие научных основ инновационных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые моторные топлива и новые углеродные материалы с регулируемой макро- и микроструктурной организацией мезофазы». Тема диссертационной работы соответствует энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года согласно распоряжению правительства Российской Федерации N 1523-р от 9 июня 2020 года «Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года».

**Степень разработанности темы.** Проблемами сохранения седиментационной устойчивости нефтяных судовых топлив и нефтей занимались многие ученые. По устоявшемуся мнению седиментационную устойчивость определяет углеводородный состав топлива: с увеличением содержания ароматических углеводородов она увеличивается, с увеличением содержания парафино-нафтеновых углеводородов – снижается. Работы по изучению структуры асфальтенов, разработке моделей их агрегации были выполнены под руководством таких ученых, как T.F. Yen, O.C. Mullins, G.C. Montanari, O.P. Strausz, J.G. Speight, J. Ancheyta и многих других. Отечественные ученые, внесшие значительный вклад в развитие теории нефтяных дисперсных систем и изучение структуры асфальтенов: З.И. Сюняев, В.М. Капустин, М.Р. Якубов и их ученики. Н.К. Кондрашева внесла значительный вклад в основы технологий получения судовых топлив в России. Совместному же влиянию углеводородного состава топлива и структуры асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив уделено недостаточно внимания.

Таким образом, в данной работе рассмотрено совместное влияние и углеводородного состава топливной системы, и структуры асфальтенов на стабильность судового топлива.

**Объект исследования** – взаимосвязь строения и состава асфальтенов различного генезиса и седиментационной устойчивости углеводородных топливных систем.

**Предмет исследования** – многокомпонентные углеводородные системы, содержащие асфальтены различного генезиса.

**Целью работы** является установление влияния асфальтенов различного генезиса и группового углеводородного состава на седиментационную устойчивость топливной системы.

**Идея работы** заключается в определении основных групповых и структурных характеристик компонентов судовых топлив и выявление их влияния на седиментационную устойчивость компаундированных углеводородных топлив методом классического физико-химического анализа.

Для реализации поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие **задачи**:

1. Анализ физико-химических свойств и определение химического углеводородного состава компонентов судовых топлив стандартизированными и адаптированными методами исследований.

2. Выделение из 7 компонентов остаточных судовых топлив и 2 нефтей асфальтенов, их исследование методами сканирующей электронной микроскопии, криоскопии, рентгенофлуоресцентного, CHN-анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ядерного магнитного резонанса с визуализацией гипотетических молекул асфальтенов.

3. Изучение влияния асфальтенов на показатель «общий осадок после старения» (TSA) остаточного судового топлива.

4. Установление предельных концентраций отдельных компонентов в топливной смеси на основании соотношения SARA-фракций посредством оценки стабильности методами построения трехкомпонентных фазовых диаграмм, графиком А.Б. Станкевича, и по усредненному групповому составу с применением модели UNIFAC.

5. Разработка составов низкосернистых стабильных остаточных судовых топлив на базе исследованных компонентов и расчет экономической эффективности при производстве топлива по каждому из вариантов.

**Научная новизна:**

1. Установлено, что седиментационная устойчивость топливной системы снижается с ростом ароматичности, снижением алифатичности и снижением соотношения Н:С асфальтенов.

2. Установлены усредненные молекулярные брутто-формулы и строение молекул асфальтенов 9 видов, выделенных из нефти, гудрона, остатка висбрекинга и тяжелой смолы пиролиза.

3. Образование осадка в низкосернистом остаточном судовом топливе зависит от содержания компонентов и углеводородов различных групп в многокомпонентной топливной системе.

**Защищаемые положения:**

1. Седиментационная устойчивость многокомпонентных углеводородных систем в зависимости от состава и структуры, содержащихся в них асфальтенов (в количестве до 5 % масс.) снижается в ряду: Асфальт → Гудрон → Нефть → Остаток висбрекинга → Тяжелая смола пиролиза.

2. Граничные условия седиментационной устойчивости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных системах в стандартизированных условиях анализа осадкообразования (н-гексадекан = 10 %, температура = 100 °С, время = 1 ч.) определяются компонентным и углеводородным составом топлива.

**Методология и методы диссертационного исследования.**

Для реализации поставленной цели и решения задач проводились исследования свойств компонентов судовых топлив и выделенных из них асфальтенов на базе научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета, ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Использованы физико-химические методы исследования асфальтенов: сканирующая электронная микроскопия, СНN-анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР, порошковая рентгеновская дифрактография, криоскопия. Для исследования свойств компонентов остаточных судовых топлив были использованы стандартизированные методы исследования, исследовательские методики, а также газовая хромато-масс-спектрометрия. Для прогнозирования седиментационной устойчивости остаточных судовых топлив были использованы следующие методы: оценка растворимости асфальтенов в смеси углеводородов с использованием модельных теорий растворов, экспериментальный метод построения трехкомпонентных фазовых диаграмм стабильности, а также прогнозирование стабильности по методу Станкевича.

**Достоверность полученных результатов** работы основывается на применении стандартизированных методов

определения показателей качества. Используемые для проведения диссертационных исследований аналитические приборы поверены с применением ГСО. Сходимость результатов анализов по исследовательским методикам испытаний оценивалась при двух-, трехкратной повторяемости экспериментов.

**Теоретическая значимость:**

1. Установлено влияние структурных характеристик асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость многокомпонентных углеводородных систем (ароматичности, алифатичности, соотношения Н : С, параметров кластера асфальтенов).

2. Разработана методология установления усредненных брутто-формул и гипотетических моделей асфальтенов по данным криоскопического определения средней молекулярной массы и элементных анализов.

**Практическая значимость** заключается в разработке составов стабильных остаточных судовых топлив (с содержанием серы до 0,5 % масс.) на базе асфальтенсодержащих нефтепродуктов при использовании способов прогнозирования седиментационной устойчивости: с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм, по графическому методу А.Б. Станкевича, по усредненному групповому составу, основанному на применении групповой модели UNIFAC (заявка на патент РФ No 2022107125/04 Стабильное низкосернистое остаточное судовое топливо). Экспериментальные данные по исследованию фазообразования в многокомпонентных топливных системах представляю интерес в процессе деятельности АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан»), что подтверждается актом о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе отечественных и зарубежных источников литературы по теме исследования; в анализе физико-химических свойств компонентов остаточных судовых топлив по стандартизированным методикам; выделении асфальтенов из различных видов сырья; постановке и адаптации исследовательских методик к объектам исследования (таких как SARA-анализ, криоскопическое определение средней молекулярной массы асфальтенов); в выполнении анализов по определению микроструктуры асфальтенов, определению молекулярной массы асфальтенов, ИК-Фурье спектроскопии. Автором выполнена обработка и интерпретация результатов всех экспериментов.

Проведены эксперименты для построения трехкомпонентных фазовых диаграмм седиментационной стабильности остаточных судовых топлив и выполнена интерпретация результатов; адаптирован метод А.Б. Станкевича для прогнозирования седиментационной стабильности остаточного судового топлива; исходные данные для разработки метода прогнозирования седиментационной стабильности по усредненному групповому составу и интерпретация результатов.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях:

1. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (апрель 2020 года, г. Санкт-Петербург).

2. XI научная конференция «Традиции и Инновации», посвященная 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), которая входит в комплекс мероприятий XV Юбилейного Всероссийского Фестиваля науки (декабрь 2020 года, г. Санкт-Петербург).

3. XIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники — 2020» (май 2020 года, г.Уфа).

4. XIV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники — 2021» (май 2021 года, г.Уфа).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 печатных работы, в том числе 1 статья - в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), 3 статьи - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Подана 1 заявка на патент.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Содержит 134 страницы машинописного текста, 44 рисунка, 32 таблицы, список литературы из 166 наименований и два приложения.



**Благодарности.** Автор выражает благодарность д.т.н, профессору Кондрашевой Наталье Константиновне за знания, полученные на кафедре химических технологий и переработки энергоносителей, и помощь в выборе направления исследования. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.х.н. Поварову Владимиру Глебовичу, к.т.н. Рудко Вячеславу Алексеевичу, сотрудникам центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», сотрудникам кафедры общей и физической химии за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационного исследования.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, поставлены цель и задачи работы, отражены ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

**В первой главе** рассмотрены основные виды энергоресурсов, используемые в качестве судовых топлив, а также способы производства традиционных нефтяных судовых топлив с низким содержанием серы. Проанализированы основные проблемы, возникающие при производстве низкосернистых остаточных судовых топлив, включая проблему их седиментационной устойчивости. Описаны основные способы прогнозирования и повышения стабильности судовых топлив. Приведены современные представления о составе, строении асфальтенов, а также описаны основные физико-химические методы, которые позволяют их установить. Представлены основные модели агрегации асфальтенов.

**Во второй главе** описаны объекты экспериментальных исследований, включающие 7 видов нефтепродуктов и 2 вида нефтей, используемых для выделения асфальтенов. Приведены использованные физико-химические методы исследования выделенных асфальтенов, стандартизированные и исследовательские методики для анализа свойств компонентов остаточных судовых топлив и методы прогнозирования стабильности остаточных судовых топлив.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований по установлению состава и структуры асфальтенов различного генезиса. Выполнена визуализация гипотетических молекул асфальтенов.

**В четвертой главе** описано влияние генезиса асфальтенов, а также компонентного, углеводородного, группового состава компаундированных остаточных судовых топлив на седиментационную устойчивость.

**В пятой главе** представлены результаты экономического расчета чистой прибыли при производстве стабильного низкосернистого остаточного судового топлива из компонентов, описанных и проанализированных в предыдущих главах, содержание которых было определено с применением рассмотренных методов прогнозирования.

**В заключении** изложены основные научные и практические результаты диссертации.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

**1. Седиментационная устойчивость многокомпонентных углеводородных систем в зависимости от состава и структуры, содержащихся в них асфальтенов (в количестве до 5 % масс.) снижается в ряду: Асфальт → Гудрон → Нефть → Остаток висбрекинга → Тяжелая смола пиролиза.**

Для определения состава и структуры асфальтенов были отобраны с двух нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ 1 и 2) нефти (Н1 и Н2); гудрон (Г1 и Г2); асфальт (А1); остаток висбрекинга (ВО1 и ВО2). С двух газоперерабатывающих заводов (ГПЗ 1 и 2) – тяжелая смола пиролиза (ТСП1 и ТСП2).

Морфология всех исследуемых образцов асфальтенов была оценена с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты SEM (рисунок 1) показывают, что асфальтены нефтей, гудронов, асфальта имеют гладкую, обтекаемую микроструктуру с малым количеством изотропных частиц микронного класса. Асфальтены висбрекинг-остатков и тяжелых смол пиролиза имеют кардинально иную микроструктуру, которая характеризуется преобладанием изотропных частиц микронного класса.

Элементный состав асфальтенов был определен методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и на анализаторе LECO CHN628. Установлено, что соотношение Н : С в асфальтенах тяжелых смол пиролиза (0,08 и 0,07) и остатков висбрекинга (0,08) имеют наименьшие значения по сравнению с асфальтенами нефти (0,12 и 0,11), гудрона (0,10 и 0,11) и асфальта (0,10). Отношения Н : С в асфальтенах

уменьшается в ряду: Н1→Г2→Н2→Г1→А1→ВО2→ВО1→ТСП1→ТСП2. Более низкое массовое отношение Н : С в асфальтенах указывает на более высокую ароматичность и более короткую длину алкильной цепи, что напрямую приводит к более низкой растворимости в парафиновых растворителях.

Среднюю молекулярную массу асфальтенов определяли криоскопическим методом. Рассчитанные усредненные брутто-формулы молекул асфальтенов на основании средних молекулярных масс, данных XRF и CHN-анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Средняя молекулярная масса  $M$  молекул асфальтенов и расчетные усредненные брутто-формулы молекул асфальтенов

Элемент	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП 1	ТСП 2
$M$ , г/моль	1500	1518	1350	2500	1250	1800	2900	450	1700
C	107	108	99	182	89	128	211	35	131
H	147	131	113	190	113	163	228	32	118
S	2	2	1	3	2	3	4	0	0
N	1	1	1	2	1	1	2	0	0
Брутто-формула	$C_{107}H_{147}S_2N$	$C_{108}H_{131}S_2N$	$C_{99}H_{113}SN$	$C_{182}H_{190}S_3N_2$	$C_{89}H_{113}S_2N$	$C_{128}H_{163}S_3N$	$C_{211}H_{228}S_4N_2$	$C_{35}H_{32}$	$C_{131}H_{118}$

Средняя молекулярная масса асфальтенов возрастает при переходе от асфальта к нефти, гудрону и остатку висбрекинга. Закономерно, что средняя молекулярная масса асфальтенов ТСП1 из газобензинового сырья ниже, чем для асфальтенов ТСП2 из бензинового сырья. Асфальтены ВО1 и ВО2 имеют наибольшую усредненную молекулярную массу, так как были выделены из продукта термодеструктивного процесса, при котором протекают реакции уплотнения (предшественники начала коксообразования).

Относительное количество групп в молекулах асфальтенов охарактеризовано с помощью ИК-Фурье спектроскопии (FT-IR). Основные индексы, рассчитанные по полученным данным, представлены в таблице 2.

Наибольшее значение индекса ароматичности (*ArI*) среди асфальтенов различного генезиса имеют асфальтены остатков висбрекинга ВО1 и ВО2, составляющие соответственно 1,04 и 1,30. Для нефти, гудрона, асфальта (НПЗ 1) данный показатель находится в пределах от 0,77 до 0,97, а для нефти и гудрона (НПЗ 2) – в пределах от 0,92 до 1,08. Такие изменения связаны с увеличением конденсированности молекул асфальтенов и уменьшением их алифатичности, вследствие реакций уплотнения и крекинга.

Алифатический индекс (*ALI*) характеризует наличие алифатических насыщенных структур в молекуле асфальтена. Среди асфальтенов (нефти, гудрона, асфальта, остатка висбрекинга) заметно более низкие значения *ALI* имеют асфальтены остатка висбрекинга (0,24 и 0,26 для асфальтенов ВО1 и ВО2 соответственно), так как их алкильные цепи являются более короткими из-за процесса крекинга. Алифатические индексы асфальтенов тяжелой смолы пиролиза имеют самые низкие значения (0,16 и 0,18 для асфальтенов ТСП1 и ТСП2 соответственно), так как сырьем процесса пиролиза являются газобензиновая смесь или бензиновая фракция, которые изначально не содержат длинных углеводородных цепей.

Таблица 2 – Индексы, рассчитанные на основе FT-IR анализа асфальтенов

Индекс		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
		Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
Ароматичности	<i>ArI</i>	0,97	0,77	0,81	1,04	0,92	1,08	1,30	0,38	0,38
Алифатический	<i>ALI</i>	0,32	0,34	0,37	0,24	0,33	0,38	0,26	0,16	0,18
Относительного количества алифатического водорода	<i>AHI</i>	5,35	4,31	4,91	3,97	5,45	4,99	3,96	1,93	0,65
Длины цепи	<i>LCI</i>	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,00	0,00
Боковой алкильной цепи	<i>SAC</i>	1,64	1,99	2,16	1,97	2,04	2,03	2,02	0,00	0,00

По абсолютным значениям диапазонов химических сдвигов  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  рассчитано относительное содержание соответственно водорода и углерода в различных составляющих асфальтена. Некоторые полученные результаты представлены в таблице 3. Результаты  $^1\text{H-NMR}$  и  $^{13}\text{C-NMR}$  анализов подтверждают выводы анализа данных FT-IR о том, что в асфальтенах ТСП почти в два раза меньшее содержание общего алифатического водорода и общего алифатического углерода, следовательно, намного меньше алифатических цепей. Количество общего алифатического водорода снижается в асфальтенах ВО на 1,6 и 6,3 % по сравнению с асфальтенами гудрона для НПЗ 1 и НПЗ 2, соответственно. Количество общего алифатического углерода снижается в асфальтенах ВО на 10,9 и 11,1 % по сравнению с асфальтенами гудрона для НПЗ 1 и НПЗ 2, соответственно. Кроме того, асфальтены ВО и ТСП имеют в разы меньшее содержание алифатического водорода в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях к ароматическому кольцу, следовательно, алифатические цепи асфальтенов ВО небольшой длины. Доля ароматического водорода в асфальтенах ТСП в три раза больше, а ароматического углерода – 1,5-2 раза больше чем в асфальтенах других исследуемых процессов.

На основании данных криоскопического определения средних молекулярных масс асфальтенов, рентгенофлуоресцентного, CHN-анализа,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  получены гипотетические молекулы асфальтенов нефтей, гудронов, асфальта, остатка висбрекинга, тяжелых смол пиролиза, представленные на рисунке 2.

Для идентификации размеров кластеров асфальтенов проводили рентгенофазовый анализ образцов. Результаты расчета размеров кластеров асфальтенов, выполненные на основе XRD анализа, представлены в таблице 4.

Данные FT-IR анализа подтверждаются данными XRD анализа. Ароматичность ( $f_a$ ) закономерно возрастает в асфальтенах остатков висбрекинга по сравнению с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта, так как увеличивается конденсированность асфальтенов, вызванная протеканием реакций уплотнения. Межплоскостное расстояние между алифатическими цепями ( $d_p$ ) находится в пределах от 4,78 до 6,09 Å и существенно не зависит от происхождения асфальтенов. Межплоскостное расстояние между

ароматическими щитами ( $d_{002}$ ) у асфальтенов ТСП имеют наименьшие значения, следовательно, ароматические кольца упакованы более плотно по сравнению с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта и ВО.

Для установления влияния генезиса асфальтенов различного строения и структуры на стабильность остаточного судового топлива (ОСТ), в качестве примера было использовано коммерческое ОСТ марки RMG 380. RMG 380 имеет следующий состав: 82,31 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов, 14,12 % масс. аренов, 1,04 % масс. смол, 2,53 % масс. асфальтенов. TSA (общий осадок после старения) RMG 380 по методу ISO 10307-2-2009 составляет 0,03 % масс. В данное топливо постоянного состава вводили асфальтены всех 9 исследуемых видов в количестве 1, 2,5, 4 и 5 % масс. Постоянный состав топлива (RMG 380) позволяет исключить влияние других групп углеводородов на стабильность топливной системы и оценивать только влияние генезиса асфальтенов. Результаты анализа стабильности полученных смесей по показателю TSA до и после введения асфальтенов представлены на рисунке 3.

Стабильность остаточного судового топлива (значения TSA) после введения асфальтенов тяжелых смол пиролиза (ТСП1 и ТСП2) кардинально отличается от стабильности топлива с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга, что однозначно связано с их растворимостью. При этом значения TSA в смесях RMG 380 с асфальтенами остатков висбрекинга немного больше, чем в смесях с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта, введенных в равных количествах.

Снижение ароматичности асфальтенов, оцениваемое соотношением Н:С и параметрами  $ArI$  и  $f_a$ , коррелирует с повышением стабильности остаточного судового топлива с добавленными асфальтенами (значения TSA). Понижению седиментационной устойчивости топлива способствует снижение алифатичности молекул асфальтенов, которая выражена индексом  $ALI$ , установленным интерпретацией FT-IR анализа. Алифатичность исследуемых асфальтенов, выраженная индексом  $ALI$ , снижается в следующем ряду: Асфальт и Гудрон → Нефть → Остаток висбрекинга → Тяжелая смола пиролиза.

Таким образом, при увеличении содержания асфальтенов всех 9 исследуемых видов свыше 4 % масс. стабильность топливных композиций (оцениваемая по TSA), а, следовательно, и растворимость асфальтенов, в базовой углеводородной системе снижается в следующем ряду: Асфальт (НПЗ 1) → Гудрон (НПЗ 1) → Гудрон (НПЗ 2) → Нефть (НПЗ 2) → Нефть (НПЗ 1) → Остаток висбрекинга (НПЗ 2) → Остаток висбрекинга (НПЗ 1) → Тяжелая смола пиролиза (ГПЗ 2) → Тяжелая смола пиролиза (ГПЗ 1).

**2. Граничные условия седиментационной устойчивости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных системах в стандартизированных условиях анализа осадкообразования (н-гексадекан = 10 %, температура = 100 °С, время = 1 ч.) определяются компонентным и углеводородным составом топлива.**

С нефтеперерабатывающего завода (НПЗ1) отобраны гудрон (Г1), остаток висбрекинга (ВО1), гидроочищенная дизельная фракция (г/о ДФ), легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК). С газоперерабатывающего завода (ГПЗ1) отборна тяжелая смола пиролиза (ТСП1). Групповой углеводородный состав (SARA-анализ: saturates, aromatics resins, asphaltenes) исследуемых компонентов ОСТ приведен на рисунке 4.

По результатам прогнозирования седиментационной устойчивости ОСТ были определены граничные условия и построены две трехкомпонентные фазовые диаграммы для многокомпонентных углеводородных систем следующих составов: Г1 – г/о ДФ – ЛГКК и ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК.

Для построения трехкомпонентных фазовых диаграмм были приготовлены образцы с различным соотношением данных компонентов с шагом в 10 % масс. Для каждого образца был определен показатель TSA, который является показателем стабильности (седиментационной устойчивости) топлива. Полученные данные были нанесены на трехкомпонентные фазовые диаграммы. Крестиками на диаграммах обозначены образцы,  $TSA > 0,1$  % масс. (не соответствуют ГОСТ 32510-2013 и данное топливо нестабильно). Кружками обозначены образцы,  $TSA < 0,1$  % масс. (топливо стабильно). На рисунке 5 представлены

трехкомпонентные фазовые диаграммы стабильности ОСТ Г1 – г/о ДФ – ЛГКК и ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК.

Трехкомпонентная фазовая диаграмма Г1–г/о ДФ–ЛГКК по сравнению с ВО1–г/о ДФ–ЛГКК имеет большую область стабильности по нескольким причинам. Основным фактором, влияющим на стабильность топливной системы, является углеводородный состав. Гидроочищенная дизельная фракция (г/о ДФ) содержит 96,1 % масс. парафино-нафтеновой фракции, в которых асфальтены имеют низкую растворимость. Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) содержит 75,2 % масс. аренов, которые как и смолы способны растворять асфальтены, а при превышении критической концентрации (при образовании наноагрегатов или кластеров) образуют на их поверхности сольватную оболочку, замедляющую агрегацию и седиментацию асфальтенов. ВО1 содержит 26,6 % масс. асфальтенов, а Г1 16,0 % масс., которые являются основной причиной нестабильности ОСТ. Кроме того, Г1 содержит 69,1 % масс. аренов и смол, а ВО1 – 53 % масс., которые также положительно влияют на стабильность топливной системы. Асфальтены висбрекинг-остатка имеют большую конденсированность, ароматичность, меньшее количество алифатических цепей, что снижает их растворимость в топливе по сравнению с асфальтенами гудрона.

Построение графика стабильности остаточного судового топлива по методу А.Б. Станкевича (рисунок 6) основано на соотношении SARA-фракций ОСТ (ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК) и было получено следующим образом:

1) Все точки  $[S] / [Ar]$  и  $[A] / [R]$ , построенные в результате расчетов для топливных смесей с изменением состава для каждого из трех компонентов от 0 до 100 % масс. с шагом 10 % масс. (содержание насыщенных  $[S]$ , ароматических углеводородов  $[Ar]$ , смол  $[R]$ , асфальтенов  $[A]$  в каждом образце ОСТ соответственно).

2) Выявлены экстремально стабильные и нестабильные точки. Для наглядности точки перехода представляют собой пунктирные линии, которые имеют то же значение, что и кривые ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах конденсированных систем жидкость-твердое тело: справа (или выше) от линии из нестабильных



точек находится топливо. Нестабильность - «твердая фаза» (аналог солидуса), а левее (или ниже) прямой от стабильных точек, наоборот, топливо стабильно – «жидкая фаза» (аналог ликвидуса);

3) Средние значения были найдены между двумя соседними стабильными и нестабильными точками, как показано на рисунке ба, и для удобства была соединена пунктирной линией (линия метастабильности).

На рисунке бб показано сравнение графиков стабильности ОСТ (ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК) и нефти с использованием метода Станкевича. Прежде всего, необходимо отметить схожий характер зависимости полученных линий тренда, описываемых экспоненциальным законом, как для нефти, так и для остаточного судового топлива (рисунок бб).

Таким образом, метод, предложенный Станкевичем для описания стабильности нефти, может быть использован для ОСТ. Этот метод на примере ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК объясняет сложный характер зависимости области стабильности с помощью кривой метастабильности, которая подчиняется экспоненциальному закону и была получена с использованием анализа SARA.

Для прогнозирования стабильности ОСТ был использован метод, основанный на применении групповой модели UNIFAC. Для моделирования растворимости асфальтенов были выбраны г/о ДФ и ЛГКК. В ароматической части обеих фракций среднее соотношение алифатических и ароматических групп составляет 2:10. Алкановая часть полностью состоит из алифатических групп. Установлено, что фракция г/о ДФ содержит 97% групп  $\text{CH}_2$  и 3% групп АСН (групп СН в ароматической части молекулы), а фракция ЛГКК содержит 36% групп  $\text{CH}_2$  и 64% групп АСН. С учетом средних молекулярных масс можно рассчитать усредненный групповой состав. Для фракции г/о ДФ:  $2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $13,67 \cdot \text{CH}_2$ ,  $0,47 \cdot \text{АСН}$  и  $0,09 \cdot \text{АС}$  (групп С в ароматической части молекулы). Для фракции легкого газойля каталитического крекинга  $1 \cdot \text{CH}_3$ ,  $3,41 \cdot \text{CH}_2$ ,  $6,42 \cdot \text{АСН}$  и  $1,29 \cdot \text{АС}$ . Для асфальтенов Г1:  $23 \cdot \text{АСН}$ ,  $30 \cdot \text{АС}$ ,  $51 \cdot \text{CH}_2$ ,  $1 \cdot \text{CH}_3$ . Для асфальтенов ВО1:  $56 \cdot \text{АСН}$ ,  $47,04 \cdot \text{АС}$ ,  $66,48 \cdot \text{CH}_2$ ,  $1 \cdot \text{CH}_3$ . Для асфальтенов ТСП1:  $10,36 \cdot \text{АСН}$ ,  $13,32 \cdot \text{АС}$ ,  $9,32 \cdot \text{CH}_2$ ,  $1 \cdot \text{CH}_3$ .

Представленные на рисунке 7 три гладких кривые (синяя, красная и ярко-зеленая) показывают изменение растворимости

асфальтенов гудрона (Г1), висбрекинг-остатка (ВО1), тяжелой смолы пиролиза (ТСП1) в зависимости от состава растворителя. Кривая линия (темно-зеленая) показывает границу растворимости ВО1 (компонента судового топлива, содержащего асфальтены ВО1) в тех же нефтяных фракциях, полученную экспериментально. Модельная кривая для асфальтенов ВО1 расположена наиболее близко к экспериментальным точкам.

Низкая растворимость асфальтенов в парафино-нафтеновых углеводородах приводит к нестабильности системы ( $TSA > 0,1$  % масс.). Кривая линия разделяет нижнюю седиментационно устойчивую область, в которой асфальтены ВО1 растворимы в данных соотношениях в растворителях ЛГКК и г/о ДФ, и верхнюю – седиментационно неустойчивую область.

На основании данных, полученных в данной работе (элементного анализа, средней молекулярной массы асфальтенов) и групповых теорий растворов возможно прогнозирование стабильности остаточного судового топлива. В результате сравнения линии растворимости асфальтенов (полученной с помощью групповой модели UNIFAC) и экспериментальных данных установлено, что они имеют схожие тенденции, но значительно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что экспериментальная трехкомпонентная фазовая диаграмма построена с использованием компонента судового топлива – висбрекинг-остатка, в котором содержится 26,6 % масс. асфальтенов, а не асфальтенов в чистом виде.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – установление степени и характера влияния генезиса асфальтенов и группового углеводородного состава на седиментационную устойчивость топливной системы. Выполненные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что на седиментационную устойчивость компаундированного остаточного судового топлива влияют следующие факторы: углеводородный состав и генезис асфальтенов (различия элементного состава, средней молекулярной массы, соотношения алифатического и ароматического углерода и водорода).

2. Методами SEM, XRF, CNH, FT-IR, XRD, NMR-анализов и криоскопии установлены особенности структуры асфальтенов

различного генезиса, выделенные из остаточных компонентов судовых топлив и нефти. Доказано, что асфальтены нефти, гудрона и асфальта схожи между собой по степени ароматичности, алифатичности, соотношению Н : С, средней молекулярной массе. Асфальтены нефти, гудрона и асфальта кардинально отличаются от асфальтенов остатка висбрекинга и тяжелой смолы пиролиза по данным показателям. Асфальтены тяжелой смолы пиролиза характеризуются самой высокой конденсированностью, наименьшим количеством и длинной алкильных цепей, а также наименьшим соотношением Н : С.

3. На основании результатов криоскопии и элементного анализа установлены брутто-формулы 9 видов асфальтенов: нефти Н1 и Н2 –  $C_{107}H_{148}S_2N$  и  $C_{89}H_{113}S_2N$ ; гудронов Г1 и Г2 –  $C_{108}H_{132}S_2N$  и  $C_{128}H_{164}S_3N$ ; асфальта А1 –  $C_{99}H_{114}SN$ ; остатков висбрекинга ВО1 и ВО2 –  $C_{182}H_{190}S_3N_2$  и  $C_{211}H_{228}S_4N_2$ ; тяжелых смол пиролиза ТСП1 и ТСП2 –  $C_{35}H_{32}$  и  $C_{131}H_{117}$ . Кроме того, на основании результатов проведенных физико-химических исследований получены гипотетические структуры молекул асфальтенов.

4. Определена степень влияния 9 видов асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость коммерческого остаточного судового топлива по увеличению показателя «общий осадок после старения» (TSA) при введении асфальтенов в диапазоне концентраций от 1 до 5 % масс. Седиментационная устойчивость ОСТ при введении асфальтенов снижается в ряду: Асфальт → Гудрон → Нефть → Остаток висбрекинга → Тяжелая смола пиролиза.

5. С целью изучения влияния компонентного и углеводородного состава ОСТ на стабильность были экспериментально получены трехкомпонентные фазовые диаграммы в системах: Г1 – г/о ДФ – ЛГКК и ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК. Предложенный метод трехкомпонентных фазовых диаграмм позволяет прогнозировать стабильность топливной системы в зависимости от компонентного состава ОСТ.

6. Доказано, что результаты определения элементного состава, средней молекулярной массы, распределения водорода и углерода между ароматическими и алифатическими группами

асфальтенов позволяют осуществить прогнозирование седиментационной устойчивости асфальтенов в судовом топливе заданного состава с помощью групповых теорий растворов (UNIFAC).

7. Дальнейшее развитие темы диссертации позволит разработать многофакторную модель прогнозирования стабильности остаточных судовых топлив с использованием методологии, изложенной в данной диссертации, и результатов NMR-анализа и SARA-анализа.

#### **СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Публикация в изданиях из Перечня ВАК:*

1. **Смышляева, К.И.** Установление брутто-формул асфальтенов различного генезиса методами элементного анализа и криоскопии / **К.И. Смышляева**, К.А. Кузьмин, В.А. Рудко, В.Г. Поваров // Вестник СПГУТД. – 2022. – №3. – С. 69-76.

*Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:*

2. **Smyshlyeva, K.I.** Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability / **K.I. Smyshlyeva**, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov // Fuel. – 2022. – Vol. 328. – P. 1-13.

3. Povarov, V.G. Application of the UNIFAC Model for the Low-Sulfur Residue Marine Fuel Asphaltenes Solubility Calculation / V.G. Povarov, I. Efimov, **K.I. Smyshlyeva**, V.A. Rudko // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – Vol. 10, № 8. – P. 1017-1031.

4. **Smyshlyeva, K.I.** Influence of asphaltenes on the low-sulphur residual marine fuels' stability / **K.I. Smyshlyeva**, V.A. Rudko, V.G. Povarov, A.A. Shaidulina, I. Efimov, R.R. Gabdulkhakov, I.N. Pyagay, J.G. Speight // Journal of Marine Science and Engineering. – 2021. – Vol. 9, № 11. – P. 1235-1248.

*Заявка на патент:*

5. Заявка на патент РФ No 2022107125/04. Стабильное низкосернистое остаточное судовое топливо; заявл. 18.03.2022 / **Смышляева К.И.**, Рудко В.А., Бузырева Е.Д., Поваров В.Г. Заявитель СПГУ.

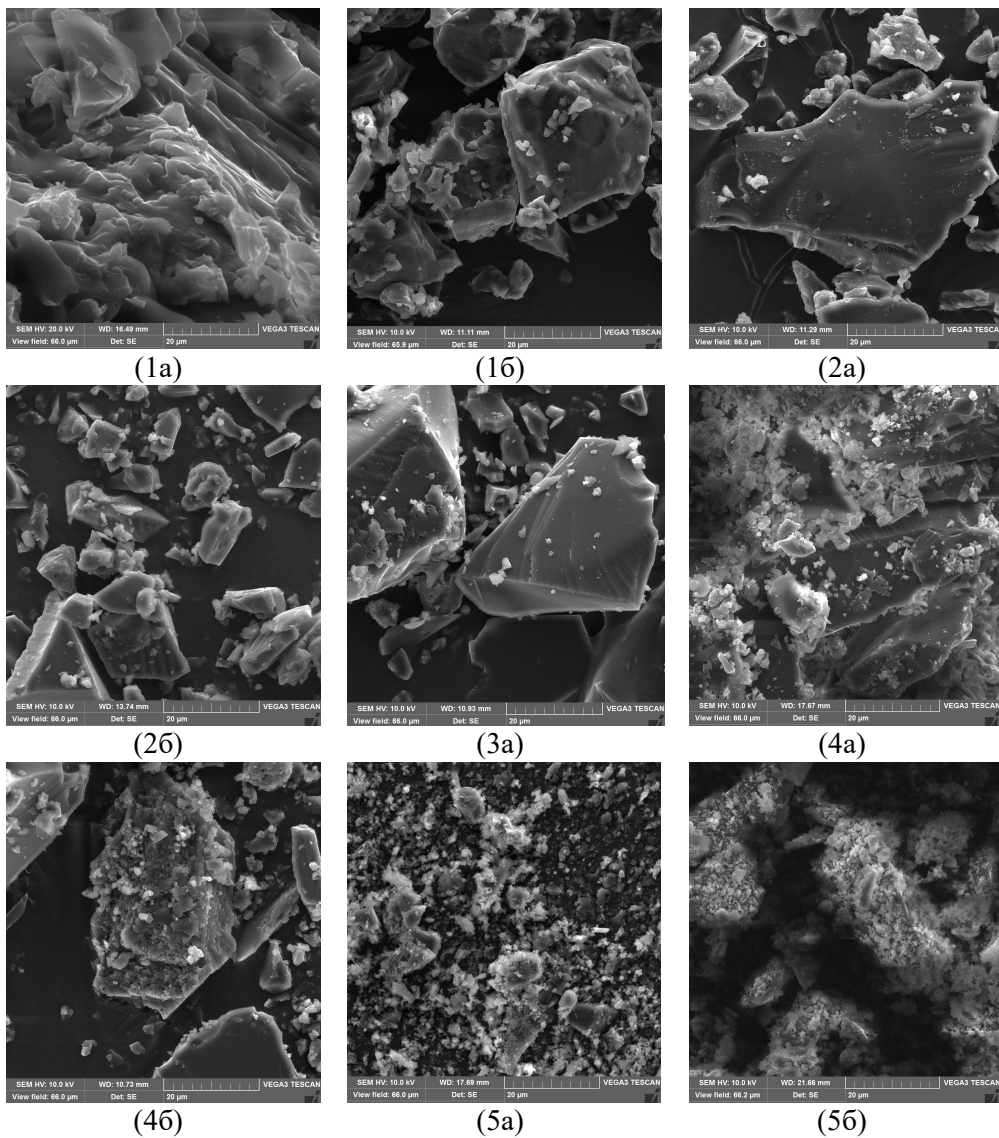


Рисунок 1 – SEM-изображения асфальтенов нефти НПЗ 1 (1а) и нефти НПЗ 2 (1б), гудрона НПЗ 1 (2а) и гудрона НПЗ 2 (2б), асфальта НПЗ 1 (3а), остатка висбрекинга НПЗ 1 (4а) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5а) и ГПЗ 2 (5б)

Таблица 3 – Распределение водорода и углерода в структурных элементах по данным <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR (%) соответственно

Диап.хим. сдв. (ppm)	Водород или углерод структурного элемента	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
		H1	G1	A1	BO1	H2	G2	BO2	ТСП1	ТСП2
0,5-4,5	Общий алифатический водород	86,9	86,1	83,4	84,5	86,8	88,1	81,8	58,6	57,0
6,5-9,0	Ароматический водород	10,0	11,1	13,4	10,7	10,2	10,2	14,4	36,3	38,3
10,0-70,0	Общий алифатический углерод	55,0	51,8	48,8	40,9	58,1	52,1	41,0	25,7	22,7
100,0-178,0	Общий ароматический углерод	45,1	48,2	51,2	59,1	41,9	47,9	59,0	74,3	77,3

Таблица 4 – Параметры кластеров асфальтенов полученные по данным рентгенофазового анализа (XRD)

Параметр		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ1	ГПЗ2
		H1	G1	A1	BO1	H2	G2	BO2	ТСП1	ТСП2
Межплоскостное расстояние между алифатическими цепями	$d_y, \text{Å}$	4,83	6,09	4,92	5,91	4,81	4,92	4,77	5,67	5,65
Ароматичность	$f_a$	0,03	0,04	0,04	0,10	0,05	0,04	0,07	0,00	0,00
Межплоскостное расстояние между ароматическими щитами	$d_{002}, \text{Å}$	3,59	3,57	3,54	3,88	3,58	3,56	3,56	3,42	3,42
Высота кластера	$L_c, \text{Å}$	26,8	26,7	27,4	20,78	21,1	29,4	23,9	3,6	7,4
Среднее количество ароматических колец на кластер	$M_{ar}$	8,5	8,0	8,7	7,0	6,9	9,3	7,7	2,1	3,2
Диаметр кластера	$L_a, \text{Å}$	7,01	7,68	9,18	7,20	6,56	8,90	7,07	7,23	8,14
Среднее количество ароматических колец на ароматический щит	$NO_{ar}$	2,6	2,9	3,4	2,7	2,5	3,3	2,7	2,7	3,1

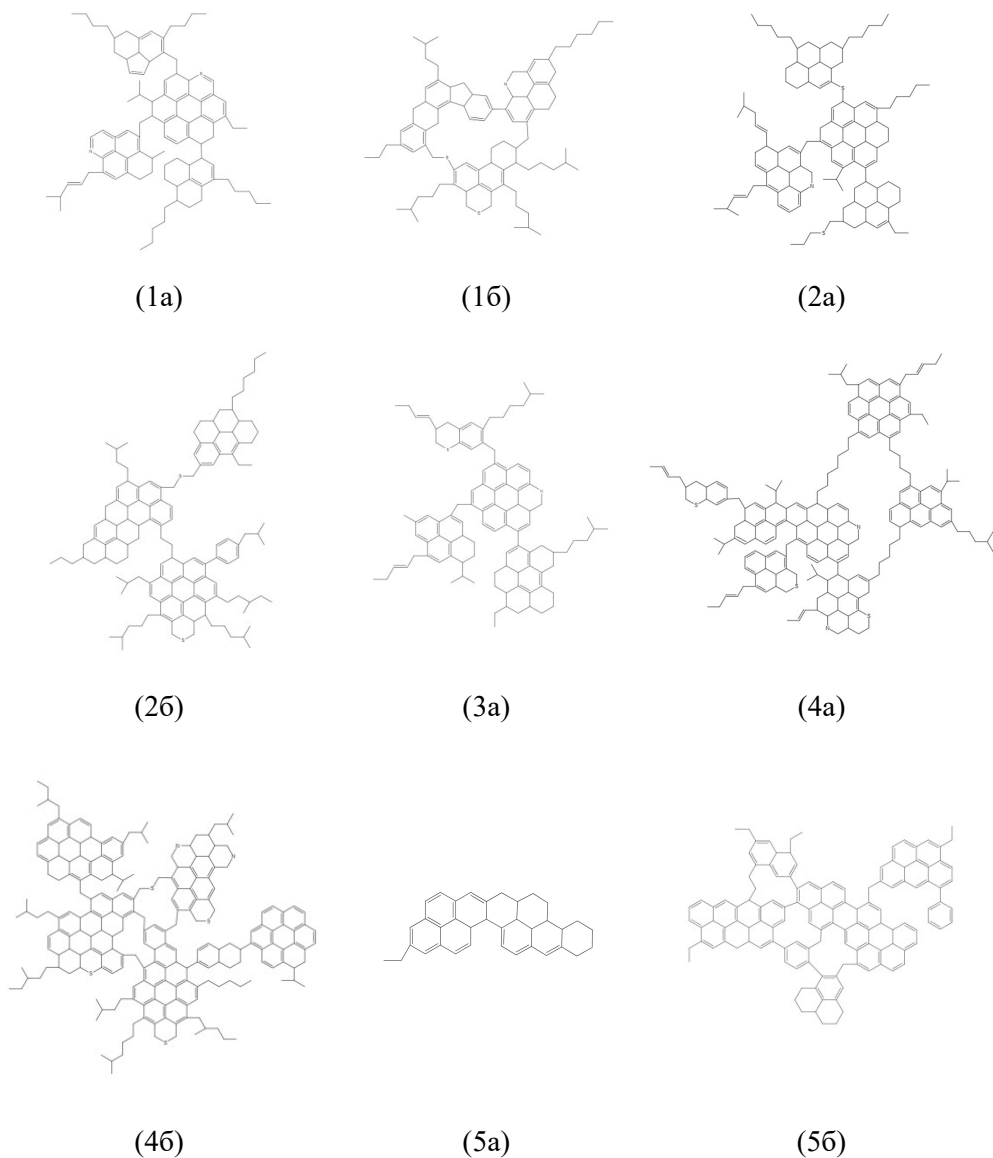


Рисунок 2 – Гипотетические молекулы асфальтенов нефти НПЗ 1 (1а) и нефти НПЗ 2 (1б), гудрона НПЗ 1 (2а) и гудрона НПЗ 2 (2б), асфальта НПЗ 1 (3а), остатка висбрекинга НПЗ 1 (4а) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5а) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (5б)

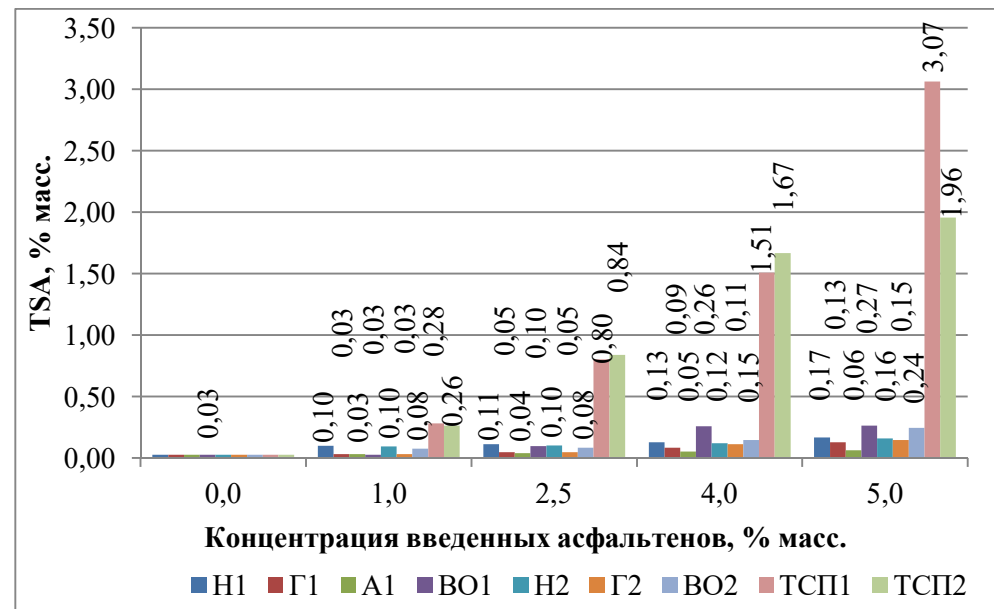


Рисунок 3 – Результаты TSA для остаточного судового топлива RMG 380 до и после введения асфальтенов (от 1 до 5 % масс.)

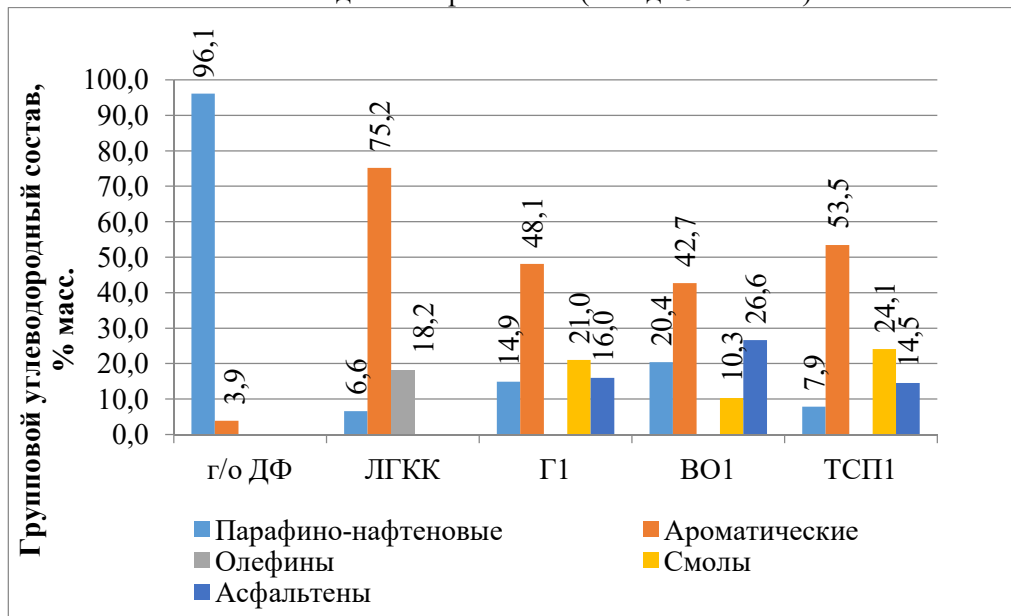


Рисунок 4 – Результаты SARA-анализа компонентов остаточных судовых топлив

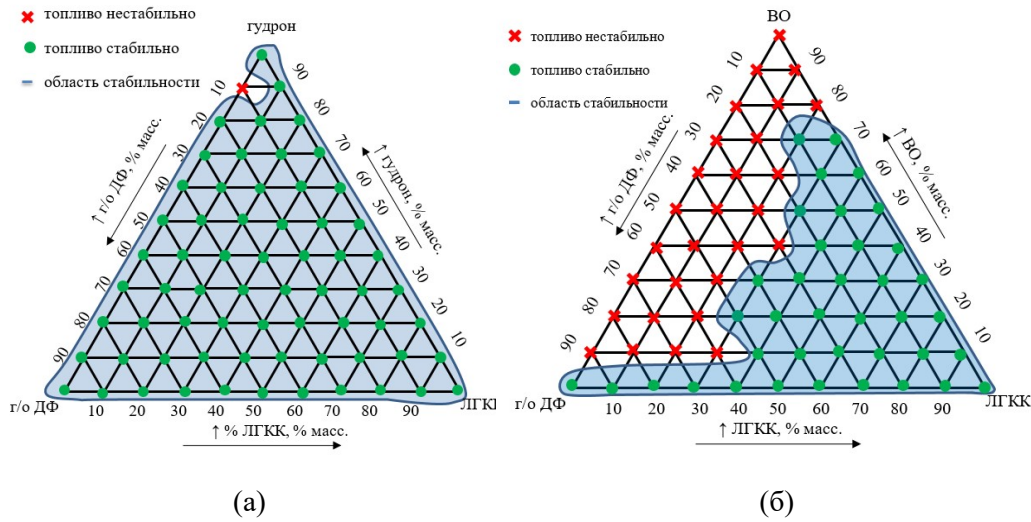


Рисунок 5 – Трехкомпонентные фазовые диаграммы стабильности остаточного судового топлива Г1 – г/о ДФ – ЛГКК (а), ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК (б)

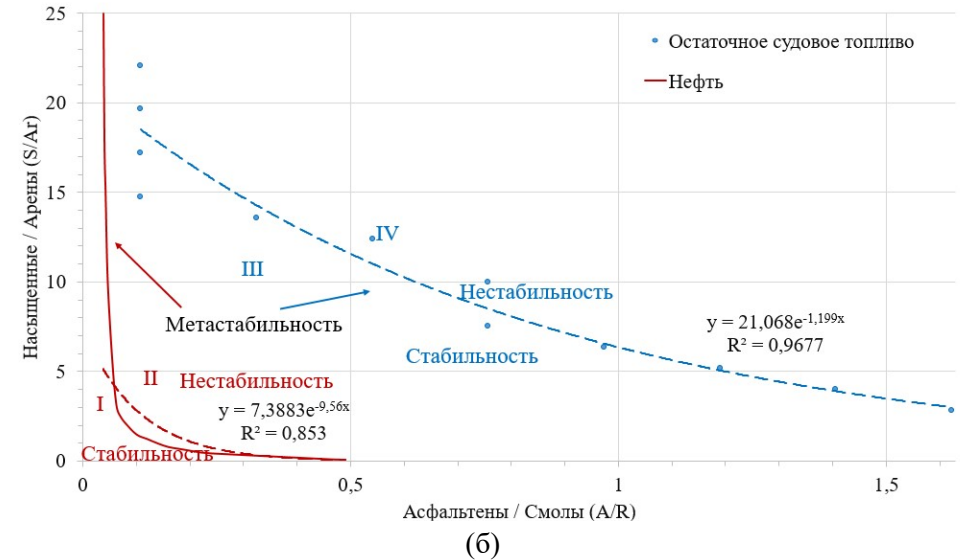
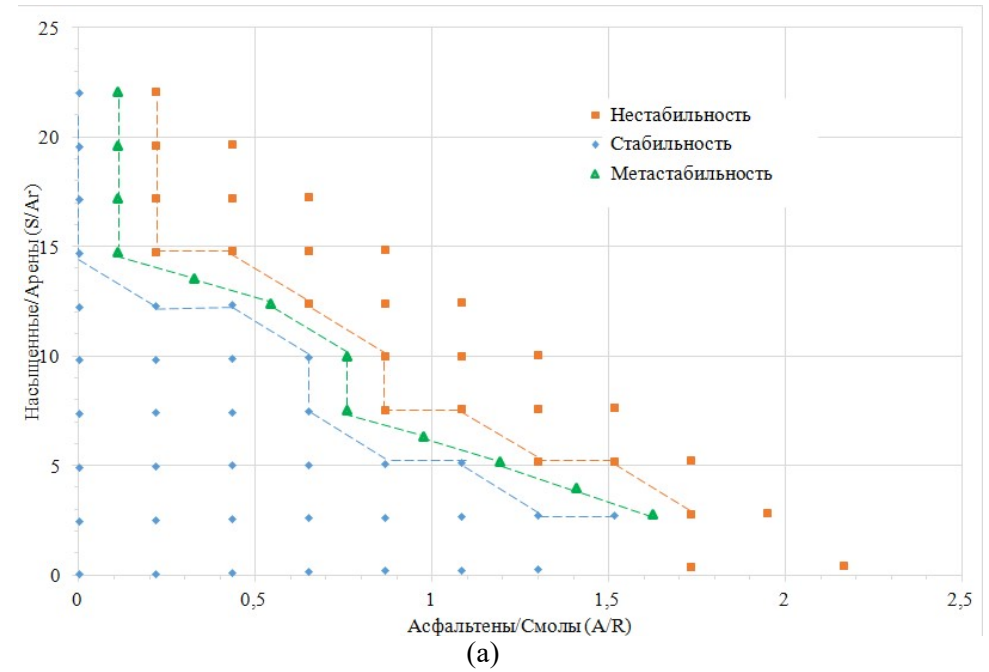


Рисунок 6 – Построение линий стабильности, нестабильности и метастабильности остаточного судового топлива ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК для метода Станкевича

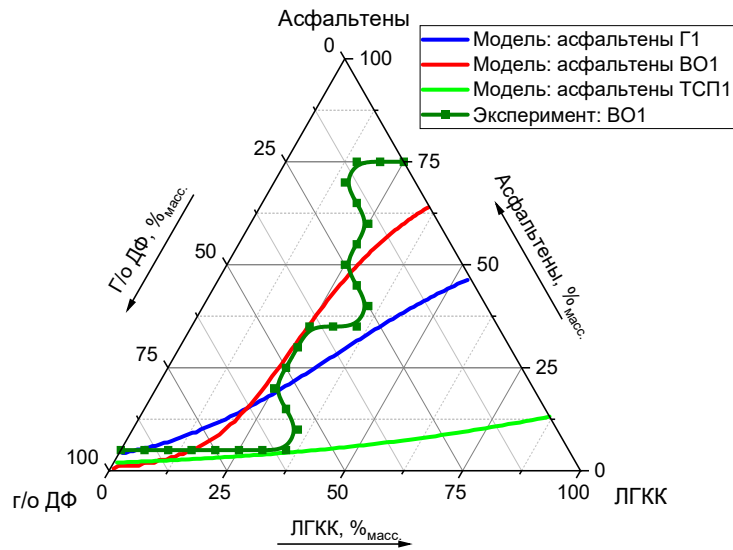


Рисунок 7 – Результаты моделирования системы асфальтены – г/о ДФ – ЛГКК в сравнении с экспериментальными данными