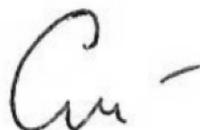


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Смышляева Ксения Игоревна



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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Поваров В.Г.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАБИЛЬНЫХ НИЗКОСЕРНИСТЫХ ОСТАТОЧНЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ	11
1.1 Способы получения низкосернистых остаточных судовых топлив и снижения экологического ущерба от их использования.....	14
1.1.1 Технологии селективного компаундирования в получении судовых топлив.....	15
1.1.2 Технологии прямой гидрогенизации нефтяных остатков.....	16
1.1.3 Использование альтернативных видов энергоресурсов в качестве судовых топлив.....	18
1.1.4 Скрубберы для очистки выхлопных газов.....	20
1.1.5 Обоснование целесообразности использования судовых топлив на нефтяной основе.....	21
1.2 Седиментационная устойчивость низкосернистых остаточных судовых топлив ...	23
1.2.1 Судовые топлива как многокомпонентные углеводородные системы.....	24
1.2.3 Оценка и прогнозирование седиментационной устойчивости многокомпонентных углеводородных систем.....	26
1.2.4 Способы повышения седиментационной устойчивости остаточных судовых топлив.....	29
1.3 Современные представления о строении асфальтенов.....	30
1.3.1 Модель Йена.....	38
1.3.2 Модифицированная модель Йена.....	39
1.3.3 Модель совместимости Вихе.....	40
1.3.4 Модель агрегации асфальтенов по Рогелю.....	40
1.3.5 Агрегация асфальтенов посредством блинного связывания.....	41
1.4 Выводы к главе 1.....	42
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ОСТАТОЧНЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ	45
2.1 Объекты исследования.....	45
2.2 Выделение асфальтенов различного генезиса из многокомпонентных углеводородных систем.....	46
2.3 Оценка влияния асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив.....	46
2.4 Спектральные методы анализа асфальтенов.....	47

2.4.1 Методика определения морфологии поверхности асфальтенов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).....	47
2.4.2 Определение С, Н, N-состава методом реакционной газовой хроматографии.....	47
2.4.3 Определение неорганических примесей в асфальтенах методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	48
2.4.4 Определение группового состава методом ИК-Фурье спектроскопии.....	48
2.4.5 Определение структурно-группового состава методом ¹ H-ЯМР и ¹³ C-ЯМР анализа.....	50
2.4.6 Определение параметров кристаллической решетки методом порошковой рентгеновской дифрактографии.....	51
2.5 Криоскопический метод определения средней молекулярной массы и метод расчета усредненных брутто-формул асфальтенов.....	53
2.6 Методы прогнозирования седиментационной устойчивости многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов.....	54
2.6.1 Экспериментальный метод построения трехкомпонентных фазовых диаграмм стабильности.....	54
2.6.2 Прогнозирование стабильности топлива по методу графического критерия устойчивости А.Б. Станкевича.....	56
2.6.3 Оценка стабильности асфальтенов в смеси углеводородов с использованием модельных теорий растворов.....	57
2.7 Стандартизированные методы определения физико-химических свойств стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив и их компонентов.....	61
2.7.1 Методы определения углеводородного состава среднедистиллятных и остаточных углеводородных топлив.....	63
2.8 Выводы к главе 2.....	66
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УСТАНОВЛЕНИЮ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА.....	67
3.1 Сканирующая электронная микроскопия (SEM).....	68
3.2 Определение элементного состава методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и на анализаторе LECO CHN628.....	71
3.3 Определение средней молекулярной массы и брутто-формулы асфальтенов.....	74
3.4 ИК-Фурье спектроскопия (FT-IR).....	75
3.5 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (NMR).....	78
3.6 Гипотетические молекулы асфальтенов.....	89

3.7 Рентгенофазовый анализ (XRD)	91
3.8 Выводы к главе 3	95
ГЛАВА 4 СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОСЕРНИСТЫХ КОМПАУНДИРОВАННЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ	97
4.1 Установление закономерности влияния генезиса асфальтенов на стабильность остаточного судового топлива	98
4.2 Экспериментальные диаграммы стабильности	101
4.2.1 Трехкомпонентные фазовые диаграммы стабильности	101
4.2.2 Описание стабильности по методу критерия А.Б. Станкевича	106
4.3 Прогнозирование стабильности остаточного судового топлива по усредненному групповому составу.....	108
4.4 Выводы к главе 4	110
ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ НИЗКОСЕРНИСТЫХ ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.....	113
5.1 Компонентный состав низкосернистых остаточных судовых топлив	113
5.2 Расчет чистой прибыли при производстве низкосернистого остаточного судового топлива	118
5.3 Выводы к главе 5	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ А Заявка на патент.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации	133

ВВЕДЕНИЕ

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-нафтеновые 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: Сюняев З.И., Капустин В.М., Кондрашева Н.К., Якубов М.Р. и их ученики. Кондрашева Н.К. 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. Используются физико-химические

методы исследования асфальтенов: сканирующая электронная микроскопия, CHN-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 асфальтеносодержащих 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, приложение А). Экспериментальные данные по исследованию фазообразования в многокомпонентных топливных системах представляют интерес в процессе деятельности АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан»), что подтверждается актом о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации (Приложение Б).

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 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 работах (пункты списка литературы 29, 109, 121, 122), 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, 3 статьи - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Подана 1 заявка на патент.

Структура диссертации. 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, а так же 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.

ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАБИЛЬНЫХ НИЗКОСЕРНИСТЫХ ОСТАТОЧНЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ

Углеводородные многокомпонентные системы (УВМС) имеют большое значение в современной промышленности [58, 92]. При этом они могут включать компоненты как природного, так и термодеструктивного происхождения. К углеводородам присутствующим в нефти относятся: насыщенные углеводороды (парафины, нафтены), ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (соответственно: saturates, aromatics, resins, asphaltenes – SARA) [88, 110, 161].

Сырая нефть и продукты первичной переработки нефти (атмосферной и вакуумной перегонки) являются природными углеводородными многокомпонентными системами, так как при фракционировании не происходит химических реакций разложения (крекинга), а разделение на фракции осуществляется только за счет физического процесса [88].

При вторичных процессах переработки нефти, в результате химических реакций, вызванных термобарическими условиями, происходит образование УВМС вторичного происхождения. Условно можно считать, что сложность УВМС возрастает по мере роста средней молекулярной массы и температурам кипения в ряду: нефть→мазут→гудрон. Это вызвано, в том числе ростом содержания наиболее высокомолекулярных соединений – асфальтенов [60, 84, 102]. В асфальтенах концентрируется до 95-98 % гетероатомов, содержащихся в нефтяном сырье, включая серу, азот, кислород и металлы [44, 70, 73, 77].

Углеводородные многокомпонентные системы, содержащие асфальтены, называются тяжелыми нефтяными остатками [33]. Данный вид энергетического ресурса исторически востребован для применения на большегрузных судах [136]. Задача, связанная с оптимизацией компонентного состава судового топлива, состоящего из парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, осложненная введением новых экологических требований по содержанию серы [78, 142], заставляет производителей смешивать несовместимые компоненты [1, 18, 138]. В практике производства нефтяных топлив используют термин «несовместимые компоненты», подразумевая компоненты, при смешивании которых топливная смесь утрачивает седиментационную устойчивость (становится нестабильной) по тем или иным причинам.

Типовая схема нефтеперерабатывающего завода с производством компонентов судового топлива представлена на рисунке 1.1. Нефтяные фракции – компоненты судовых топлив выделены полужирным шрифтом.

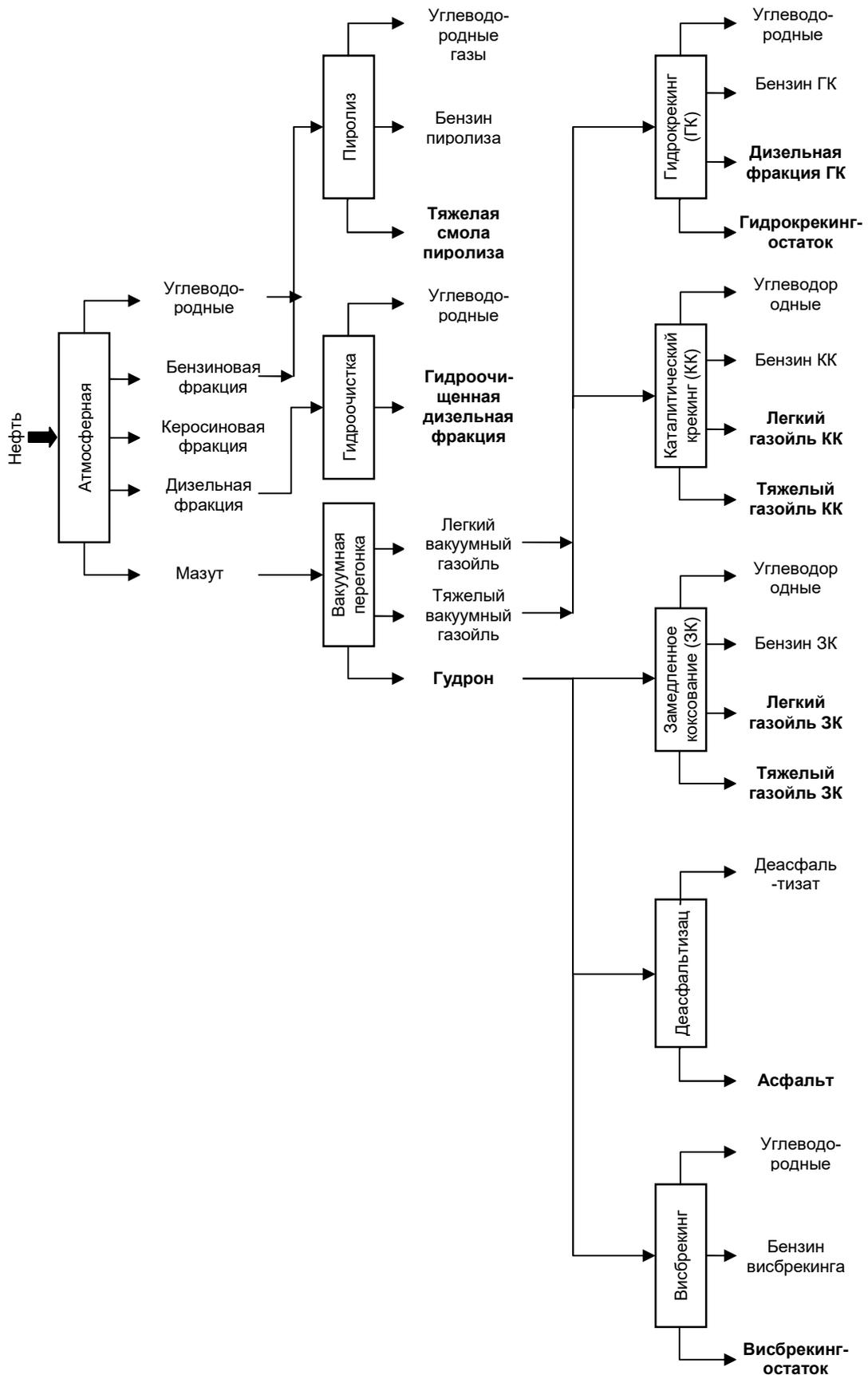


Рисунок 1.1 – Типовая схема нефтеперерабатывающего завода с производством компонентов судового топлива

Обезвоженная и обессоленная нефть поступает на установку атмосферной перегонки нефти, где разделяется на углеводородный газ, бензиновую, керосиновую, дизельную фракции и мазут.

Углеводородные газы и прямогонная бензиновая фракция поступают на установку пиролиза, где происходит крекинг сырья с получением газов пиролиза (сырья для нефтехимии), бензина пиролиза, тяжелой смолы пиролиза (ТСП). ТСП может быть использована в качестве компонента судовых топлив (СТ) [6].

Прямогонная дизельная фракция с установки атмосферной дистилляции поступает на установку гидроочистки, где происходит очистка сырья от гетероатомных соединений, главным образом от соединений серым [3]. Продуктами процесса являются гидроочищенная прямогонная дизельная фракция и углеводородные газы. Гидроочищенная прямогонная дизельная фракция может быть использована в качестве компонента судовых топлив (СТ) [6].

Остаток атмосферной перегонки нефти – мазут поступает на установку вакуумной дистилляции для минимизации реакций крекинга при дистилляции высококипящего сырья. На установке вакуумной дистилляции происходит разделение мазута на легкий и тяжелый вакуумные газойли. Остатком вакуумной перегонки является гудрон, который может быть использован в качестве компонента СТ [6].

Смесь легкого и тяжелого вакуумного газойля поступает на установки гидрокрекинга и каталитического крекинга.

Процесс гидрокрекинга – это гидрокаталитический процесс, направленный на получение высококачественных низкосернистых моторных топлив из смеси вакуумных газойлей. Продуктами процесса гидрокрекинга являются углеводородные газы, бензин гидрокрекинга, дизельная фракция гидрокрекинга и гидрокрекинг-остаток [3]. Дизельная фракция гидрокрекинга может быть использована в качестве компонента СТ [83].

Смесь легкого и тяжелого вакуумных газойлей поступают на установку каталитического крекинга с целью получения ценных углеводородных газов (сырья для нефтехимических производств), а также бензиновой фракции с высоким октановым числом. Побочными продуктами данного процесса являются высокоароматизированные легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга, которые могут быть использованы в качестве компонентов СТ [6].

Гудрон с установки вакуумной дистилляции поступает на установки замедленного коксования, деасфальтизации и висбрекинга.

Процесс замедленного коксования направлен на производство нефтяного кокса, используемого в металлургической промышленности [64]. Кроме того, в ходе данного процесса образуются углеводородные газы, бензиновая фракция и легкий и тяжелый газойли

замедленного коксования. Легкий и тяжелый газойли замедленного коксования могут быть использованы в качестве компонентов судовых топлив [82].

Процесс деасфальтизации гудрона заключается в удалении асфальто-смолистых и части полициклических ароматических соединений для подготовки сырья к дальнейшей очистке и депарафинизации при производстве масел [3]. Целевым продуктом данного процесса является деасфальтизат, а побочным – асфальт, который может быть использован как компонент СТ [12].

Мягкий термический крекинг гудрона называется висбрекингом. Данный процесс направлен на снижение вязкости гудрона для получения висбрекинг-остатка (котельного топлива). Висбрекинг-остаток может быть использован как компонент СТ [6, 12].

Атмосферная и вакуумная перегонка относятся к первичным процессам нефтепереработки, а гидроочистка, пиролиз, деасфальтизация, гидрокрекинг, замедленное коксование, висбрекинг и каталитический крекинг – к вторичным процессам [3].

1.1 Способы получения низкосернистых остаточных судовых топлив и снижения экологического ущерба от их использования

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 перевозки. Так, в 2019 году морским транспортом было перевезено 11 млрд. тонн грузов, что создало потребность в судовом топливе (СТ) порядка 233 млн. тонн в год [142]. Согласно докладу Международной морской организации (ИМО) ежегодно в мире в судовое топливо перерабатывается 300 млн. тонн нефти [163].

Традиционно на судах используют топливо, которое представляет собой смесь нефтяных фракций. Данное углеводородное судовое топливо подразделяется на два основных вида: остаточное и дистиллятное [142]. Дистиллятное судовое топливо (ДСТ) производят путем компаундирования дистиллятных фракций, полученных в ходе первичных и вторичных процессов переработки нефти. ДСТ применяется на судах с высокооборотными и среднеоборотными двигателями. Остаточное судовое топливо (ОСТ) производят путем компаундирования остаточных фракций с дистиллятными фракциями первичных и вторичных процессоров нефтепереработки. ОСТ применяется на судах с малооборотными и среднеоборотными двигателями.

Качество остаточных и дистиллятных судовых топлив регламентируется двумя основными документами: международным стандартом ISO 8217:2012 и российским аналогом ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия». Согласно этим стандартам судовое топливо классифицируется на 4 марки ДСТ и 11 марок ОСТ [13–15, 19, 22].

Судовое топливо на международных рынках нефтепродуктов представлено следующими видами: IFO 380, IFO 180, LS 380, LS 180, MDO, MGO [14, 127].

По мере роста морской промышленности выбросы загрязняющих веществ в воздух увеличиваются. ИМО отвечает за развитие международного судоходства в направлении обеспечения безопасности и охраны окружающей среды. Первый стандарт, касающийся загрязнения, был введен в 1973 году с конвенцией МАРПОЛ 73/78. Она включала загрязнение по случайным и эксплуатационным причинам. Последние правила включают в себя контроль топливных стандартов и сокращение выбросов оксидов углерода, азота и серы. Ограничения, введенные в действие в 2020 году, предусматривают снижение содержания серы в топливе до 0,5 % масс. в открытом море и 0,1 % масс. в зонах особого экологического контроля (SECA) [78, 142]. И, если в случае с ДСТ, добиться требуемых показателей по содержанию серы не составляет значительных трудностей, поскольку углеводородный состав и вязкостные свойства системы позволяют легко подвергать гидрогенизационным процессам сероочистки (гидроочистка и гидрокрекинг), то получение низкосернистого ОСТ – достаточно более длительный с химической и технологической точки зрения процесс.

Ужесточения экологических норм закономерно приводит к мировому росту спроса на низкосернистое остаточное судовое топливо, поскольку именно данный вид топлива применяется для большегрузных судов. К настоящему моменту судоходная отрасль имеет в своем распоряжении несколько вариантов, позволяющих соблюдать предъявляемые экологические требования, сохраняя при этом уровень производства: селективное компаундирование, гидрогенизация, использование альтернативных видов топлив (сжиженный природный газ, биотопливо, топливо на основе спирта, водородное топливо, аммиак, солнечная энергия), установка скрубберов.

1.1.1 Технологии селективного компаундирования в получении судовых топлив

Компании Sunoco Partners Marketing & Terminals L.P., Shell, Mawetal предложили технологии получения низкосернистых остаточных судовых топлив (с содержанием серы до 0,50 % масс.) путем селективного компаундирования, суть которого заключается в смешивании серистых остаточных нефтяных фракций первичных или вторичных процессов переработки нефти с низкосернистыми среднестиллятными фракциями гидрогенизационных процессов для получения топлива [53, 59, 151]. Данный способ получения судового топлива является наиболее дешевым и не требующим больших капитальных вложений.

Компанией Sunoco Partners Marketing & Terminals L.P. предложена технология получения судового топлива с низким содержанием серы (US20150353851A1). Данный способ заключается в получении судового топлива путем селективного компаундирования мазута в

количестве от 15 до 50 % масс. и дистиллятной фракции – гидроочищенной прямогонной дизельной фракции в количестве от 50 до 85 % масс. Содержание серы в судовом топливе по данной технологии составляет менее 1000 ppm (0,1 % масс.) [53].

Нефтяная компания Shell предложила технологию производства низкосернистого судового топлива методом селективного компаундирования. Shell (US008987537B1) предлагает смешивать сернистые фракции с малосернистыми. Судовое топливо по данной технологии состоит из остаточных серистых фракций от 50 до 90 % масс. и негидроочищенной или гидроочищенной фракции (или их комбинации) от 10 до 50 % масс. Полученные образцы судового топлива содержат до 0,1 % масс. серы. Остаточный компонент СТ – мазут с установки первичной перегонки нефти. Негидроочищенная фракция – тяжелый остаток каталитического крекинга или термокрекинга, газойль пиролиза, легкий рецикловый газойль (легкий газойль каталитического крекинга) [59].

Фирма Mawetal запатентовала технологию получения «Экологически чистого судового топлива» (US20190093026A1), заключающуюся в уменьшении содержания сернистых соединений в судовом топливе путем подбора оптимального конца кипения фракций – компонентов судовых топлив. Подбор оптимального конца кипения компонентов СТ определяет содержание соединений серы в топливе. Таким образом, количество гетероорганических соединений во фракции нефти увеличивается экспоненциально температуре кипения. По данной технологии получают судовое топливо с содержанием серы менее 0,5 % масс. [151]. По сути дела в этой технологии применяется контроль физико-химического свойства (температуры конца кипения) для получения низкосернистого топлива.

1.1.2 Технологии прямой гидрогенизации нефтяных остатков

Гидрогенизация является наиболее распространенным методом снижения содержания серы в углеводородном сырье, используемым в промышленности сегодня. Гидрогенизация – это гидрооблагораживание нефтяных фракций посредством разрыва связей C-S, C-N, C-O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойных связей [3]. Гидрогенизация включает такие процессы как гидроочистка, гидрокрекинг. Данный процесс включает в себя реакцию нефтяных фракций с водородом в присутствии катализатора при высоких температурах (до 400 °С) и давлении (до 100 атм). Данный метод используется для производства дистиллятного судового топлива. Затраты на гидродесульфуризацию тяжелых остаточных фракций значительно больше, так как требуется более высокое давление водорода (до 30 МПа) и более высокие температуры для удаления высокомолекулярных сернистых соединений. Недостатками данного метода являются быстрое отравление катализатора, а также снижение температуры застывания, вызванное увеличением содержания парафинов из-за

реакций гидрирования и дециклизации аренов [142]. На сегодняшний момент существует только одна промышленно действующая установка прямой гидрогенизации нефтяных остатков, разработанная компанией UOP и располагающаяся в США [21].

Magema Technology разработала (US010655074B2) технологию, позволяющую получать остаточное судовое топливо с низким или ультранизким содержанием серы от 0,50 до 0,05% масс. методом гидрогенизации сернистого остаточного судового топлива. Технология заключается в том, что ОСТ с высоким содержанием серы (5,0-1,0 % масс.) смешивают с ВСГ (водородсодержащим газом). Затем смесь поступает в реакторы гидроочистки. Реакторы гидроочистки, которые используются в данной технологии, могут иметь стационарный, движущийся или кипящий слой катализатора. После гидрогенизации при давлении до 20 МПа и температуре 260-480 °С, проводят разделение продуктов реакции, газообразные продукты отделяют от целевого продукта – остаточного судового топлива с низким или ультранизким содержанием серы [98].

Компания ExxonMobil предложила технологию (US20170183575A1) получения низкосернистого остаточного судового топлива путем гидрогенизации деасфальтизированных остаточных компонентов судовых топлив.

Сырьем процесса деасфальтизации являются остаточные нефтяные фракции (400-570 °С), такие как гудрон и битум. Высокую степень очистки от асфальтенов можно достичь путем сольвентной деасфальтизации. В качестве растворителей для деасфальтизации используются n-парафины C_4H_{10} - C_7H_{16} . Деасфальтизат компаундируют с вакуумным газойлем. Полученную смесь подвергают одному или нескольким гидрогенизационным процессам (каталитическая депарафинизация, гидроочистка, гидроочистка/гидрирование ароматических соединений, гидрокрекинг). По данной технологии получают продукт с низким содержанием соединений серы, что делает возможным его использование в качестве низкосернистого ОСТ [113].

Французский институт нефти (IFP Energies nouvelles) разработал технологию получения остаточного судового топлива из мазута (US20160122666A1). В качестве сырья используется тяжелые нефтяные фракции с содержанием серы более 0,5 % масс., с температурой начала кипения выше 350 °С и температурой конца кипения выше 450 °С.

Процесс получения ОСТ заключается в гидроочистке сырья на первой стадии, после чего газопродуктовую смесь разделяют, а полученный на первой стадии продукт подвергают гидрокрекингу. Реактор гидрокрекинга включает один или более реактор «гибридного» типа [149].

1.1.3 Использование альтернативных видов энергоресурсов в качестве судовых топлив

Ужесточение экологических норм, налагаемых регулирующими органами на морские перевозки, служит катализатором эволюции существующей практики управления судовыми операциями. Судовые операторы должны изучить все возможные улучшения, ведущие к сокращению выбросов парниковых газов, вызванных судоходством, такие как повышение эффективности использования топлива, оптимизация судоходных маршрутов, улучшение управления запасами и использование альтернативных чистых видов топлива [39].

Альтернативные виды топлива, такие как сжиженный природный газ (СПГ) [61, 74, 139], биотопливо [78, 85, 97], топливо на основе спирта [52, 80, 104], водородное топливо [107, 154, 159], аммиак [71, 117], солнечная энергия [142] могут помочь исключить или снизить выбросы диоксида серы, оксидов азота и парниковых газов. Но использование альтернативных видов топлива требует значительного изменения в корабельных силовых установках.

Сжиженный природный газ

Сжиженный природный газ (СПГ) состоит из смеси углеводородов, при этом метан является основным компонентом (от 87 до 99 % мол. [40]), а остальными – этан, пропан, бутан, пентан, вода, водород, азот, углекислый газ и другие газы. Природный газ – горючий газ без цвета и запаха, нетоксичный, некоррозионный [39]. При его использовании происходит снижение выбросов оксидов серы, азота, углевода, а также твердых частиц по сравнению с остаточным судовым топливом [62, 142, 156, 158]. Кроме того, СПГ имеет невысокую стоимость.

Основным недостатком глобального использования сжиженного природного газа в качестве топлива для судов являются необходимость переоборудования судовых топливных систем, использующих традиционное нефтяное топливо, под данный вид топлива [4, 72, 142]. Кроме того, существует опасность взрыва при утечке СПГ, поэтому необходимо серьезное обучение экипажа. Большинство портов в настоящее время не предоставляют возможность бункеровки СПГ, поэтому суда, использующие СПГ, ограничены траекториями вблизи этих портов [52, 79].

Топливо на спиртовой основе

Метанол также является потенциально интересным топливом для судоходства и сравним по эффективности и экологичности с СПГ. Метанол производят из синтез-газа, который получают из природного газа или биомассы [142, 152].

К преимуществам использования метанола в качестве судового топлива относятся: отсутствие соединений серы, значительное снижение оксидов азота и диоксида углерода в отработавших газах; метанол при стандартной температуре и давлении – жидкость, что упрощает обращение с ним, делая его более безопасным по сравнению с СПГ; разливы

метанола наносят меньший вред окружающей среде по сравнению с разливом нефтяного топлива [52, 78]. Основным недостатком использования метанола в качестве топлива для судов является его токсичность [78, 152].

Этанол и метанол также предлагается использовать в смеси с нефтяными фракциями в качестве топлива для судов, что позволяет снизить содержание серы в нефтяном топливе. Недостатками данного вида топлива по сравнению с нефтяным является низкая температура вспышки, что требует повышенных мер безопасности, а также меньшая калорийность, что требует больших объемов топлива и мест для его хранения [142].

Водородное топливо

Вопрос о возможности применения водородного топлива в качестве замены традиционным видам нефтяного топлива достаточно широко обсуждается в современном мире [93]. Существует несколько методов промышленного производства водорода с использованием для этого различных сырьевых источников. Наибольшее количество его производят из природного газа путем парового риформинга метана [39].

Преимуществами использования водородного топлива являются высокое содержание энергии на единицу массы, легкая воспламеняемость в присутствии воздуха, отсутствие оксидов серы, азота и углерода в газах сгорания.

Недостатками топлива на основе водорода является относительно низкая теплотворная способность на единицу объема из-за низкой плотности, что требует специальной конструкции двигателя. Для морского применения использование водорода в качестве моторного топлива для мобилизации судна вместо обычного дизельного топлива с той же производительностью потребует больших размеров двигателя. Кроме того, в связи с взрывоопасностью водорода, сложностью его хранения и транспортировки, перспективы использования его самостоятельно в качестве судового топлива в настоящий момент носят эфемерный характер [107, 154, 159].

Аммиак

Большими перспективами для промышленной реализации использования в качестве экологической альтернативы нефтяному топливу в сравнении с водородом является аммиак. К числу преимуществ использования аммиака относится отсутствие парниковых газов (или углеродная нейтральность), выбросов окислов серы при его сжигании, так как в его составе нет углерода и серы [142]. А также высокая теплотворная способность и меньшая пожароопасность по сравнению с некоторыми другими видами топлива [39].

Недостатками данного вида топлива является токсичность (при этом меньшая, чем у метанола) [39], низкая скорость сгорания, что требует стимулятора сгорания (например, водорода, спиртов, дизельного топлива) и двухтопливных систем хранения. Кроме того, при

сжигании аммиака образуются оксиды азота, что требует каталитических систем для предотвращения выбросов NO_x [142].

Биотопливо

Биотопливо имеет большой потенциал для сокращения выбросов парниковых газов. Биотопливо производится из возобновляемого сырья – биомассы, такой, например как лесные и сельскохозяйственные остатки, растительные сахара, растительные масла и водоросли. К биотопливам в частности относится биодизельное топливо (или «зеленое» дизельное топливо) [142].

По сравнению с нефтяным топливом, биотопливо содержит значительно меньшее количество серы и азота, что приводит к меньшим объемам выбросов оксидов серы и азота [142, 152]. Недостатками применения биотоплива в качестве судового являются его меньшая калорийность по сравнению с традиционным нефтяным топливом, а также более высокая кислотность, что снижает срок службы деталей двигателя [152]. Биотопливо может использоваться как самостоятельный вид топлива или в смеси с традиционным нефтяным судовым топливом – до 7 % в соответствии со стандартом ISO 8217:2017 [142].

Солнечная энергия

Одним из наименее распространенных видов альтернативных топлив является солнечная энергия. Однако солнечная энергия может быть использована для небольших судов с короткими траекториями или как вариант частичной замены традиционных видов топлива. Ограниченность данного использования данного вида топлива вызвано главным образом ограниченностью площади бортового пространства [142].

1.1.4 Скрубберы для очистки выхлопных газов

Скрубберы позволяют очищать выхлопные газы при использовании судном сернистого топлива и тем самым снижать выбросы оксидов серы. После очистки выхлопные газы имеют на 90 % меньшее содержание сернистого ангидрида и на 60 % меньшее содержание твердых частиц. Самыми доступными являются мокрые скрубберы, в которых очищающей средой является либо морская вода, либо вода с добавлением щелочи.

Преимуществами данного способа снижения выбросов являются: доступность бункеровочных сооружений; доступность скрубберов; низкая цена топлива.

Недостатками данного способа являются: высокая цена скруббера, большой размер скруббера, затраты времени на переоборудование судна, необходимость в емкости для хранения отходов после очистки; сброс отработанного раствора солей в воду [25, 37].

1.1.5 Обоснование целесообразности использования судовых топлив на нефтяной основе

Учитывая энергию, затрачиваемую на тонну груза на километр, судоходство является наиболее энергоэффективным видом транспорта. В целом морской транспорт обеспечивает эффективную, надежную и экономичную торговлю. В таблице 1.1 представлено энергетическое содержание некоторых видов топлива. Наибольшую низшую теплоту сгорания на 1 кг имеет сжиженный природный газ (за исключением водорода).

Таблица 1.1 – Энергетическое содержание некоторых видов топлива

Топливо	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
Нефть [17]	41,0
СПГ [9]	45,0
Дизельное топливо [7]	42,4
Мазут [17]	41,9
Метанол [8]	20,2
Водород [38]	142,0
Остаточное судовое топливо [17]	40,6

Мероприятия необходимые для снижения выбросов серы неизбежно несут дополнительные расходы для судовладельцев. Судовладельцам необходимо переоборудовать флот или использовать альтернативное топливо исходя из экономической эффективности и сложности установки дополнительных технических средств [11].

Одним из вариантов снижения выбросов соединений серы с судов является установка скрубберов. Капитальные и эксплуатационные затраты на установку и обслуживание скрубберов достаточно высоки: стоимость скруббера – 2-5 млн. USD, установка – 3 млн. USD, текущие затраты – 500 тыс. USD. Кроме того, следует учитывать, что время простоя судна в сухом доке для установки скрубберов может варьироваться от 6 до 12 месяцев. Устанавливать такое оборудование на судах с водоизмещением до 8 тыс. т экономически нецелесообразно. Таким образом, данный вариант не является оптимальным и наиболее экономичным для всех видов судов [24].

В таблице 1.2 представлено сравнение цен на несколько видов топлива. Наиболее дешевым видом топлива на 1 ГДж энергии, которые представлены в таблице 1.1, является ОСТ и СПГ.

СПГ является наименее дорогим топливом, почти вдвое дешевле сырой нефти и порядка 30 % от стоимости дизельного топлива. Однако стоимость постройки СПГ судна намного выше, а технология постройки сложнее, чем у других видов грузовых судов. Цепочка поставок СПГ и

бункеровка имеет ограничения, в результате чего многие порты не работают с данным видом топлива.

Таблица 1.2 – Сравнение цен на несколько видов топлива [39]

Топливо	Цена, USD/ГДж
Остаточное судовое топливо	9,41–14,11
Дистиллятное судовое топливо	14,11–22,35
Сжиженный природный газ	8,23–14,11
Водород	12,00
Аммиак	28,20
Метанол	16,30
Диметилвый эфир	15,06

Переход на дистиллятное топливо приведет к значительному увеличению стоимости топлива, а также может потребоваться модернизация судна по причине того, что вязкость дистиллятного топлива существенно ниже [11].

Среди этих видов топлива аммиак и метанол, по-видимому, являются двумя основными вариантами топлива для глубоководных перевозок в будущем, в основном из-за их стоимости, способности интегрироваться с существующей технологией судовых двигателей и доступности ресурсов. Выбор аммиака и метанола также обусловлен тем фактом, что оба продукта уже широко перевозятся в качестве грузов на судах из-за их глобального спроса. Это относительно упростило бы модернизацию существующих кораблей и двигателей; в то время как метанол может подходящим образом сжигаться в адаптированных судовых дизельных двигателях, а также может использоваться в качестве альтернативного топлива с чистым водородом в топливных элементах, в настоящее время продолжаются исследования аммиака в качестве дизельного топлива [39].

Общий годовой выпуск низкосернистого топлива на нефтеперерабатывающих заводах России в 2019 году составлял около 300 тыс. т, что по разным оценкам составляет примерно 5 % от общей потребности в российском морском бункерном топливе [78]. В ближайшие 5–6 лет прогнозируется увеличение объемов производства низкосернистого судового топлива.

Таким образом, низкосернистое остаточное судовое топливо является оптимальным как по теплотворной способности, так и по цене. При этом не требуется ни установки дополнительных газоочистных устройств на судне, ни перестройки двигателей.

1.2 Седиментационная устойчивость низкосернистых остаточных судовых топлив

Основной проблемой, которую необходимо решить при получении низкосернистых остаточных судовых топлив путем селективного компаундирования, является обеспечение стабильности смесового остаточного судового топлива при его хранении, транспортировке и использовании [133].

Седиментация — это оседание частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести и силы вязкого трения, пропорциональной скорости оседания частицы. Чем меньше вязкость и плотность судового топлива, тем интенсивнее идёт процесс седиментации [31].

Нестабильность в судовом топливе возникает из-за смешения несовместимых компонентов – остаточных и дистиллятных. В качестве малосернистых компонентов судовых топлив используются дистиллятные нефтяные фракции парафино-нафтенового основания (например, дизельные фракции) [134, 144]. В качестве остаточных компонентов судового топлива вместе с мазутами рассматривают возможность использования нефтепродуктов различного генезиса, таких как: гудроны [54, 69, 130], остатки висбрекинга [120, 131, 132], тяжелые смолы пиролиза [68, 129, 136]. Топливо теряет седиментационную устойчивость в связи с выпадением в осадок асфальтенов, содержание которых в нефтяной фракции может достигать 30 % и более [115, 147]. Моделирование процесса получения низкосернистых остаточных судовых топлив с использованием машинных методов и расчетом параметров растворимости молекулярной динамикой подтверждают негативное влияние насыщенных углеводородов, содержащихся в дистиллятных нефтяных фракциях, на агрегацию и седиментацию асфальтенов [135, 162].

Общепринятым критерием оценки стабильности (или нестабильности) остаточного судового топлива в соответствии с ГОСТ 32510-2013 (ISO 8217:2017) является показатель «общий осадок после старения» (total sediment aged, TSA), который определяется в соответствии с ISO 10307-2:2009.

Следует учесть и тот факт, что асфальтены, полученные из различного по генезису углеводородного сырья, обладают различным составом, структурой, молекулярной массой [141, 160], и имеют различные параметры растворимости в углеводородном топливе постоянного состава [76, 91, 101]. Кроме того, стабильность асфальтенов, входящих в состав остатков атмосферной и вакуумной перегонки нефтяного сырья, снижается в результате процессов термического разложения – термического крекинга, висбрекинга или замедленного коксования [111, 143, 155].

Углеводородный состав топлива имеет определяющее значение на стабильность углеводородной топливной системы. В судовом топливе богатом ароматическими углеводородами, асфальтены могут быть в диспергированном состоянии, а в топливе,

содержащем избыточное количество парафинов, может образоваться осадок блокирующий топливную систему судна из-за агрегации и седиментации асфальтенов [142].

1.2.1 Судовые топлива как многокомпонентные углеводородные системы

Углеводородное остаточное судовое топливо является многокомпонентной смесью [146]. Остаточное судовое топливо – это топливо, получаемое на базе как дистиллятных фракций, так и остаточных нефтяных фракций, которые состоят из алканов, нафтенов, аренов, олефинов, смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов [44].

Производители судового топлива и их конечные потребители сталкиваются с проблемами, связанными с нестабильностью топлива, что приводит к образованию осадка в резервуарах для хранения и закупорке топливных систем судовых двигателей. Эта нестабильность вызвана повторным тепловым воздействием или старением топлива при его длительном хранении. Поэтому судовое топливо должно производиться с определенной степенью запаса ароматичности для предотвращения осаждения молекул асфальтенов [146].

Во второй половине XX-ого века к проблеме стабильности остаточных судовых топлив были применены представления коллоидной химии. Согласно этим представлениям, судовое топливо представляет собой многокомпонентную смесь, которая проявляет, в зависимости от сочетания внешних факторов, свойства дисперсной системы. Смолисто-асфальтовые вещества и парафины выступают в данной системе в качестве дисперсной фазы и комбинация других неполярных или слабополярных углеводородов – в качестве дисперсионной среды. Предполагалось, что стабильность этих систем зависит от толщины оболочки асфальтена сольвата, которая является структурно-механическим барьером, предотвращающим объединение асфальтенов [32, 96].

Определяющее значение для стабильности остаточного судового топлива имеет углеводородный состав топливной системы [22, 44, 65]. Как отмечалось выше, нефтяные фракции подразделяются на четыре аналитические группы соединений по растворимости: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (SARA) [23].

При классификации групповых компонентов по сольвентному способу Ричардсона выделяют следующие компоненты остаточных углеводородных топлив: мальтены (γ -фракция, heptane-soluble – HS), асфальтены (β -фракция, heptan-insoluble and toluene-soluble – HI-TS), карбены (α_2 -фракция, toluene-insoluble и quinoline-soluble – TI-QS), карбоиды (α_1 -фракция, toluene-insoluble и quinoline-insoluble – TI-QI) [55].

Насыщенные соединения, ароматические соединения и смолы, образующие окружающую непрерывную фазу, в совокупности называют мальтеновой фракцией. Фракция смол полярна, но имеет меньшую полярность, чем асфальтены, в то время как фракции

насыщенных соединений относительно неполярны. В сложной смеси, такой как остаточное углеводородное топливо, асфальтены и окружающая фракция мальтеновой матрицы остаются в виде коллоидной дисперсии до тех пор, пока влияние молекул растворителя (то есть мальтеновой фракции) (дисперсия, полярность и водородные связи) на молекулы асфальтенов не превышает определенной величины. Поскольку асфальтены обладают высокой полярностью и потенциалом водородных связей, окружающая мальтеновая фракция также должна иметь аналогичные слабосвязывающие свойства для поддержания стабильной суспензии. Считается, что смолы играют ключевую роль в поддержании этого равновесия. Добавление неполярных растворителей (включая дистиллятные фракции) к тяжелому топливу снизит растворимость асфальтенов в растворе и может привести к их выпадению из раствора и осаждению. Именно склонность к осаждению асфальтенов из тяжелого топлива определяет стабильность топлива и смеси [77].

При компаундировании остаточного судового топлива, богатого асфальтенами, с фракцией, богатой парафиновыми углеводородами, будет происходить уменьшение внешней молекулярной структуры асфальтена, сближение асфальтенов, их коагуляция и осадкообразование. Судовое топливо при этом нестабильно.

Асфальтены при изменении углеводородного состава системы становятся центрами коагуляции и вызывают осадкообразование. Внешняя молекулярная структура асфальтена определяет устойчивость такой коллоидной системы, так как является его сольватной оболочкой (рисунок 1.2), препятствующей сближению коллоидных частиц, коагуляции асфальтенов и выпадению их в осадок [22, 44, 65].



Рисунок 1.2 – Образование сольватной оболочки вокруг асфальтенов в присутствии полярных (ароматических) растворителей [73]

Особое внимание необходимо уделять остаточным фракциям термодеструктивных процессов, так как при термическом крекинге меняется структура асфальтена, протекают реакции деалкилирования. При удалении части алкильных групп асфальтенов, начинается их коагуляция, нарушается взвешенное состояние дисперсных частиц, начинается седиментация, происходит образование осадка [143].

При компаундировании остаточного судового топлива, с высоким содержанием асфальтенов, с фракцией, с высоким содержанием ароматических углеводородов, будет

происходить увеличение внешней молекулярной структуры асфальтена, что приведет к образованию стабильных топливных систем [18, 90, 95, 103].

Асфальтены с большими ядрами выпадают в осадок меньше при использовании полярных растворителей, так как предположительно они стабилизируются Н-связью [101]. Посредством варьирования углеводородного состава судового топлива, подбора оптимальных соотношений компонентов, возможно регулирование стабильности топливной системы [18, 90, 95, 103].

Основным методом определения стабильности остаточных судовых топлив является норматив ISO 10307-2-2009, который дает наиболее адекватное предсказание стабильности топливной системы. Но также существуют другие методы, которые позволяют прогнозировать стабильность топлива с помощью экспресс-анализов или на основе имеющихся данных по углеводородному составу.

1.2.3 Оценка и прогнозирование седиментационной устойчивости многокомпонентных углеводородных систем

Методы оценки стабильности остаточных судовых топлив можно разделить на две группы.

Первая группа методов заключается в обработке испытуемого топлива растворителем с целью визуализации его осадкообразующих компонентов на целлюлозных или бумажных фильтрах в виде кольца (ГОСТ Р 50837.4 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения ксилольного эквивалента»; ГОСТ Р 50837.3 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения толуольного эквивалента»; ГОСТ Р 50837.7 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения стабильности и совместимости по пятну») [22, 32, 70].

Вторая группа методов является количественной и заключается в гравиметрическом определении содержания осадка, образующегося в условиях испытания топлива, что с учётом условий испытания позволяет моделировать и косвенно оценивать количество образующегося при хранении топлива осадка (ГОСТ Р 50837.6 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения общего осадка»; СТО 08151164-030-2010 «Нефтепродукты. Топлива остаточные. Метод определения расслаиваемости при хранении»; МИ 12.200-2008 «Методика определения стабильности топлив, содержащих остаточные продукты переработки нефти») [32].

Для прогнозирования стабильности топливной системы по углеводородному составу используются следующие методы: индекс коллоидной устойчивости, *СII*-индекс коллоидной нестабильности, *CSI*-индекс коллоидной стабильности, метод графика Станкевича.

СИ-индекс коллоидной нестабильности и индекс коллоидной устойчивости

При расчете СИ-индекс коллоидной нестабильности топливную смесь принимают за коллоидную систему SARA, то есть стабильность топливной системы является функцией содержания насыщенных, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. СИ-индекс представляют в виде математической зависимости – как сумму асфальтенов и насыщенных углеводородов отнесенных к сумме ароматических углеводородов и смол (формула 1.1). Асфальтены и насыщенные углеводороды в данном случае выступают в качестве дестабилизирующего агента, тогда как смолы и арены стабилизируют асфальтены [70]:

$$СИ = \frac{(\text{Асфальтены, масс. \%}) + (\text{Насыщенные УВ, масс. \%})}{(\text{Ароматические УВ, масс. \%}) + (\text{Смолы, масс. \%})} \quad (1.1)$$

Чем меньше принимает значение индекс, тем больше стабильность асфальтенов в остаточном топливе. Данный параметр стабильности следует рассматривать как относительный при расчете, если один образец будет стабильнее другого. По результатам жидкостной хроматографии было установлено, что при значении $СИ \geq 0,9$ асфальтены в остаточном топливе нестабильны. Когда индекс принимает значения от 0,7 до 0,9 то состояние системы является метастабильным, а соответственно при значении $СИ \leq 0,7$ углеводородная система стабильна [70].

Обратной величиной для СИ-индекса коллоидной нестабильности является индекс коллоидной устойчивости. Расчет индекса коллоидной устойчивости (КУ) нефтепродуктов ведут по данным группового углеводородного состава. Расчет КУ проводят по формуле 1.2 [32]:

$$КУ = \frac{x_1 + x_2}{x_3 + x_4}, \quad (1.2)$$

где x_1, x_2, x_3, x_4 — содержание в пробе аренов, смол, насыщенных углеводородов и асфальтенов соответственно, % масс.

При значениях КУ менее 1,1 топливо нестабильно. Когда индекс принимает значения от 1,1 до 1,5 то состояние системы является метастабильным, а при значениях КУ более 1,5 углеводородная система стабильна. Однако данный метод может приводить к ошибкам, поскольку он не учитывает вариаций в молекулярном строении всех четырех групп рассматриваемых углеводородов [32].

CSI-индекс коллоидной стабильности

В соответствии с *CSI*-индексом коллоидной стабильности, асфальтеновая фракция нестабильного остаточного топлива более полярна, чем у стабильных остаточных топлив. *CSI*-индекс описывается следующей зависимостью (формула 1.3) [70]:

$$CSI = \frac{(\varepsilon^{Асф}) \cdot (Асфальтены, \text{ масс. \%}) + (\varepsilon^{Насыщ.УВ}) \cdot (Насыщенные УВ, \text{ масс. \%})}{(\varepsilon^{Аром.УВ}) \cdot (Ароматические УВ, \text{ масс. \%}) + (\varepsilon^{Смолы}) \cdot (Смолы, \text{ масс. \%})} \quad (1.3)$$

где $\varepsilon^{Асф}$ – диэлектрическая постоянная асфальтеновой фракции;

$\varepsilon^{Насыщ.УВ}$ – диэлектрическая постоянная фракции насыщенных углеводородов;

$\varepsilon^{Аром.УВ}$ – диэлектрическая постоянная ароматической фракции;

$\varepsilon^{Смолы}$ – диэлектрическая постоянная смол.

Если *CSI* больше 0,95 остаточное топливо является нестабильным и асфальтены будут коагулировать с образованием осадка, а при его значении менее 0,95 осадкообразование маловероятно [70].

Критерий стабильности Станкевича

Критерий стабильности Станкевича также основан на соотношении содержания насыщенных, ароматических углеводородов, асфальтенов и смол. Данный метод дает наиболее адекватные результаты среди графических методов предсказания стабильности нефтяных систем. График Станкевича представлен на рисунке 1.3. В данном методе на график наносятся отношения насыщенных / ароматических углеводородов по оси ординат и отношение асфальтенов / смол по оси абсцисс. Две части графика четко обозначены как стабильные и нестабильные зоны.

Для определения стабильности судового остаточного топлива по методу критерия стабильности Станкевича производят расчеты по закону аддитивности отношение насыщенных и ароматических углеводородов ($[S] / [Ar]$), отношения асфальтенов и смол ($[R] / [A]$) для каждого из образцов. Полученные данные используют для построения графических зависимостей.

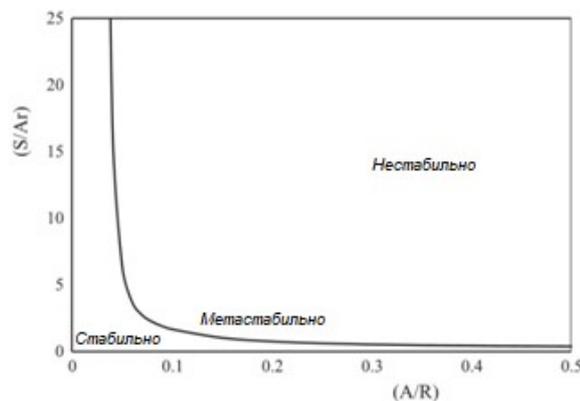


Рисунок 1.3 – Диаграмма стабильности Станкевича [70]

1.2.4 Способы повышения седиментационной устойчивости остаточных судовых топлив

Топливная стабильность может быть повышена путем аддитивации (целенаправленного улучшения выбранных свойств) для удержания асфальтено-смолистых веществ в диспергированном состоянии [146]. Исследования смесей прямогонного мазута и висбрекинг-остатка с легким газойлем каталитического крекинга, состоящим на 80 % из ароматических углеводородов, показали, что смеси на основе висбрекинг-остатка, в отличие от прямогонного мазута, крайне нестабильны. Положительные результаты достигаются, если в качестве разбавителя используют ароматизированные масляные фракции, такие как легкий газойль каталитического крекинга [96]. Таким образом, введение ароматических компонентов в нефтяной остаток (в определенной концентрации) повышает седиментационную стабильность системы [6].

Диспергирующие добавки препятствуют объединению асфальтенов и удерживают их в диспергированном состоянии, повышая тем самым стабильность судовых топлив [96]. Существуют добавки на основе гидроксипропилированных аминов и алкилнафталинов в качестве активного агента. Данные добавки эффективны только при небольшом количестве нестабильных компонентов [146].

Однако если топливо содержит значительное количество нестабильных компонентов, использование присадок не даст положительных результатов. Использование этих добавок необходимо учитывать уже при производстве судового топлива. Модифицировать уже произведенный нестабильный материал с их помощью не представляется возможным. В таких случаях необходимо определить адекватное альтернативное решение [146].

Отдельные исследования посвящены поиску оптимальных способов достижения стабильности (TSA), в том числе посредством введения ароматических углеводородов в виде добавок [146] и компонентов [77, 131].

В работе [134] авторами изучена зависимость общего осадка после термического старения (TSP) от содержания н-парафинов и асфальтенов в остаточном судовом топливе. По полученной авторами модели (рисунок 1.4) возможно предсказание стабильности остаточного судового топлива.

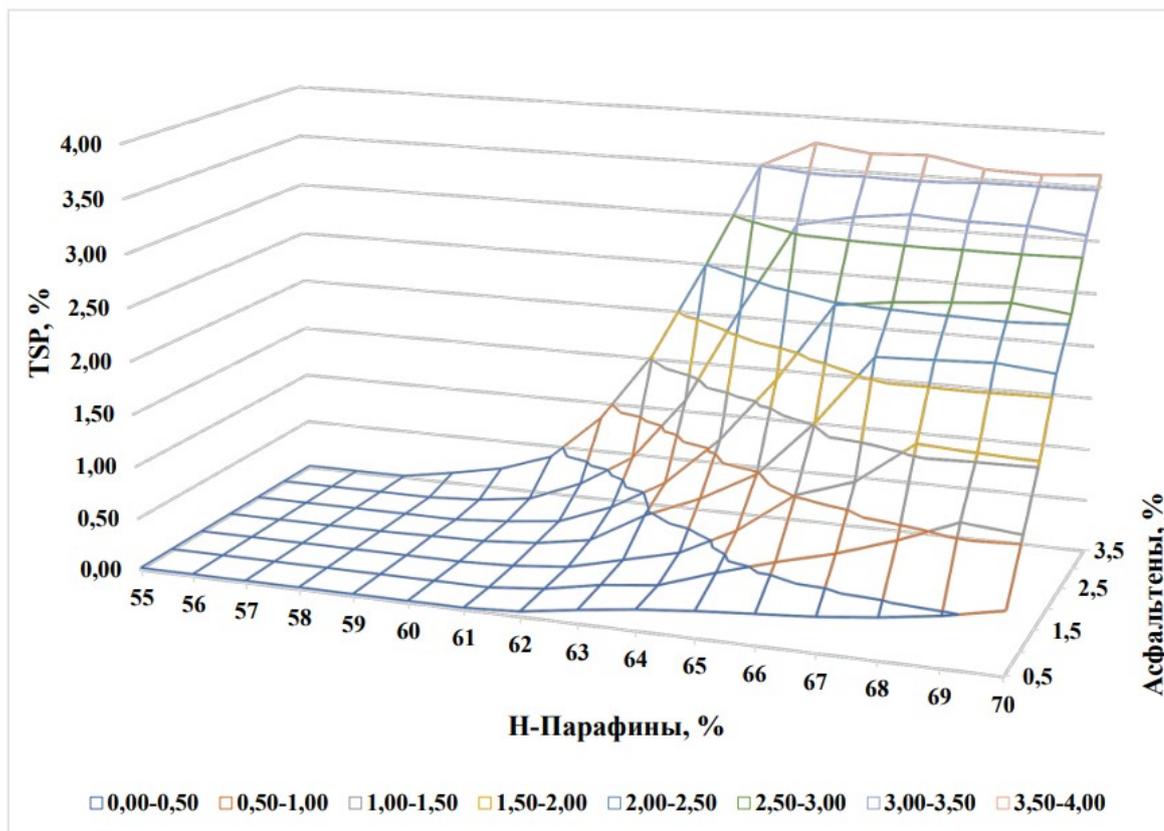


Рисунок 1.4 – Трехмерная визуализация модели полученных экспериментальных данных влияния н-парафинов и асфальтенов на проявление несовместимости [134]

Кроме химических методов повышения стабильности нефтяных дисперсных систем существуют также физические, например, применение ультразвука определенной частоты, магнитного поля способствуют диспергированию структурных единиц в таких системах [6].

1.3 Современные представления о строении асфальтенов

Асфальтены представляют собой твердые вещества от темно-коричневого до черного цвета, рыхлые с высокими значениями молекулярной массы 500-3000 г/моль. [101]. Асфальтены в основном содержат в своей структуре следующие фрагменты: ароматические кольца, алкильные цепи с количеством углеродных атомов до C_{30} , включающие серу в виде бензотиофеновых колец и азот в виде пиррола и пиридина; карбонильные, спиртовые и карбоксильные группы; никель и ванадий в порфириновых и непорфириновых кольцах [44, 70, 73, 77]. Для асфальтенов характерны вариации химического состава. Соотношение атомов Н : С в асфальтенах колеблется от 1,0 до 1,3. Содержание О, N и S колеблется в следующих пределах: 0,3–5,0 % кислорода, 0,6–3,0 % азота, 0,3–10 % серы; V и Ni присутствуют в нескольких ppm. Еще два распространенных элемента в следовых количествах – это Fe и Mo [165].

Два вышеперечисленных свойства играют определяющую роль в выборе подходов к описанию асфальтенсодержащих углеводородных топлив. Асфальтены значительно отличаются от других компонентов топлив (парафинов, нафтен, аренов) по размерам молекул, но схожи по составу. С одной стороны, уже отдельную молекулу асфальтена можно рассматривать как коллоидную частицу. Но из-за близости ее элементного состава к составу углеводородного топлива градиент состава при переходе «растворитель-асфальтен» намного меньше, чем в классических коллоидных растворах. Тем не менее, можно говорить о добавках, стабилизирующих раствор таких частиц, а также о массе и концентрации более крупных кластеров. С другой стороны молекулы топлива и асфальтена построены из одних и тех же функциональных групп и отличия имеют место только в соотношении этих групп. Это позволяет рассматривать изучаемые системы с позиций классических теорий растворов. В частности, можно использовать принцип «подобное растворяется в подобном» и определять из эксперимента параметры сольватации.

Строение и свойства асфальтенов существенно зависят от их генезиса. Так, асфальтены термодеструктивных процессов по сравнению с природными асфальтенами характеризуются меньшей молекулярной массой [46, 48, 73, 75, 125, 126, 137, 160].

В таблице 1.3 представлены типовые параметры асфальтенов.

Таблица 1.3 – Типовые характеристики состава и строения асфальтенов [165]

Название	Значение
Основное распределение молекулярных масс	200-2000
Количество полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в молекуле	обычно не более 3 колец в небольшой молекуле
Гетероатомы	сера в виде тиофенов, сульфидов и небольшом количестве сульфоксидов; почти весь азот в виде пирролов и пиридинов
Количество конденсированных колец на ПАУ	от 4 до 20 (обычно от 4 до 10)
Количество слоев ПАУ в наноагрегате	от 4 до 5
Диаметр конденсированных ароматических колец	1–2 нм
Критическая концентрация наноагрегатов асфальтенов	10–150 мкг/мл
Концентрация кластерообразования	2–5 мг/мл

Предложены две модели для описания доминирующей молекулярной архитектуры асфальтенов: островная (континентальная) и архипелаговая. Основные разработанные структурные модели представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Модели структуры асфальтенов [57, 99, 100, 106, 124, 165]

Йен (Yen) [57]	Островная модель, конденсированное ядро с боковыми цепями и ароматическими слоями с молекулярной массой примерно от 1200 до 3600
Маллинз и Монтанари (Mullins and Montanari) [99]	Островная модель, основой являются ПАУ с молекулярной массой от 500 до 1000
Штраус (Strausz) [100]	Архипелаговая модель, агрегаты ПАУ с числом колец не более двадцати, связанные алифатическими мостиками
Спейт (Speight) [124]	Многоядерные ароматические молекулы с менее чем десятью кольцами

В островной модели молекулы асфальтенов содержат одно полиароматическое ядро с боковыми алифатическими цепями (рисунок 1.5 а). В модели архипелага молекулы асфальтенов состоят из небольших полиароматических центров, связанных друг с другом алифатическими или нафтеновыми фрагментами. Полициклические ароматические углеводороды содержат гетероатомы, такие как N, S и O, и небольшие количества металлов V, Ni, и Fe помимо порфиринов (рисунок 1.5) [114].

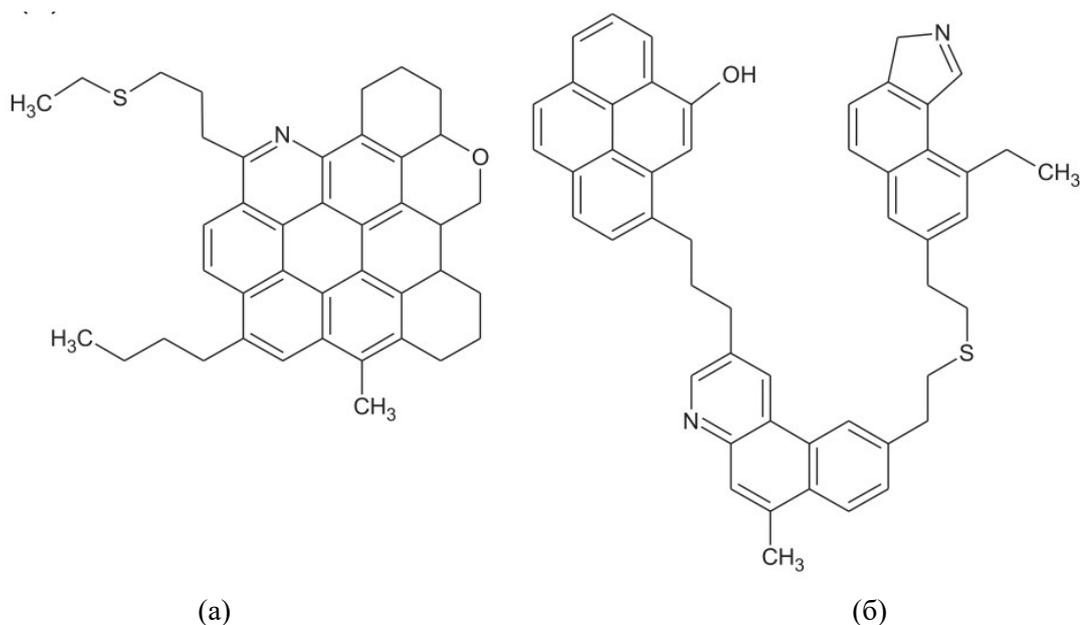


Рисунок 1.5 – Островная (а) и архипелаговая (б) модели асфальтенов [114]

При 100–200 °С молекулы асфальтенов склонны к деструкции с разрывом ковалентных связей. При этом выделяется некоторые количества газа, масел и смол, а молекулярная структура асфальтенов существенно изменяется [84].

Особенностью фракций термодеструктивных процессов (например, висбрекинг-остатка и остатка термокрекинга) является большее содержание асфальтенов по сравнению с нефтяными фракциями, не подвергавшимися термическому воздействию. Кроме того, асфальтены термодеструктивного происхождения имеют большую молекулярную массу, большую склонность к коагуляции и седиментации при хранении, большую склонность к образованию отложений в камере сгорания двигателя. В термодеструктивных процессах молекулы асфальтенов (в зависимости от параметров процесса) теряют алкильные заместители. Это происходит даже при «мягкой» термодеструкции в процессе висбрекинга. При потере алкильных заместителей асфальтены начинают коагулировать и более не сохраняются в остаточном топливе в виде коллоидных частиц, а образуют мелкодисперсные суспензии. Асфальтены крекинга в нефтяных фракциях и остаточных топливах выпадают в виде ассоциатов пачечной (стекинг) структуры, поскольку энергия их ассоциации настолько высока, что скорость их образования гораздо выше скорости седиментации асфальтеновых ассоциатов [32].

При увеличении концентрации асфальтенов в судовом топливе их молекулы образуют наноагрегаты, а при дальнейшем увеличении концентрации наноагрегаты образуют кластеры и выпадают в осадок.

Для определения состава и структуры нефтяных асфальтенов применяются различные аналитические методы, такие как получение изображений с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR), измерение ядерного магнитного резонанса (NMR), параметры кластера с использованием рентгеновской дифракции (XRD) [30, 43, 94, 150].

Для анализа микроструктуры асфальтенов (НІ-фракции) остаточных нефтяных фракций и углеродных материалов может быть использована сканирующая электронная микроскопия (SEM). В работе [55] авторы с помощью сканирующего электронного микроскопа анализируют микроструктуру фракций продукта карбонизации мягкого каменноугольного пека по растворимости в различных растворителях (НІ-TS, ТІ, ТІ-QS, QІ). SEM полученных фракций приведен на рисунке 1.6. НІ-TS фракция имеет обтекаемую структуру, частичного регионального типа; ТІ фракция имеет мозаичный, региональный характер; ТІ-QS фракция имеет в основном обтекаемую структуру; QІ фракция состоит из изотропных частиц микронного класса.

Микроскопия для исследования стабильности судовых топлив также предлагается к применению для определения совместимости и наличия примеси осадков [145].

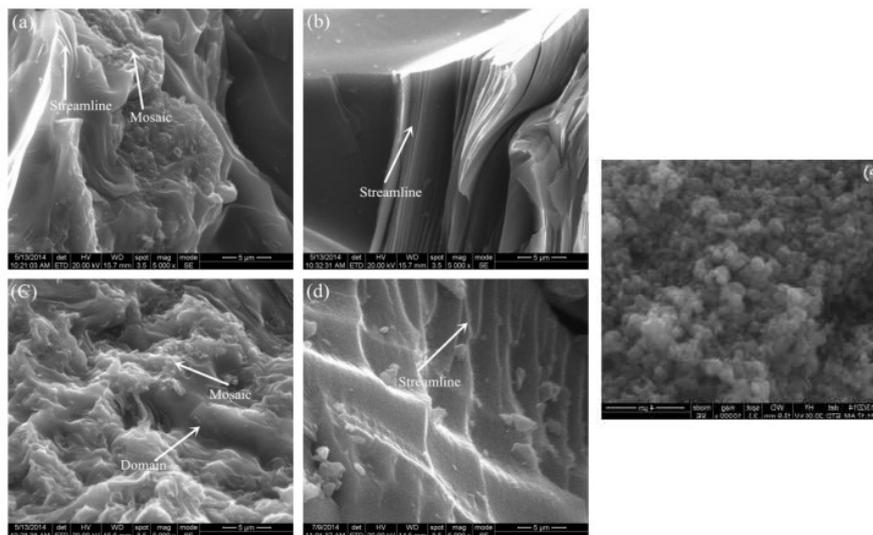


Рисунок 1.6 – SEM-изображения продукта карбонизации каменноугольного пека (а), его групповых компонентов HI-TS (b), HI-TI (c), TI-QS (d) и TI-QI (e) [55]

ЯМР-спектроскопия направлена на определение химической структуры асфальтенов. Асфальтены разного происхождения имеют большие структурные различия. Типичный спектр $^1\text{H-NMR}$ охватывает спектральный диапазон от 0,00 до 15,00 ppm [105]. В таблице 1.5 представлены основные структурные элементы, в которых находится водород, определяемые по $^1\text{H-NMR}$ и диапазоны химического сдвига, которые соответствуют им.

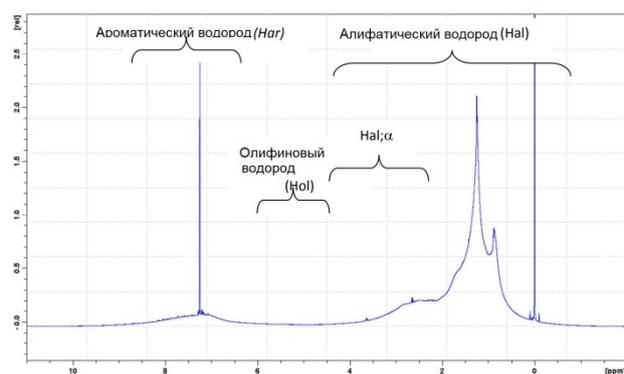
Таблица 1.5 – Распределение водорода в структурных элементах по данным $^1\text{H-NMR}$ [42]

Диапазоны хим. сдвига (ppm)	Водород структурного элемента	
4,5-6,5	H _{ol}	Водород присоединен к олефиновому углероду
1,9-4,5	H _{al} ;α	Алифатический водород в α-положении к ароматическому кольцу
1,0-1,9	H _{al} ;β	Алифатический водород в β-положении к ароматическому кольцу
0,5-1,0	H _{al} ;γ	Алифатический водород в γ-положении и далее к ароматическому кольцу
0,5-4,5	H _{al}	Общий алифатический водород
6,5-9,0	H _{ar}	Ароматический водород

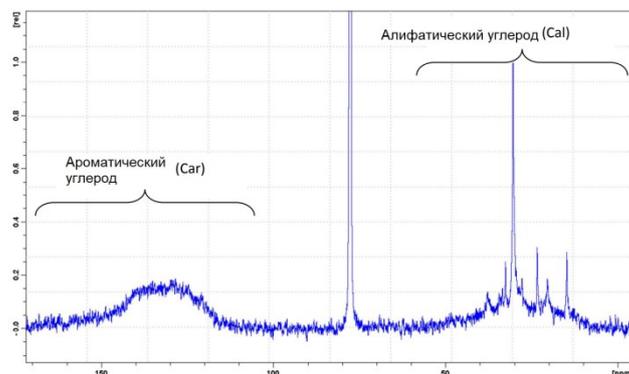
^{13}C -NMR дает дополнительную информацию, так как дисперсия химического сдвига ^{13}C -NMR (0–220 ppm) шире, чем у ^1H -NMR (0–15 ppm), что помогает идентифицировать функциональную часть асфальтенов [105]. В таблице 1.6 представлены основные структурные элементы, в которых находится углерод, определяемые по ^{13}C -NMR и диапазоны химического сдвига, которые соответствуют им. На рисунке 1.7 представлены ЯМР спектры асфальтенов гудрона ^1H NMR (а), ^{13}C NMR (б) [42].

Таблица 1.6 – Распределение углерода в структурных элементах по данным ^{13}C -NMR [42]

Диапазоны химического сдвига (ppm)	Углерод структурного элемента	
10,0-70,0	Cal	Общий алифатический углерод
14,1	Cal;CH ₃	Алифатический углерод в CH ₃ -группах n-парафиновых цепей
10-22,7	Cal;CH ₃ (общий)	Алифатический углерод в CH ₃ -группах
29,7	Cal;CH ₂	Алифатический углерод в CH ₂ -группах дальше γ-положения n-парафиновых цепей
100,0-178,0	Car	Общий ароматический углерод
106,0-145,0	Col	Углерод в олефиновых группах
118,0-128,5	Car;H,b3	Ароматический углерод с 1 атомом водорода или без водорода
138,0-150,0	Car;alk	Ароматический углерод, присоединенный к алкильным боковым цепям (без CH ₃)
150,0-178,0	Car;X	Ароматический углерод, присоединенный к гетероатому



(а)



(б)

Рисунок 1.7 – ЯМР спектры асфальтенов гудрона ^1H NMR (а), ^{13}C NMR (б) [42]

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR) – это метод, используемый для оценки функциональных групп, присутствующих в молекулярной структуре асфальтена, которые в основном встречаются в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Количественную характеристику функциональным группам молекулы можно оценить с помощью индексов (например, индекс ароматичности, индекс алифатичности и других). FT-IR позволяет оценить изменения в структуре асфальтенов после термического воздействия. На рисунке 1.8 представлен пример ИК-спектров асфальтенов до и после пиролиза [164].

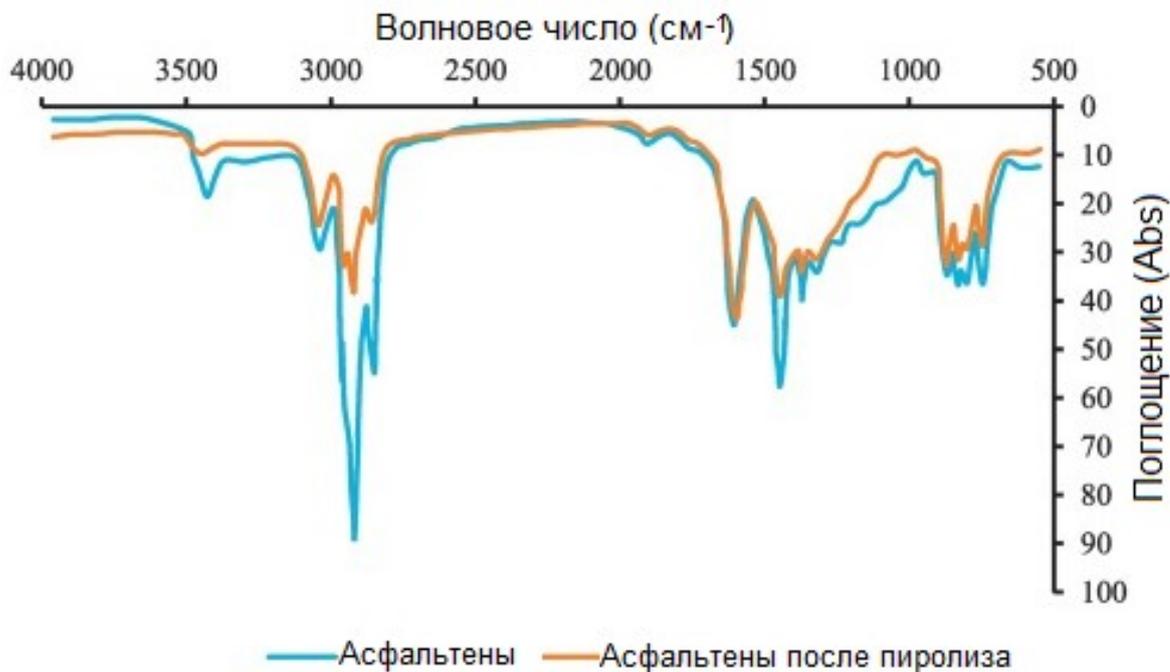


Рисунок 1.8 – ИК-спектры асфальтена до и после пиролиза [164]

Для количественной оценки тонкой структуры нефтяных асфальтенов может быть использован рентгеноструктурный анализ (XRD). Впервые данный метод был применен Йеном в 1966 году для описания идентификации структуры асфальтенов. Данным методом может быть получена информация о параметрах кластера асфальтенов. Такими параметрами являются межплоскостные расстояния между алифатическими цепями (d_γ), межплоскостные расстояния между ароматическими щитами (d_{002} или d_m), диаметр кластера (L_a), высота кластера (L_c), среднее количество ароматических колец, приходящихся на ароматический щит (слой) (NO_{ar}), количество ароматических щитов на укладываемый кластер (M) и ароматичность (f_a) [41].

Рентгенограммы нефтяных асфальтенов состоят из четырех основных пиков или полос (рефлексов), а именно: γ -полоса, полоса графена или (002), полоса (100) и полоса (110). Принципиальное изображение типовой рентгенограммы и вид поперечного сечения модели нефтяных асфальтенов с обозначением межплоскостных расстояний и размеров кластера представлены на рисунке 1.9.

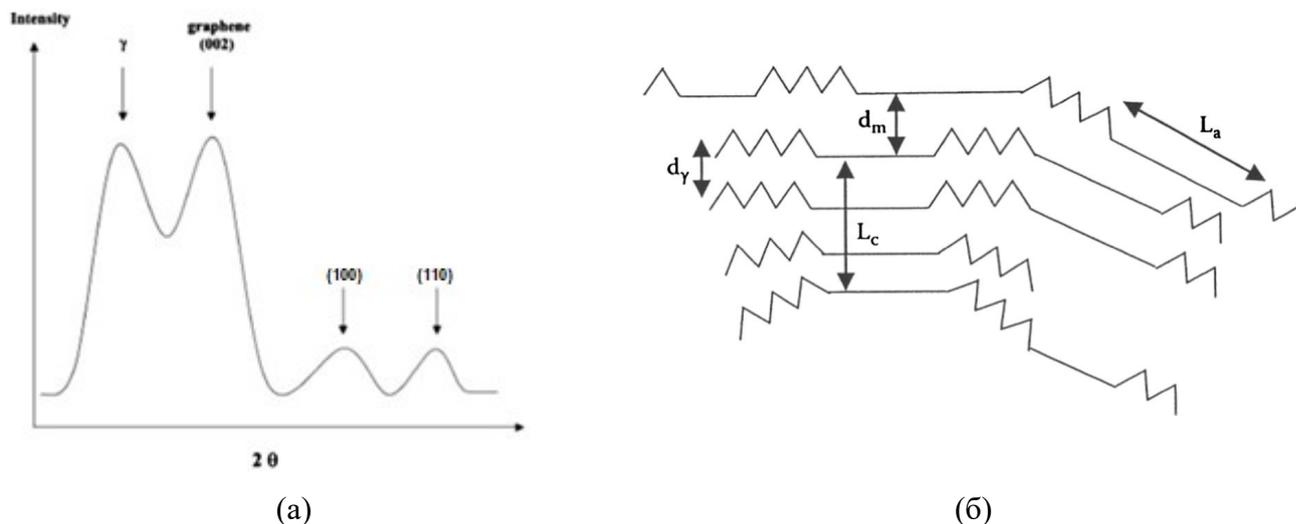


Рисунок 1.9 - Рентгенограмма образца нефтяного асфальтена (а) [119] и вид поперечного сечения асфальтеновой модели (б) [45]

γ -полоса характеризует расстояние между насыщенными структурами, которая возникает из-за рентгеновских лучей, рассеянных конденсированными нефтяными кольцами или алифатическими цепями. Полоса графена или (002), с другой стороны, возникает в результате дифракции рентгеновских лучей от кластера ароматических щитов, расположенных друг под другом. Отражения полос (100) и (110) происходят от плоскостной структуры ароматических щитов, которая показывает средний диаметр кластера. Размер ароматического щита часто рассчитывается по полосе (100), потому что полоса (110) часто не видна из-за ее очень низкой интенсивности.

Положения полос или рефлексов на рентгенограмме определяются величиной удвоенного угла дифракции Брэгга (2θ) и составляет около 20° для γ -полосы, около 26° для полосы (002), около 43° для полосы (100) и около 77° для полосы (110) при использовании меди в качестве источника характеристического излучения $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ [41, 45, 50, 119, 157].

При термическом воздействии на асфальтены и с увеличением степени конверсии, как правило, происходит уменьшение диаметра кластера (L_a) и повышение ароматичности (f_a), что в основном связано с потерей алифатического углерода в боковых цепях за счет реакций деалкилирования и с уменьшением количества ароматических щитов (NO_{ar}) в кластере [41].

В таблице 1.7 представлены результаты определения структуры по XRD анализу некоторых образцов асфальтенов, выделенных из различных видов нефтей и нефтяных остатков, которые были получены различными исследователями.

Таблица 1.7 – Кристаллические параметры, полученные по данным XRD для нефтяных асфальтенов, полученных из различных видов нефтей и нефтяных остатков

Параметр	RB-VR [41]	LF-VR [41]	asph 1 F [47]	asph 2 OA [47]	Maya CA [140]	ASP-H [56]	ASP-M [56]	A2-C5 [49]	A2-C7 [49]
γ-пик									
d_γ , Å	4,70	4,70	4,57	4,83	-	4,31	4,43	5,90	5,93
f_a	0,21	0,14	0,29	0,19	-	0,50	0,55	0,09	0,23
Пик графена или (002) пик									
d_{002} , Å	3,50	3,50	3,51	3,49	3,53	3,57	3,54	3,56	3,56
L_c , Å	12,10	13,30	23,60	16,30	69,50	21,80	22,20	12,99	14,41
M	5	5	-	-	20,7	6,1	6,3	5	5
(100) пик									
L_a , Å	7,60	8,20	14,00	15,10	-	12,20	17,80	15,48	14,95
NO_{ar}	3	3	-	-	-	4,6	6,7	6	6
<p>RB-VR and LF-VR – асфальтены, полученные из кувейтской сырой нефти Ратави-Бургана и Нижнего Фарса;</p> <p>asph 1 F and asph 2 OA – асфальтены получены и изучены в Дании;</p> <p>Maya CA – асфальтены, полученные из сырой нефти Мауа;</p> <p>ASP-H and ASP-M – асфальтены, полученные из переработанного битума;</p> <p>A2-C5 and A2-C7 – представлены асфальтены, полученные из сырой нефти Рио-Негро с н-пентаном (C5) и н-гептаном (C7).</p>									

Таким образом, для данных асфальтенов характерны: межплоскостные расстояния между алифатическими цепями (d_γ) от 4,31 до 5,93 Å, ароматичность (f_a) от 0,14 до 0,55, межплоскостные расстояния между ароматическими щитами (d_{002}) от 3,49 до 3,57 Å, высота кластера (L_c) от 12,10 до 69,50 Å, диаметр кластера (L_a) от 7,60 до 17,80 Å, среднее количество ароматических колец, приходящихся на ароматический щит (слой) (NO_{ar}) от 3,0 до 6,7 и количество ароматических щитов на укладываемый кластер (M) от 5 до 20,7.

1.3.1 Модель Йена

На рисунке 1.10 (а) представлена зигзагообразная структура, которая является насыщенной углеродной цепью или рыхлой сетью нафтеновых колец, а прямая линия представляет собой плоские слои конденсированных ароматических колец. Модель Йена отражает физическое строение асфальтена, а не химические структуры, потому что она была

основана на предположении о том, что асфальтены имеют строго кристаллическую структуру. На рисунке 1.10 (б) представлена модель макроструктуры Йена. Впервые именно в этой модели обозначены слабые связи между структурами ароматических ядер. В 1967 году было неясно, являются ли эти связи межмолекулярными или внутримолекулярными по своей природе [160].

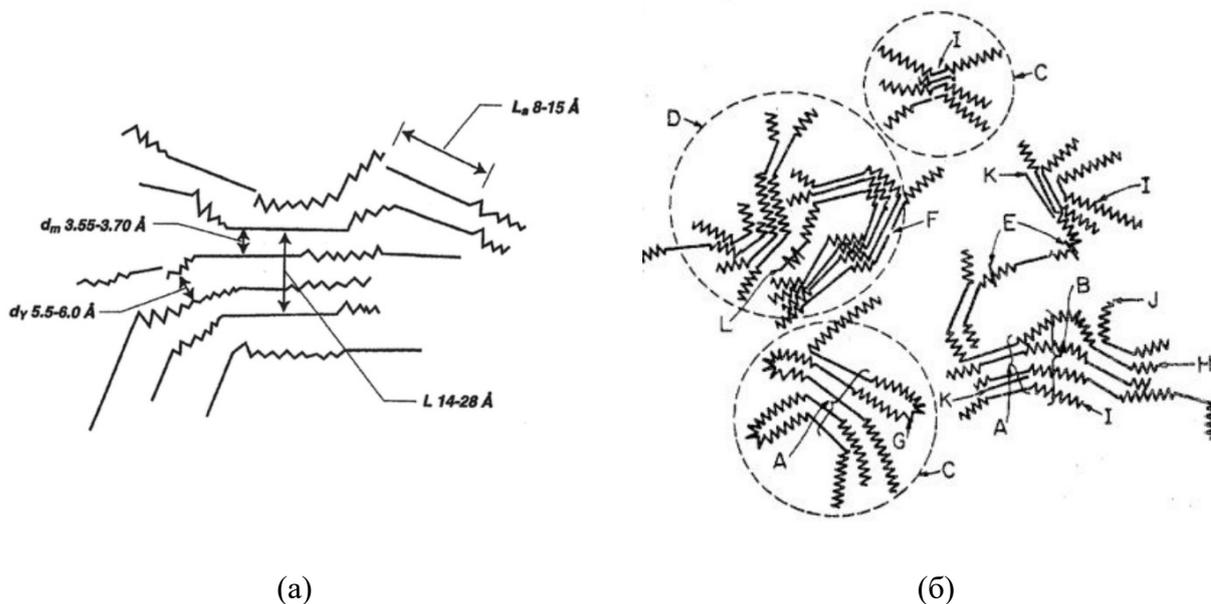


Рисунок 1.10 – Модель асфальенов по Йену: (а) – вид сбоку оригинальной модели Йена, (б) – представлена модель макроструктуры Йена: А – кристаллит, В – пучок цепочек, С – частица, D – мицелла, Е – слабая связь, F – промежуток, G – внутрикластерное расстояние, H – межкластерное расстояние, I – смолы, J – единственный слой, K – петропорфирин, L – металл [160]

1.3.2 Модифицированная модель Йена

При увеличении концентрации асфальтенов их молекулы образуют наноагрегаты, при дальнейшем увеличении концентрации асфальтенов наноагрегаты образуют кластеры и выпадают в осадок. В связи с тенденцией асфальтенов к агрегации, осаждению и отложению на различных поверхностях были проведены исследования структурного анализа молекул асфальтенов, агрегатов асфальтенов и механизма их образования. Модифицированная модель Йена приведена на рисунке 1.11. Она показывает наибольшую степень согласованности с экспериментальными данными среди существующих моделей [73, 160].

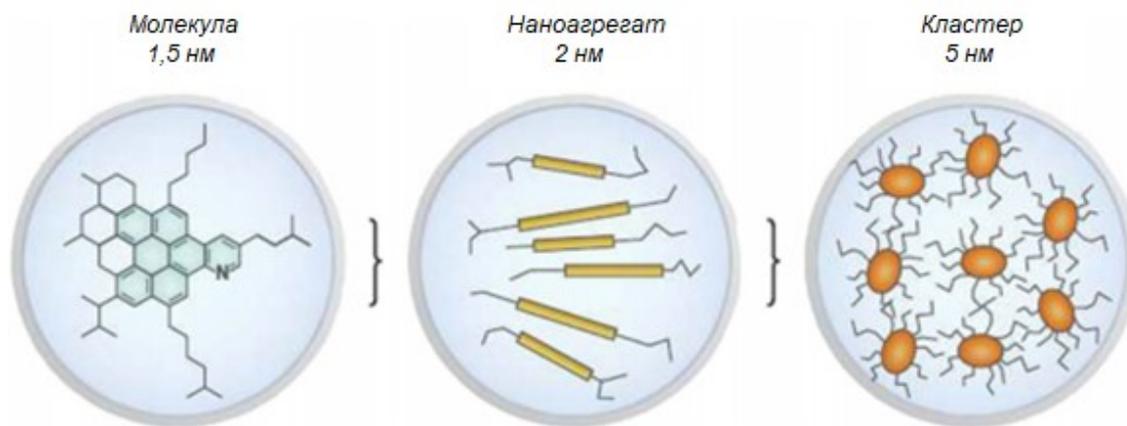


Рисунок 1.11 – Механизм образования агрегатов и кластеров асфальтенов на основе модифицированной модели Йена [160, 165]

Данная модель включает молекулы (1,5 нм), которые затем объединяются в наноагрегаты (2,0 нм) и кластеры (5,0 нм) [160].

1.3.3 Модель совместимости Вихе

На рисунке 1.12 представлена модель совместимости Вихе. Частицы асфальтенов, диспергированные смолами в топливе находятся в динамическом равновесии. Асфальтено-смолистые ассоциаты растворяются в ароматических углеводородах и не растворяются в насыщенных углеводородах. Баланс легко нарушается за счет увеличения содержания насыщенных углеводородов или уменьшения количества смол или ароматических соединений, что указывает на изменения растворимости асфальтенов, приводящее к их агрегации.

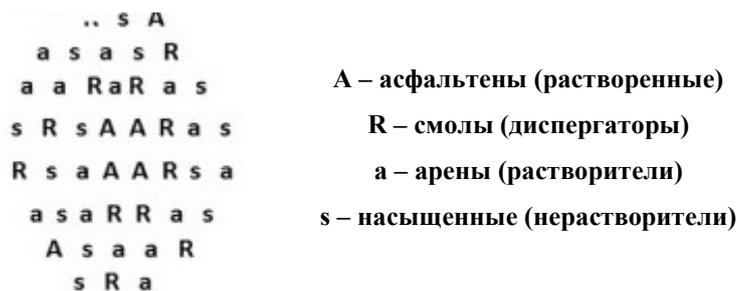


Рисунок 1.12 – Модель совместимости Вихе [165]

1.3.4 Модель агрегации асфальтенов по Рогелю

Состав асфальтенов существенно зависит от времени осаждения и определяется кинетикой процесса осаждения [112]. На рисунке 1.13 представлена модель агрегации асфальтенов по Рогелю. В соответствии с этой моделью при осаждении асфальтенов происходит реорганизация агрегатов, а именно вытеснение и включение молекул. По мере осаждения и укрупнения асфальтенов уменьшается их дисперсность [112, 165].

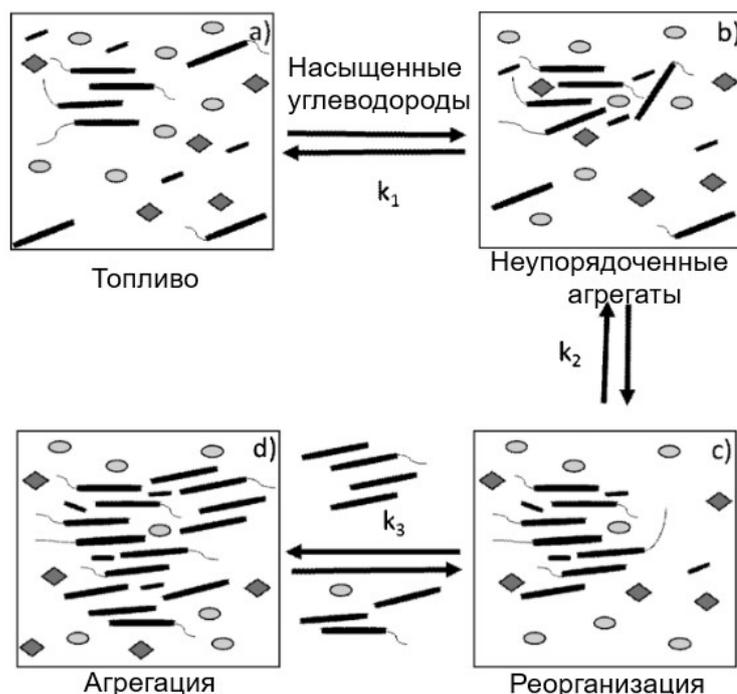


Рисунок 1.13 – Модель агрегации асфальтенов по Рогелю [112]

1.3.5 Агрегация асфальтенов посредством блинного связывания

Блинная связь — это необычный тип параллельного π -стекинга, который происходит между радикалами с делокализованными π -электронами. Его можно рассматривать как особый π - π -стекинг с участием свободных радикалов, но отличие состоит в том, что наноагрегаты с блинной связью могут перекрываться стекинг-столбцами без π - π -отталкивания, что приводит к более сильному взаимодействию [160].

Предполагается, что блинное соединение является критическим элементом в формировании и стабилизации агрегации асфальтенов. Блинное взаимодействие и π - π -стекинг должны дополнять друг друга. Другие взаимодействия, такие как водородные связи, электростатические, π -катионные взаимодействия имеют, вероятно, второстепенное значение.

На рисунке 1.14 представлена схема возможной агрегации нефтяных асфальтенов блинным связыванием. Присутствует только один стойкий π -радикал (обозначен красным), который взаимодействует с несколькими ПАУ (полициклические ароматические углеводороды) (обозначен черным), имеющими разную степень насыщенности, разветвленности и ароматичности. При взаимодействии радикальный центр делокализуется по всему образуемому олигомеру или агрегату и стабилизируется. Иницируемое радикалами взаимодействие блинных связей представляет собой динамический процесс, при котором флюксные связи образуются и разрываются между всеми ПАУ (обозначены красными пунктирными линиями), что приводит к расширенному взаимодействию. Данное

взаимодействие сильнее, чем π - π -взаимодействие (обозначено синим облаком). Возможные заместители и гетероатомы опущены для простоты схемы [160]. Для простоты восприятия полиароматические кольца изображены на рисунке без кратных связей.

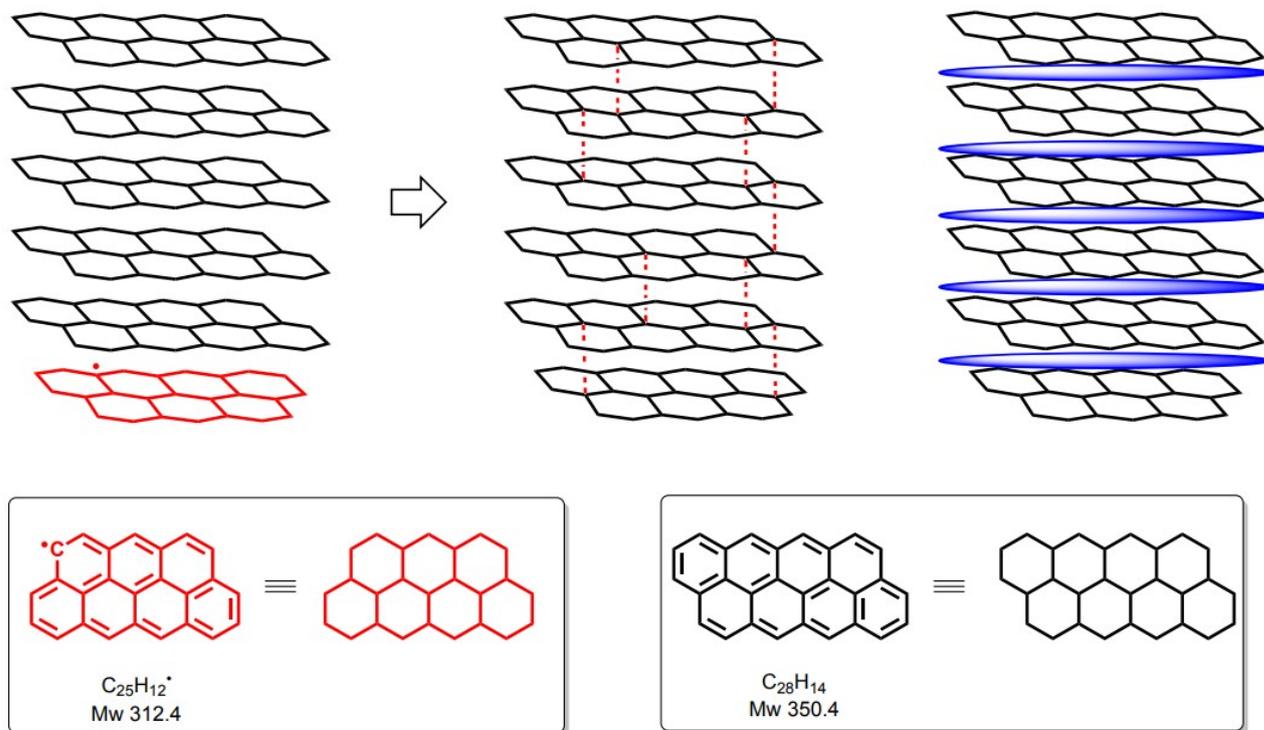


Рисунок 1.14 – Схема возможной агрегации нефтяных асфальтенов блинным связыванием [160]

1.4 Выводы к главе 1

В настоящее время грузовые суда являются основным средством экспорта и импорта товаров по всему миру. Более 80 % мировой торговли осуществляется через международные перевозки. Так, в 2019 году морским транспортом было перевезено 11 млрд. тонн грузов, что создало потребность в судовом топливе порядка 233 млн. тонн в год. По мере роста морской промышленности выбросы загрязняющих веществ в воздух увеличиваются. Международная морская организация отвечает за развитие международного судоходства в направлении обеспечения безопасности и охраны окружающей среды. Ограничения, введенные в действие в 2020 году, предусматривают снижение содержания серы в топливе до 0,5 % масс. в открытом море и 0,1 % масс. в зонах особого экологического контроля.

Традиционно на судах используют топливо, которое представляет собой смесь нефтяных фракций. Качество остаточных и дистиллятных судовых топлив регламентируется двумя основными документами: стандартами ISO 8217:2012 и ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия». Критический анализ возможности применения альтернативных видов топлив в качестве судовых по энергетическому содержанию, параметрам безопасности и

экономическим показателям показывает, что нефтяное остаточное судовое топливо на сегодняшний момент и ближайшую перспективу будет являться наиболее востребованным и массово потребляемым среди предлагаемых альтернатив.

Низкосернистые углеводородные судовые топлива на нефтяной основе могут быть получены с наибольшей технико-экономической выгодой посредством селективного компаундирования. Основной проблемой, которую необходимо решить при получении топливных композиций данным способом, является обеспечение стабильности (седиментационной устойчивости) смесового остаточного судового топлива при его хранении, транспортировке и использовании.

Нестабильность в судовом топливе возникает из-за смешения несовместимых компонентов – остаточных и дистиллятных. Так, в качестве малосернистых компонентов судовых топлив используются дистиллятные нефтяные фракции парафино-нафтового основания, а в качестве остаточных компонентов – нефтяные остатки различного генезиса: мазуты, гудроны, остатки висбрекинга, тяжелые смолы пиролиза. Топливо теряет седиментационную устойчивость в связи с выпадением в осадок асфальтенов, содержание которых в нефтяной фракции может достигать 30 % и более.

Углеводородный состав топлива имеет определяющее значение для стабильности углеводородной топливной системы. В судовом топливе богатом ароматическими углеводородами, асфальтены могут оставаться в диспергированном состоянии, а в топливе, содержащем избыточное количество парафинов, может образоваться осадок, блокирующий топливную систему судна. При увеличении концентрации асфальтенов в судовом топливе их молекулы образуют наноагрегаты, а при дальнейшем увеличении концентрации наноагрегаты образуют кластеры и выпадают в осадок.

Асфальтены представляют собой рыхлые с высокой молекулярной массой твердые вещества от темно-коричневого до черного цвета. Асфальтены состоят из ароматических колец, алкильных цепей с количеством углеродных атомов до C_{30} , включают серу в виде бензотиофеновых колец и азот в виде пиррола и пиридина; кетоны, фенолы и карбоновые кислоты; никель и ванадий в порфириновых и непорфириновых кольцах.

Строение и свойства асфальтенов существенно зависят от генезиса. Фракции термодеструктивных процессов (например, висбрекинг-остаток и остаток термокрекинга) содержат большее количество асфальтенов по сравнению с нефтяными фракциями, не подвергавшимися термическому воздействию. Кроме того, асфальтены термодеструктивного происхождения имеют большую молекулярную массу, большую склонность к коагуляции и седиментации при хранении, большую склонность к образованию отложений в камере сгорания

двигателя. В термодеструктивных процессах молекулы асфальтенов (в зависимости от параметров процесса) теряют алкильные заместители.

Для определения состава и структуры нефтяных асфальтенов применяются различные аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, ядерный магнитный резонанс, рентгеновская дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ.

Для прогнозирования стабильности топливной системы по углеводородному составу используются следующие методы: индекс коллоидной устойчивости, СИ-индекс коллоидной нестабильности, CSI-индекс коллоидной стабильности, метод графика Станкевича.

Топливная стабильность может быть повышена путем аддитивации для удержания асфальтено-смолистых веществ во взвешенном состоянии. Введение ароматических компонентов в нефтяной остаток (в определенной концентрации) позволяет диспергировать асфальтены в дисперсионной среде, повышая устойчивость, седиментационную стабильность системы. Посредством варьирования углеводородного состава судового топлива, подбора оптимальных соотношений компонентов, возможно регулирование стабильности топливной системы. Однако, поскольку растворимость асфальтенов является ключевым показателем стабильности топливной системы, а сами асфальтены в зависимости от их генезиса имеют различные состав и структуру, то важным фактором при изготовлении многокомпонентных углеводородных топливных смесей для бункеровки судов является возможность прогнозирования стабильности системы при использовании нефтяных остатков различных видов.

Таким образом, целью данной диссертационной работы является установление влияния асфальтенов различного генезиса и группового углеводородного состава на седиментационную устойчивость топливной системы.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ОСТАТОЧНЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ

2.1 Объекты исследования

Все используемые в диссертации объекты исследования можно классифицировать на три группы:

1) 7 видов нефтепродуктов и 2 вида нефтей, используемых для выделения асфальтенов с целью установления влияния генезиса (состава и структуры) асфальтенов на седиментационную стабильность компаундированного остаточного судового топлива.

С двух нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ 1 и 2) отобраны нефть и нефтепродукты, полученные из смеси западносибирских нефтей:

- Обессоленная и обезвоженная смесь западносибирских нефтей (Н1 и Н2) с НПЗ 1 и 2 соответственно.
- Гудрон (Г1 и Г2) – продукт вакуумной перегонки данных нефти с НПЗ 1 и 2 соответственно.
- Асфальт (А1) – продукт пропановой деасфальтизации указанного гудрона (Г1) с НПЗ 1.
- Остаток висбрекинга (ВО1 и ВО2) – продукт висбрекинга гудронов (Г1 и Г2) с НПЗ 1 и 2 соответственно.

С двух газоперерабатывающих заводов (ГПЗ 1 и 2) отборна остаточная фракция с установки пиролиза:

- Тяжелая смола пиролиза (ТСП1) – остаточный продукт пиролиза газобензиновой смеси с ГПЗ 1.
- Тяжелая смола пиролиза (ТСП2) – остаточный продукт пиролиза бензиновой фракции с ГПЗ 2.

2) Коммерческое остаточное судовое топливо RMG 380, используемое для оценки изолированного влияния состава и структуры асфальтенов на стабильность топливной системы для исключения воздействия полярных смол или других групп углеводородов на седиментационную стабильность топлива.

3) Дистиллятные и остаточные компоненты, используемые для приготовления модельных углеводородных многокомпонентных систем с целью установления влияния группового углеводородного состава на седиментационную стабильность остаточного судового топлива.

Для установления влияния углеводородного состава на стабильность были использованы 5 объектов с высоким содержанием определенных групп углеводородов (насыщенных, ароматических углеводородов или асфальтенов):

- Гидроочищенная дизельная фракция (г/о ДФ) – продукт гидроочистки прямогонной дизельной фракции с НПЗ 1, которая содержит 96 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов.
- Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) – продукт каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с НПЗ 1, который содержит 75 % масс. ароматических углеводородов.
- Гудрон (Г1) – продукт вакуумной перегонки указанной нефти с НПЗ 1, который содержит 16,0 % масс. асфальтенов.
- Остаток висбрекинга (ВО1) – продукт висбрекинга указанного гудрона с НПЗ 1, который содержит 26,6 % масс. асфальтенов.
- Тяжелая смола пиролиза (ТСП1) – остаточный продукт пиролиза газобензиновой смеси с ГПЗ 1, который содержит 14,54 % масс. асфальтенов.

2.2 Выделение асфальтенов различного генезиса из многокомпонентных углеводородных систем

Асфальтены из остаточных компонентов судовых топлив (гудрон, асфальт, висбрекинг-остаток, тяжелая смола пиролиза) и нефти выделяли путем добавления н-гептана. Нефтяные остатки и нефть смешивали в массовом соотношении н-гептан / остаток (нефть) = 40 : 1, затем смесь выдерживали 24 ч в темном месте при комнатной температуре, после чего β -фракцию (асфальтены) отфильтровывали от мальтенов с помощью бумажного фильтра. Бумажный фильтр перед фильтрацией сушили в течение 1 часа при температуре 110 °С.

Для полного отделения смол от асфальтенов была использована экстракция в экстракторе Сокслета. Бумажный фильтр с осажденными на нем асфальтенами помещали в экстрактор Сокслета и экстрагировали н-гексаном до вымывания следов смол в пробе асфальтенов.

После экстракции асфальтены помещают в сушильный шкаф на 1 час при температуре 110 °С. Затем, асфальтены на фильтре взвешивали, определяя массу чистых асфальтенов.

2.3 Оценка влияния асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив

Асфальтены, выделенные из 9 видов углеводородных топлив в соответствии с разделом 2.2, измельчали в агатовой ступке до состояния «пыли». Коммерческое остаточное

судовое топливо RMG 380 было выбрано в качестве базового для исключения влияния других групп углеводородов (парафино-нафтеновых, аренов, смол) на седиментационную устойчивость. Остаточное судовое топливо RMG 380 до введения асфальтенов подогревали до 70 °С. Измельченные асфальтены в концентрациях от 1 до 5 % масс. вводили в топливо порциями, при постоянном перемешивании и подогреве. Затем полученную смесь перемешивали в течение 5 часов до получения однородной массы при температуре 70 °С. Стабильность остаточного судового топлива до и после введения асфальтенов определялась в соответствии с ISO 10307-2-2009 (Нефтепродукты. Общее содержание осадка в остаточных жидких топливах. Часть 2. Определение с использованием стандартных процедур старения, «total sediment after chemical aging» – TSA).

2.4 Спектральные методы анализа асфальтенов

2.4.1 Методика определения морфологии поверхности асфальтенов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM)

Асфальтены, выделенные из 9 видов углеводородных топлив в соответствии с разделом 2.2, были измельчены и нанесены на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч шириной 8 мм. В связи с высокой электропроводностью образцов асфальтенов нанесение посторонних покрытий не производилось. Морфология образцов была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega 3.0 LMN. Электронно-микроскопическое изображение частиц образца получали во вторичных электронах (SE) в режиме сканирования Resolution. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, ток эмиссии – 120 мкА, размер поля – 66 мкм.

2.4.2 Определение С, Н, N-состава методом реакционной газовой хроматографии

Количественное содержание углерода, водорода и азота в 9 выделенных, измельченных образцах асфальтенов определяли в соответствии с ГОСТ 32979-2014 (ISO 29541-2010) «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота». CHN-состав определен на элементном анализаторе LECO CHN628.

Метод заключается в сжигании навески асфальтенов массой 200 мг и размером частиц не более 75 мкм в среде кислорода при температуре 1050 °С. В результате сжигания образуются оксиды углерода (IV), воды и азота. Оксиды азота до поступления в детектор восстанавливают до N₂, CO₂ и H₂O определяют с помощью детектора ИК-излучения, а N₂ с помощью детектора по теплопроводности. Продолжительность анализа: углерод – 200 с, водород – 200 с, азот – 240 с. Пределы определения С, Н и N - от 0 до 100 % [2].

2.4.3 Определение неорганических примесей в асфальтенах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Определение количественного содержания микроэлементного состава нефтяных асфальтенов производилось на волновом спектрометре рентгеновской флуоресценции XRF-1800 Shimadzu без предварительного озоления образцов с применением классического метода добавок (Ca в форме $CaCl_2$). Ток катода – 90 мА, напряжение на трубке – 40 кВ. Расчеты производились по методу фундаментальных параметров с применением стандартного алгоритма учета влияния углеродной матрицы образца на поглощение рентгеновского излучения [108]. Масса навески составляла около 0,1 г.

Использовали метод калибровки детектора по одному элементу, суть которого заключается в следующем:

1) К навеске асфальтенов добавляли 1 мл раствора $CaCl_2$ в изопропанол (концентрация 2 мг кальция на 1 мл изопропанола) и сушили при 120 °С. Каждый образец анализировали дважды. Первый раз без добавки хлорида кальция, второй раз с добавкой. При этом в обоих случаях содержание углерода считали одинаковым и принимали равным 98 % масс. Остальные 2 % масс. были распределены по стандартному алгоритму методом полуколичественного анализа между обнаруженными элементами.

2) Затем рассчитывали соотношения: $A = \%Ca / \%S$ в исходном образце и $B = \%Ca / \%S$ в образце с добавкой кальция. B всегда больше, чем A , потому что количество серы в образце не изменяется.

Уравнение $(D + A \cdot X \cdot M) / (X \cdot M) = B$, где D – масса добавки кальция (2 мг), M – масса образца (100 мг), X – истинная массовая доля серы в пробе (она неизвестна).

3) Решая уравнение относительно X , получаем:

$X = D / (M \cdot (B - A))$ – истинная массовая доля серы. Количественное содержание остальных элементов рассчитывают из данных для пробы без добавки. Считая, что если содержание кальция в результатах анализа пробы без добавки в 10 раз меньше, чем серы, то и истинное его содержание также в 10 раз меньше, чем X .

4) Если сумма всех примесей отличается от 2 % более чем на 10 % (то есть более 2,2 или менее 0,18 %), то вносим поправку на содержание углерода в образце. Если сумма всех элементов окажется равной 3 %, то вычисления повторяют с самого начала с $\%C = 97$. Обычно требуется 3-4 повторения для достижения приемлемого уровня сходимости.

2.4.4 Определение группового состава методом ИК-Фурье спектроскопии

Таблетку KBr с добавкой асфальтенов готовили путем смешивания асфальтенов и порошка KBr (7,5 мг: 250 мг), и тонкоизмельченную смесь прессовали с получением гранулы

диаметром 13 мм. Спектры FT-IR были записаны с помощью прибора IRAffinity-1 Shimadzu в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с совместным добавлением 40 сканов интерферограмм с разрешением 2 см⁻¹.

Показатели, рассчитанные по интенсивности пиков (I) и площадям поверхностей (A) спектров, использовали для сравнения спектров FT-IR образцов асфальтенов.

Ароматический индекс (*ArI*) характеризует ароматические составляющие образца. Уравнение (2.1) используется для расчета ароматического индекса.

$$ArI = \frac{A_{1600}}{A_{814} + A_{743} + A_{724}}, \quad (2.1)$$

Алифатический индекс характеризует отношение алифатических компонентов к общему количеству компонентов, присутствующих в образце. Уравнение 2.2 используется для расчета алифатического индекса (*ALI*).

$$ALI = \frac{A_{1460} + A_{1376}}{A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{2953} + A_{2923} + A_{2862}}, \quad (2.2)$$

Алифатический водородный индекс представляет собой оценочную характеристику отношения алифатического водорода к ароматическому водороду. Уравнение 2.3 используется для расчета алифатического водородного индекса (*AHI*).

$$AHI = \frac{A_{3000-2800}}{A_{900-700}}, \quad (2.3)$$

Индекс длинной цепи характеризует наличие в образце цепочек n-алканов с 4 и более атомами углерода. Уравнение 2.4 используется для расчета индекса длинной цепи (*LCI*).

$$LCI = \frac{A_{724}}{A_{1460} + A_{1376}}, \quad (2.4)$$

Боковая алкильная цепь (*SAC*) характеризует степень разветвленности алифатических цепей, соотношение групп CH₂ и CH₃. Высокое значение *SAC* наблюдается при большом количестве боковых цепей в молекуле асфальтена. Уравнение 2.5 используется для расчета боковой алкильной цепи.

$$SAC = 1,243 \cdot \frac{I_{2927}}{I_{2957}}, \quad (2.5)$$

Индекс бензольных структур (*Sub1*) характеризует бензольные структуры, в которых атом водорода, связанный с ароматическим углеродом, совпадает с другими структурами. Уравнение 2.6 используется для расчета *Sub1* [164].

$$Sub1 = \frac{A_{864}}{A_{864} + A_{814} + A_{743}}, \quad (2.6)$$

Переконденсированные ароматические структуры (*Sub2*) относятся к бензольным структурам, которые имеют три общих атома водорода, связанных с атомами углерода в бензольном кольце с другими структурами. Уравнение 2.7 используется для расчета *Sub2* [164].

$$Sub2 = \frac{A_{814}}{A_{864} + A_{814} + A_{743}}, \quad (2.7)$$

Полиароматические соединения с высокой конденсацией имеют индекс переконденсированных ароматических структур (*Sub2*) больше, чем индекс бензольных структур (*Sub1*).

Ката-конденсированные ароматические структуры – это структуры, образующие сингулярный ряд (бензол, нафталин, антрацен, тетрацен и их гидропроизводные). Индекс, характеризующий ката-конденсированные ароматические структуры – (*Sub3*). Уравнение 2.8 используется для расчета *Sub3* [164].

$$Sub3 = \frac{A_{743}}{A_{864} + A_{814} + A_{743}}, \quad (2.8)$$

Сульфоксидный индекс (*SI*) характеризует наличие сульфоксидных групп. Уравнение 2.9 используется для расчета *SI* [87].

$$SI = \frac{I_{1030}}{I_{1460}}, \quad (2.9)$$

2.4.5 Определение структурно-группового состава методом ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР анализа

ЯМР (ядерный магнитный резонанс) используется для идентификации и количественного определения структурных параметров и функциональных групп, что может помочь вывести гипотетическую среднюю структуру молекул асфальтенов. ЯМР-анализ позволяет лучше понять природу структурных различий между молекулами асфальтенов различного сырья.

ЯМР ¹H проводили на спектрометре Bruker 400 MHz Avance с рабочей частотой на ¹H 400,13 МГц. Асфальтены растворяли в четыреххлористом углероде (CCl₄) и дейтерированном хлороформе (CDCl₃), который использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация образца составляла 10 % масс. в CCl₄. Регистрация осуществлялась одноимпульсной последовательностью с 30-градусным возбуждающим импульсом, задержка между импульсами 4 с.

ЯМР ¹³C проводили на спектрометре Bruker 500 MHz Avance III с рабочей частотой на ¹H 499,91 МГц, резонансная частота на ¹³C – 125,7 МГц. Асфальтены растворяли в четыреххлористом углероде (CCl₄) и дейтерированном хлороформе (CDCl₃), который использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация образца составляла 10 % масс. в CCl₄. Регистрация осуществлялась одноимпульсной последовательностью с 30-градусным возбуждающим импульсом, развязка от протонов «inverse gated», задержка между импульсами 5 с [42].

2.4.6 Определение параметров кристаллической решетки методом порошковой рентгеновской дифрактографии

Рентгенофазовый анализ образцов нефтяных асфальтенов проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Cu K_{α} -излучение, 30 кВ, 40 мА) при комнатной температуре по методу Дебая-Шерера. Рентгенограммы снимали при большом времени накопления (2 с) и шаге сканирования $0,02^{\circ}$. Полученные пики (рефлексы) нефтяных асфальтенов с максимумом на удвоенных углах дифракции Брэгга 2θ характеризуют межплоскостные расстояния в кристаллической решетке.

Идентификацию полученных рентгенограмм нефтяных асфальтенов проводили по четырем основным пикам или полосам (рефлексам), а именно: γ -полоса, полоса графена или (002), полоса (100) и полоса (110).

Для идентификации размеров кластеров нефтяных асфальтенов полученные рентгенограммы были разделены на отдельные пики посредством деконволюции. Для этого спектр представляли в виде суммы отдельных гауссиан вида:

$$f_i(x) = A_i \cdot e^{-\frac{(x-\mu_i)^2}{B_i}}, \quad (2.10)$$

где A_i и B_i – параметры, отвечающие за высоту и ширину пика;

μ_i – координата расположения максимума пика.

Итоговый спектр определялся суммой четырех гауссиан с максимумами около 20° (γ -полоса), 26° (полоса (002)), 40° (полоса (100)) и 21° (полоса примеси парафинов) по уравнению 2.11:

$$g(x) = \sum_{i=1}^4 f_i(x) + C, \quad (2.11)$$

где C – уровень фона.

Первые три пика представляют собой пики исследуемых асфальтенов. Четвертый пик обусловлен наличием остаточного парафина в пробе, его учет позволяет повысить качество деконволюции спектра. Уровень фонового сигнала (C) вычислялся усреднением сигнала конца спектра ($85-90^{\circ}$). Параметры A_i , B_i и μ_i для каждой гауссианы функции $g(x)$ вычислялись методом доверительных областей из пакета SciPy (method='trf'). На параметр μ_i накладывалось ограничение вида $\mu_i \in [2\theta_i - 1; 2\theta_i + 1]$, где $2\theta_i$ отвечает максимуму соответствующего пика. Параметры A_i и B_i вычислялись без наложения ограничений.

Для определения межплоскостных расстояний d_{002} (или d_m), d_{100} или d_{110} в \AA полученных образцов нефтяных асфальтенов расчет проводили согласно уравнению 2.12 Вульфа-Брэгга [51, 153]:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (2.12)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, например, для CuK α равная $1,5406 \text{ \AA}$;

θ – угол дифракции Брэгга, рад.

Измерение расстояния между насыщенными структурами асфальтенов выполняли по модифицированному уравнению Вульфа-Брэгга, которое предложили Йен (Yen) и др. исследователи [118, 119, 157], по формуле 2.13:

$$d_\gamma = 5\lambda/8 \sin \theta_\gamma . \quad (2.13)$$

Средний линейный размер кластеров L_c (средняя высота кластера) и L_a (средний диаметр кластера) определяли в Å по уравнениям Шерера (2.14) и Уоррена (2.15) соответственно [116, 148]:

$$L_c = 0,89\lambda/\beta_{002} \cos \theta_{002} , \quad (2.14)$$

$$L_a = 1,84\lambda/\beta_{100} \cos \theta_{100} \text{ или } L_a = 1,84\lambda/\beta_{110} \cos \theta_{110}, \quad (2.15)$$

где 0,89 – постоянная Шерера, которая условно установлена одинаковой для единообразия в опубликованных результатах [63];

1,84 – коэффициент, выведенный Уорреном для двумерного размера частиц;

β – ширина дифракционной полосы на половине высоты максимума (в рад) за вычетом аппаратной ширины пика b , равной 0,14 °.

Количество ароматических щитов на укладываемый кластер определяли по уравнению 2.16:

$$M = \frac{L_c}{d_m} + 1 . \quad (2.16)$$

Среднее количество ароматических колец, приходящихся на ароматический щит (слой), определяли из уравнения 2.17:

$$NO_{ar} = \frac{L_a}{2,667} \quad (2.17)$$

Ароматичность молекул асфальтенов (f_a) вычисляется по площади (A) пиков для γ -полос и графеновых полос (002) с использованием следующего уравнения 2.18:

$$f_a = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma} = \frac{C_A}{C} = \frac{C_A}{C_A + C_S} \quad (2.18)$$

где C_S , C_A и C – число насыщенных, ароматических и общих атомов углерода на структурную единицу соответственно.

Важно отметить, что расчет ароматичности f_a основан только на кластере ароматического углерода, который вносит свой вклад в формирование пика графена (002), а не

за счет всего ароматического углерода в асфальтене, а значит, он не представляет истинную ароматичность молекулы асфальтена [41].

2.5 Криоскопический метод определения средней молекулярной массы и метод расчета усредненных брутто-формул асфальтенов

Криоскопический метод определения средней молекулярной массы асфальтенов основан на измерении понижения температуры замерзания растворителя при добавлении к нему исследуемого вещества до получения сильноразбавленного раствора [66, 86]. В качестве растворителя был использован химически чистый бензол.

Установка для определения средней молекулярной массы асфальтенов состояла из криостата, термоизолированного стакана, верхнеприводной мешалки и термометра Бекмана. Выделенные асфальтены растворяли в бензоле до получения 1 % масс. раствора, далее раствор перемешивали при нагревании при температуре 60 °С в течение 60 минут. Величину изменения температур кристаллизации растворителя и раствора асфальтенов определяли экспериментально с помощью дифференциального термометра Бекмана. Температуру замерзания фиксировали как наибольшую температуру, которая в течение 10 минут после начала кристаллизации оставалась постоянной. Эксперимент повторяли для бензола и раствора асфальтенов, до получения двух результатов, расходящихся не более чем на 0,01 °С.

Относительную молекулярную массу рассчитывали по уравнению 2.19:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot m}{B \cdot \Delta t} \quad (2.19)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя (для бензола 5,12 кг·°С/моль);

m – масса исследуемого асфальтена, г.;

B – масса растворителя, г.;

Δt – разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора асфальтена, °С.

Для оценки точности метода рассчитаем инструментальную погрешность измерения молекулярной массы и сравним ее с реальным разбросом величин. Для этого применим метод логарифмического дифференцирования к формуле 2.19, получив уравнение 2.20:

$$\delta = \frac{\partial M}{M} = \frac{\partial m}{m} + \frac{\partial B}{B} + \frac{\partial(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{0,0001}{1} + \frac{0,0001}{100} + \frac{0,005}{0,05} = 0,1 \quad (2.20)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя (для бензола 5,12);

m – масса исследуемого асфальтена;

B – масса растворителя;

Δt – разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора асфальтена;

δ – относительная погрешность измерения средней молекулярной массы,

δX – абсолютная погрешность измерения величины X .

Инструментальная погрешность измерения составляет 10%, полученные в ходе исследования значения распределены в пределах этой погрешности.

Сопоставляя эти значения с данными СНН-анализа и содержанием серы, были рассчитаны усредненные брутто-формулы по формуле 2.21 для всех исследуемых асфальтенов: нефтей, гудронов, асфальта, остатков висбрекинга и тяжелых смол пиролиза:

$$n_x = \frac{M \cdot w_x}{Ar_x \cdot 100\%}, \quad (2.21)$$

где n_x – количество атомов элемента X в молекуле;

M – средняя молекулярная масса асфальтенов, (г/моль);

w_x – содержание элемента X в молекуле (% масс.);

Ar_x – атомная масса элемента X (г/моль).

2.6 Методы прогнозирования седиментационной устойчивости многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов

2.6.1 Экспериментальный метод построения трехкомпонентных фазовых диаграмм стабильности

Наиболее наглядным графическим способом описания зависимости состава от относительного количества фаз являются фазовые диаграммы, которые были предложены Гиббсом Д.У. [67] и Розебомом Х.В. Состав трехкомпонентных конденсированных систем на плоскости изображается графически с помощью равностороннего треугольника – концентрационного треугольника (рисунок 2.1). Чистые компоненты (А, В и С) расположены в углах концентрационного треугольника, двухкомпонентные системы (АВ, ВС и СА) соответствуют точкам на сторонах треугольника, трехкомпонентные системы соответствуют точкам (например, точки 1 и 2) внутри концентрационного треугольника. Способ построения и анализа диаграмм «состав–свойство» был сформулирован Курнаковым Н.С. [67, 89].

Относительное массовое содержание компонентов в смеси определяется с помощью сетки, нанесенной в треугольнике (рисунок 2.1). При этом используется одно из свойств равностороннего треугольника, согласно которому любая прямая, параллельная стороне треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, противолежащей этой стороне.

Содержание всех трех компонентов концентрационного треугольника можно определить, проведя параллельно сторонам треугольника через выбранную внутри точку прямые, и используя цену деления сторон треугольника. Например, определим компонентный состав образца 1. Проведем прямую через точку А, параллельную стороне ВС, тогда получим прямую A_11 . Точка A_1 , которая лежит на стороне СА, показывает относительное массовое содержание компонента А. Таким же образом получим содержание компонентов В и С.

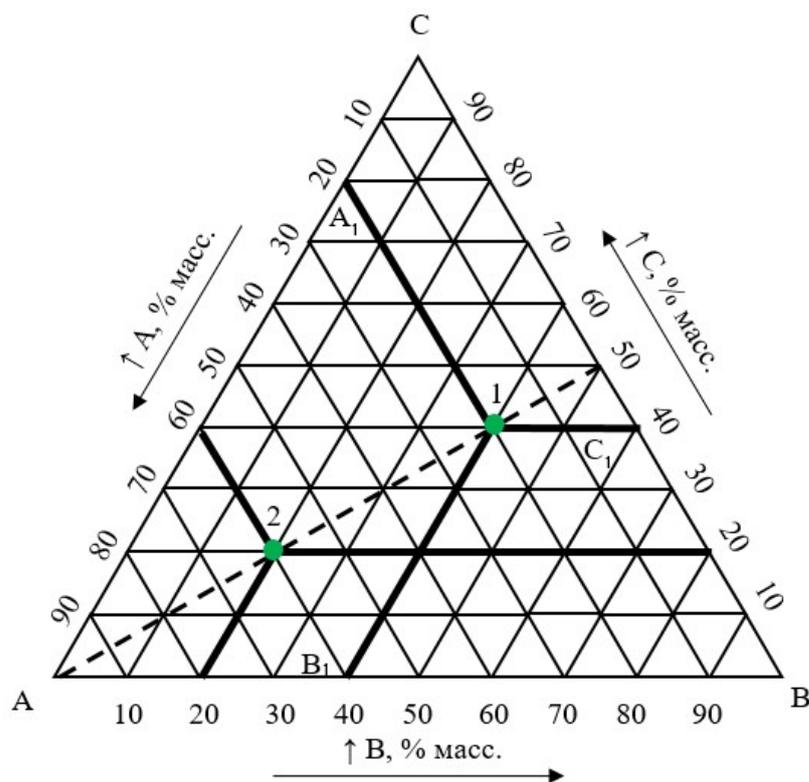


Рисунок 2.1 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма А – В – С

«Правило луча» - еще одно важное свойство треугольника, согласно которому прямая (луч) из вершины треугольника представляет собой геометрическое место точек, у которых постоянно отношение концентрации двух компонентов, лежащих друг напротив друга. В лежащих на луче, проведенном из вершины треугольника А (рисунок 2.1), точках 1 и 2 отношение концентраций В и С компонентов не меняется и равно 1:1, но при удалении от величины А исследуемой точки по лучу, концентрация в трехкомпонентной системе компонента А снижается, а В и С растет. Данное правило приемлемо для установления изменения состава жидкой фазы, которая насыщена одним компонентом (компонент А).

В данной работе в качестве внешних условий используются параметры проведения опыта в соответствии с ISO 10307-2-2009 (анализ «общего осадка после старения»), которые являются идентичными для: каждой точки, лежащей внутри треугольника, и характеризующей

трёхкомпонентную систему; каждой точки, лежащей на сторонах треугольника, и характеризующей двухкомпонентную систему; точек на вершинах треугольника, характеризующих чистые компоненты.

В зависимости от компонентного (углеводородного) состава остаточного судового топлива (соотношение асфальтеновых, ароматических и парафиновых углеводородов) молекулы асфальтенов находятся или в коллоидно-диспергированном виде (жидкая фаза), или в виде осадка (твёрдая фаза).

С шагом в 10 % масс. в каждой точке трехкомпонентной фазовой диаграммы была определен показатель «общий осадок после старения», который характеризует стабильность топлива. На трехкомпонентной фазовой диаграмме нестабильные составы обозначают красными крестиками, а стабильные составы – кружками. Стабильные составы топлив объединяют в «область стабильности».

Данный подход был предложен и описан в нескольких работах [26, 81, 121, 123].

2.6.2 Прогнозирование стабильности топлива по методу графического критерия устойчивости А.Б. Станкевича

Наиболее детально законы устойчивости к расслоению были изучены для сырой нефти и нефтяных смесей на ее основе [9], поскольку это наиболее актуальная задача при хранении и транспортировке. Одним из методов прогнозирования устойчивости является графический критерий устойчивости А.Б. Станкевича [10]. Этот метод основан на определении соотношения насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (анализ SARA). Он показывает наиболее адекватные результаты среди графических методов прогнозирования устойчивости нефтяных систем. По данному методу на график наносится соотношение насыщенные / ароматические углеводороды ($[S] / [Ar]$) по оси ординат и соотношение асфальтенов / смол ($[A] / [R]$) по оси абсцисс. Две части графика четко обозначены как стабильные и нестабильные области, разделенные областью метастабильности.

Для определения стабильности остаточного судового топлива по методу критерия стабильности Станкевича были произведены расчеты по закону аддитивности отношения насыщенных и ароматических углеводородов ($[S] / [Ar]$), отношения асфальтенов и смол ($[R] / [A]$) для каждого из образцов. Полученные данные были использованы для построения графических зависимостей.

Для каждого из образцов трехкомпонентной фазовой диаграммы был рассчитан групповой углеводородный состав по закону аддитивности (2.22):

$$[X] = [X(\varepsilon/o ДФ)] \cdot \omega(\varepsilon/o ДФ) + [X(ЛГКК)] \cdot \omega(ЛГКК) + [X(ВО)] \cdot \omega(ВО) \quad (2.22)$$

где $[X]$ – содержание насыщенных углеводородов $[S]$, ароматических углеводородов $[Ar]$, смол $[R]$, асфальтенов $[A]$ в каждом образце ОСТ соответственно; $[X]$ (г/о ДФ), $[X]$ (ЛГКК), $[X]$ (ВО) содержание $[S]$, $[Ar]$, $[R]$, $[A]$ в каждом компоненте ОСТ – г/о ДФ, ЛГКК и ВО соответственно; ω (г/о ДФ), ω (ЛГКК), ω (ВО) – содержание каждого из компонентов ОСТ в образце.

График стабильности остаточного судового топлива был получен следующим образом:

1) Все точки $[S] / [Ar]$ и $[A] / [R]$, построенные из расчетов по формуле 9 для топливных смесей с изменением состава для каждого из трех компонентов от 0 до 100 % масс. с шагом 10 % масс.;

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 и для наглядности были соединены пунктирной линией (линия метастабильности) [123].

2.6.3 Оценка стабильности асфальтенов в смеси углеводородов с использованием модельных теорий растворов

В работе [109] описана разработка метода прогнозирования стабильности остаточного судового топлива, основанного на применении групповой модели UNIFAC.

Групповые модели растворов заключаются в представлении молекул в виде совокупности химических групп, каждая из которых влияет на свойства системы. Многообразие органических соединений удается определить через ограниченное число параметров, характеризующих вклады отдельных групп. На практике параметры межгрупповых взаимодействий определяются путем математической оптимизации на основе экспериментальных данных. При этом таком подходе используется предположение о независимости межгрупповых взаимодействий отдельных групп от их взаимного расположения в молекулах, хотя в действительности это не всегда так.

Групповые модели растворов базируются на связи коэффициентов активности компонентов с групповыми характеристиками раствора. Логарифм коэффициента активности (избыточный химический потенциал μ_E) компонента представляется в виде двух составляющих – комбинаторного вклада, обусловленного различиями в размерах молекул, и остаточного, связанного с различиями в энергетике межгрупповых взаимодействий:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,comb} + \ln \gamma_{i,res} \quad (2.23)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента;

$\gamma_{i,comb}$ – комбинаторный вклад в коэффициент активности;

$\gamma_{i,res}$ – остаточный вклад в коэффициент активности.

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i = \mu_{i,comb}^E + \mu_{i,res}^E \quad (2.24)$$

где μ_i^E – избыточный химический потенциал;

$\mu_{i,comb}^E$ – комбинаторный вклад в избыточный химический потенциал;

$\mu_{i,res}^E$ – остаточный вклад в избыточный химический потенциал.

Комбинаторная составляющая рассчитывается по формуле 2.25:

$$\ln \gamma_{i,comb} = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i}, \quad (2.25)$$

где $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ – объемная доля компонента i ;

x_i – его мольная доля;

r_i – характеристика размера молекулы.

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности компонента в групповых моделях представляется суммой вкладов групп, входящих в молекулу i и рассчитывается по формуле 2.26.

$$\ln \gamma_{i,res} = \sum_s v_s^{(i)} \left[\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^{(i)} \right], \quad (2.26)$$

где $v_s^{(i)}$ – число групп s в молекуле i ;

Γ_s и $\Gamma_s^{(i)}$ – остаточные коэффициенты активности группы s в растворе и в чистой жидкости i .

В настоящее время модель UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient – универсальный функциональный коэффициент активности) является наиболее распространенной групповой моделью растворов. Основное назначение – вычисление коэффициентов активности компонентов раствора.

В модели UNIFAC различают основные группы и подгруппы. Подгруппы основной группы энергетически идентичны, т.е. они имеют одни и те же энергетические параметры взаимодействия с другими группами и различаются только геометрическими характеристиками. Например, в одну основную группу «CH₂» включаются подгруппы CH₃, CH₂, CH, C алифатических углеводородов; в группу «C=C» входят подгруппы CH₂=CH, CH=CH, CH₂=C,

СН=C, С=C. Кроме того, при разбиении молекул на группы следует учитывать взаимное влияние близко расположенных полярных групп [20].

В состоянии равновесия раствора асфальтена с его же осадком должно выполняться равенство 2.27:

$$\gamma_a \cdot x_a = 1, \quad (2.27)$$

где «а» относится к асфальтену. Однако для растворов твердых веществ (например, нафталина в гексане) при комнатной температуре нужно учитывать эффект плавления. Дело в том, что при нормальных условиях асфальтен (как и нафталин) представляет собой твердое вещество. Следовательно, при переходе в раствор затрачивается энергия на разрыв межмолекулярных связей, то есть теплота плавления. Эта энергия вносит дополнительный вклад в активность асфальтена. Простейшим способом учета этого вклада является классическое уравнение Шредера для равновесия «твердый компонент - раствор» [5]. Согласно ему дополнительный вклад в активность растворенного вещества рассчитывается по формуле 2.28:

$$\ln(\gamma_a \cdot x_a) = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (2.28)$$

где ΔH_f – теплота плавления асфальтена, Дж/моль;

T – температура системы, К;

T_f – температура плавления асфальтена, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К· моль).

Моделирование позволяет оценить влияния молекулярной массы и соотношения алифатических / ароматических групп на изотерму растворимости.

На рисунке 2.2 представлена корреляционная зависимость температуры плавления полиароматических соединений от их молекулярной массы.

При оценке температуры плавления асфальтенов использовалась корреляционная формула, которая была получена на основе линейной регрессии зависимости температуры плавления полиароматических соединений от их молекулярной массы.

При постепенном изменении мольной доли асфальтена в растворе от 0 до 1, находят точку равенства обеих частей. Плавному изменению состава растворителя отвечает плавное же изменение мольной доли асфальтена. Таким образом, можно построить изотерму растворимости.

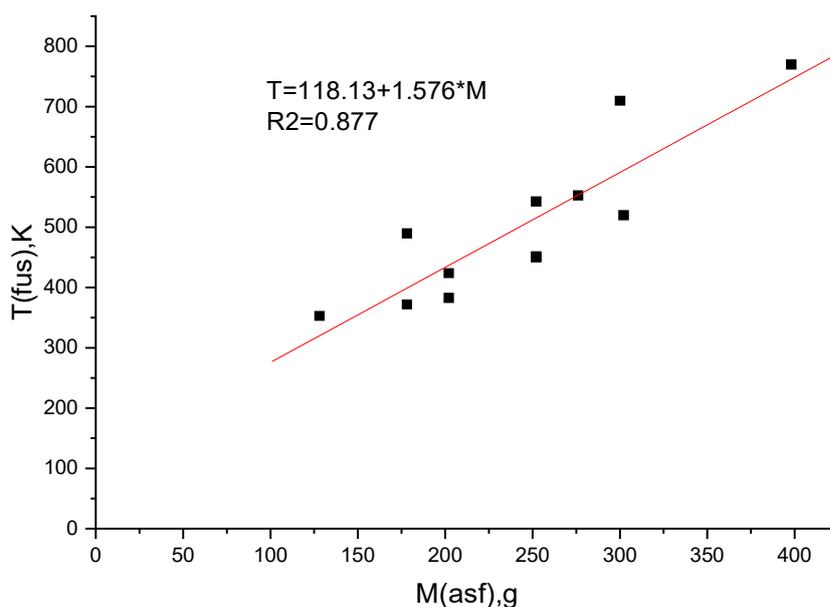


Рисунок 2.2 – Корреляционная зависимость температуры плавления полиароматических соединений от их молекулярной массы [109]

Расчет растворимости асфальтена в одном растворителе происходил методом деления отрезка пополам. В каждой расчетной точке вычислялся коэффициент активности асфальтена по модели UNIFAC, после чего происходил расчет стандартного отклонения (standard deviation – SD) по формуле 2.29.

$$SD = \left(\ln(\gamma_a \cdot x_a) + \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right)^2 \quad (2.29)$$

Расчет продолжали до тех пор пока SD не становилась меньше 10^{-20} . При расчете растворимости в двух растворителях в качестве первой точки принималась растворимость в одной из двухфазных систем (при отсутствии третьего компонента). Затем происходило движение вдоль линии растворимости при помощи метода доверительного интервала. Точность расчетов также контролировалась при помощи SD . Все расчеты проводились с использованием библиотеки на языке программирования Python [166].

Расчет среднего группового состава асфальтенов в рамках модели UNIFAC проводили из предположения, что соотношение количества групп АСН (групп СН в ароматической части молекулы) и АС (групп С в ароматической части молекулы) в полиароматическом фрагменте молекулы асфальтена равняется числу k . Остальные углероды формируют боковую алифатическую цепь. Причем эта цепь обязательно заканчивается группой CH_3 , в которой есть

один атом углерода и три атома водорода. Тогда можно записать систему из трех уравнений 2.30:

$$\begin{cases} N_{AC} + N_{ACH} + N_{CH_2} + 1 = N_C \\ N_{ACH} + 2N_{CH_2} + 3 = N_H \\ ACH:AC = k \end{cases} \quad (2.30)$$

где N_{AC} , N_{ACH} и N_{CH_2} – количество соответствующих групп в молекуле асфальтена;

k – отношения числа групп АСН к АС в молекуле асфальтена;

N_C и N_H - общее число атомов углерода и водорода в молекуле асфальтена [109].

2.7 Стандартизированные методы определения физико-химических свойств стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив и их компонентов

Кинематическую вязкость (КВ) нефтяных фракций определяли по ГОСТ Р 53708-2009 «Нефтепродукты. Жидкости прозрачные и непрозрачные. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости». Для проведения испытаний по анализу КВ нефтяных фракций по ГОСТ Р 53708-2009 (АСТМ Д 445-06) использован мультидиапазонный автоматический вискозиметр Herzog НVM 472, который определяет автоматически при температурах от +40 °С до +150 °С КВ нефтепродуктов от 0,5 до 5000 мм²/с.

Динамическую вязкость высоковязких нефтепродуктов проводили по ГОСТ 1929-87 «Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре». Динамическую вязкость компонентов и образцов проводили на вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO. Принцип работы вискозиметра Брукфильда основан на изменении сопротивления жидкости вращению шпинделя в зависимости от скорости вращения шпинделя и геометрических параметров шпинделя.

Определение плотности нефтяных фракций производилось в соответствии с ГОСТ ISO 3675-2014 «Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра». Данный метод заключается в том, что испытуемый образец помещают в цилиндр той же температуры, что и образец (с погрешностью не более 0,2 °С). Не допуская смачивания верхней части стержня чистого и сухого ареометра его медленно опускают, держа за верхний конец, в цилиндр с пробой образца. После прекращения колебаний ареометра в цилиндре, по верхнему краю мениска отсчитывают плотность нефтепродукта при температуре испытания.

Анализ содержания общей серы до 5,0000 % масс. в нефтяных фракциях производили по ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294) с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора массовой доли серы СПЕКТРОСКАН S. Сущность метода состоит в том, что образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником

рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Определение общего осадка после старения топлив («total sediment after chemical aging» – TSA) образцов остаточного судового топлива проводилось в соответствии с ISO 10307-2-2009 «Нефтепродукты – Общий осадок в остаточном топливе – Часть 2: Определение с использованием стандартных процедур старения». Метод описывает химическое старение (метод В). ISO 10307-2-2009 представляет собой метод определения стабильности в условиях, ускоряющих старение. Сущность метода заключается в определении общего осадка после предварительного старения образца. 25 грамм гомогенизированной пробы судового топлива помещают в коническую колбу с магнитной мешалкой. Коническую колбу с образцом гомогенизируют при постоянном перемешивании и нагревании в течение 10 минут. Затем медленно добавляют в колбу 2,5 мл гексадекана из микробюретки, продолжая перемешивание, со скоростью потока 1,0 мл/мин. Затем образец термостатируют в течение 60 минут при 100°C. После чего образец фильтруют под вакуумом на фильтре из стекловолокна. Фильтр промывают растворителем, содержащим 85 % масс. н-гептана, 15 % масс. толуола. Фильтр из стекловолокна сушат при 110 °С в течение 60 минут. Записывают изменение массы фильтра.

Температуру застывания (ТЗ) и температуру потери текучести фракций нефти определяли в соответствии с ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» на установке УТЗ-60. Сущность методов заключается в том, что нефтепродукт охлаждают до заданной температуры до тех пор, пока он не станет неподвижным при повороте пробирки с образцом на 45 °. ТЗ – наибольшая температура, при которой образец остается неподвижен. Температура потери текучести – наиболее низкая температура, при которой образец подвижен.

Определение предельной температуры фильтруемости (ПТФ) среднедистиллятных нефтяных фракций проводили в соответствии с ГОСТ Р 54269-2010 «Топлива. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» на установке ПТФ-ЛАБ-12. Сущность метода заключается в втягивании образца, охлаждаемого с интервалами в 1 °С, через стандартный фильтр из проволочной сетки. Испытания проводят с интервалом при каждом снижении температуры образца с частотой в 1 °С до тех пор, пока время заполнения пипетки не станет превышать 60 секунд или до момента, пока образец топлива не прекращает стекать полностью в испытательный сосуд перед охлаждением еще на 1 °С.

Определение температуры вспышки в закрытом тигле проводили в соответствии с ГОСТ 6356-1975 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом

тигле» на анализаторе Herzog HFP 380. Определение температуры вспышки в открытом тигле проводили в соответствии с ГОСТ 4333-2014 «Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» на анализаторе Herzog HFP 386. Сущность методов заключается в определении минимальной температуры нефтепродукта, при которой на его поверхности смесь паров и газов нефтепродукта с воздухом вспыхивает, но не горит при поднесении источника зажигания.

Для проведения испытаний по определению фракционного состава нефтяных фракций ГОСТ ISO 3405-2013 использовали АРН-ЛАБ-03, который предназначен для ручной разгонки нефтепродуктов с температурами начала кипения не ниже 0 °С и конца кипения не выше 400 °С.

Определение фракционного состава нефтяных фракций при пониженном давлении проводили на автоматическом аппарате при пониженном давлении Herzog HDV 632 в соответствии с ГОСТ Р 50837.1-95 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения кривой дистилляции при давлении 0,133 кПа (1 мм рт. ст.)».

2.7.1 Методы определения углеводородного состава среднестиллятных и остаточных углеводородных топлив

Метод комбинированного SARA и ГХМС анализа группового углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков

В общем виде блок-схема комплексного анализа группового углеводородного состава любого нефтяного углеродного материала с выделением групповых компонентов для их изучения приведена на рисунке 2.3.

Одной из простых и широко применяемых схем разделения углеводородного сырья на компоненты в лабораторных условиях является SARA-анализ. Данный метод основан на разделении на четыре аналитические группы соединений по растворимости: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (соответственно: saturates, aromatics, resins, asphaltenes – SARA).

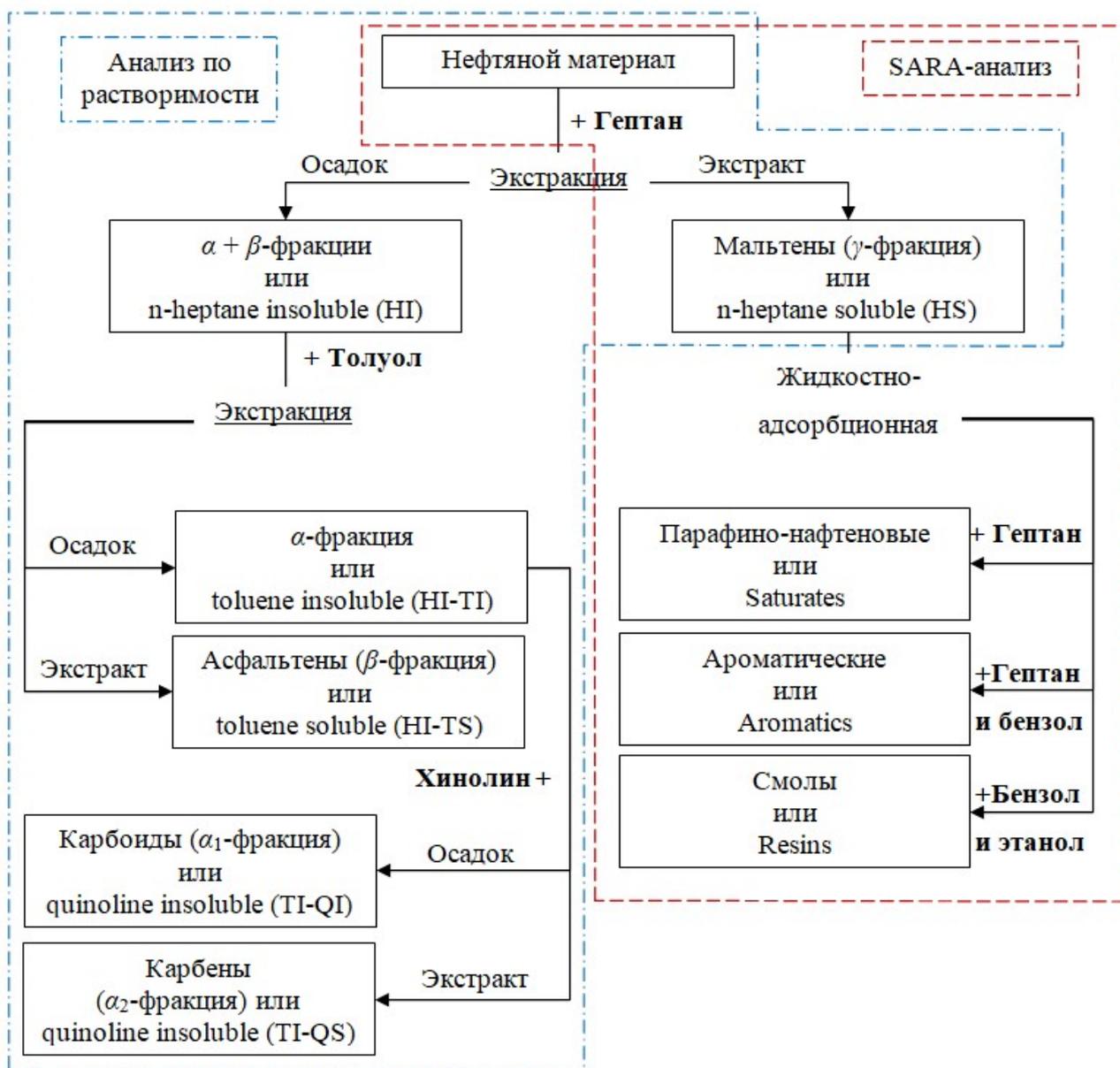


Рисунок 2.3 – Блок-схема комплексного анализа группового химического состава по растворимости и методом SARA

Способ разделения тяжелых нефтяных остатков на групповые компоненты, основанный на различной растворимости последних в органических растворителях хорошо отработан [10]. По растворимости в углеводородах можно выделить три основные фракции:

1. γ -фракция (мальтены), растворимая в низкомолекулярных алканах;
2. β -фракция (асфальтены), растворимая в ароматических растворителях, но нерастворимая в алканах;

3. α -фракция (сумма карбоидов и карбенов) содержит вещества, нерастворимые в толуоле, α -фракция делится на две: α_1 , нерастворимую ни в хинолине, ни в толуоле; α_2 растворимую в хинолине, но нерастворимую в толуоле. Под α_2 фракцией понимают олигомеры

асфальтенов и частично мезофазу – жидкокристаллические продукты превращений высокомолекулярных соединений нефтяных систем [10].

При комбинированном подходе с первоначальным проведением SARA-анализа возможно получить комплексные результаты о групповом углеводородном составе тяжелых нефтяных остатков.

Метод идентификации группового углеводородного состава среднестиллятных нефтяных фракций ГХМС анализом

Наиболее подходящим методом определения группового и индивидуального состава нефтепродуктов является газовый хромато-масс-спектрометрический анализ (ГХМС). Данный метод физико-химического анализа позволяет с высокой точностью определить как качественный, так и количественный состав сложных многокомпонентных проб.

Идентификация углеводородного состава среднестиллятных фракций, проводилась с помощью метода ГХМС на аппарате GCMS-QP2010 SE Shimadzu (ионизация электронным ударом). В анализах использовалась неполярная колонка (5% фенилметилполисилоксана) с длиной 30 м, толщиной 0,25 мм и толщиной покрытия полимера 0,25 мкм.

Для проведения испытания образцы нефтепродуктов растворялись в четыреххлористом углероде в соотношении 10 мкл пробы – 1 мл растворителя. При анализе использовались следующие параметры хроматографического оборудования:

- температура испарителя – 280 °С;
- начальная температура колонки – 50 °С;
- время выдержки на начальной температуре – 3-5 мин;
- скорость нагрева – 10 °С/мин;
- конечная температура колонки – 280 °С;
- время выдержки конечной температуры термостат колонки – 30 мин;
- газ-носитель – гелий ОСЧ;
- расход газа-носителя по колонке – 1 мл/мин;
- деление потока 10:1;
- температура ионного источника – 200 °С.

Обработка результатов анализа, в том числе нормировка хроматограммы по референтным пикам n-алканов, производилась в стандартном программном пакете GCMS Solutions с использованием библиотеки масс-спектров NIST-MS-2008.

2.8 Выводы к главе 2

1. Объектами диссертационных исследований являются компоненты остаточных судовых топлив и нефть, отобранные с двух нефтеперерабатывающих и двух газоперерабатывающих заводов:
 - 2 вида нефти (для сравнения);
 - 7 остаточных компонентов: гудроны, асфальт, остатки висбрекинга, тяжелые смолы пиролиза;
 - 2 дистиллятных компонента: гидроочищенная прямогонная дизельная фракция, легкий газойль каталитического крекинга.
2. Для полного отделения мальтенов от асфальтенов был использован метод, включающий осаждение асфальтенов н-гептаном с последующей экстракцией асфальтенов. Для оценки изолированного влияния асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив асфальтены были введены в базовое остаточное судовое топлива для последующего анализа TSA (общего осадка после старения).
3. Для описания всех исследуемых асфальтенов были применены методы сканирующей электронной микроскопии (SEM), CHN-анализа и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), ИК-Фурье спектроскопии (FT-IR) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса ($^1\text{H-NMR}$ и $^{13}\text{C-NMR}$), порошковой рентгеновской дифрактографии (XRD), криоскопии (для определения средней молекулярной массы).
4. Описан метод прогнозирования стабильности остаточного судового топлива, основанный на применении групповой модели UNIFAC. Модель позволяет рассчитывать растворимость асфальтенов в различных углеводородах и представляет органические вещества в виде набора функциональных групп, качественным и количественным составом которых определяются термодинамические свойства раствора.
5. Представлены методы описания стабильности остаточных судовых топлив с использованием трехкомпонентных фазовых диаграмм и графического критерия устойчивости А.Б. Станкевича.
6. Описаны стандартные методы определения показателей качества компонентов и образцов судовых топлив, а также методы определения углеводородного состава среднедистиллятных и остаточных углеводородных топлив SARA-анализом и хромато-масс-спектрометрией.

**ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО
УСТАНОВЛЕНИЮ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОГО
ГЕНЕЗИСА**

Показатели качества исходных нефтей и остаточных углеводородных фракций приведены в таблице 3.1, результаты SARA-анализа представлены на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Показатели качества исходных нефтей и углеводородных фракций

Показатель	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
Плотность при 15 °С, кг/м ³	895,0	990,2	1027,2	961,2	850,0	947,0	959,4	1073,3	1058,6
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 50 °С	75,6	-	-	-	34,8	-	-	52,9	46,7
Вязкость динамическая, мм ² /с при 50 °С	-	18900,0	18880,0	1638,0	-	32000,0	4895,0	-	-
Содержание серы, % масс.	1,134	1,602	1,600	0,946	1,627	3,072	2,885	0,086	0,004
Температура вспышки, °С:									
в закрытом тигле	< 25	344	-	-	< 25	-	170	78	67
в открытом тигле	-	-	>344	174	-	336	-	-	-
Температура застывания, °С	+10	+40	+46	+15	+4	+46	+42	-22	-28
Температура начала кипения (НК), °С									
10%	-	347	457	350	55	-	-	67	189
50%	-	517	532	-	124	-	-	215	204
95%	-	-	-	-	335	-	-	259	250
Температура конца кипения (КК), °С									
	-	525	543	500	-	-	-	-	-

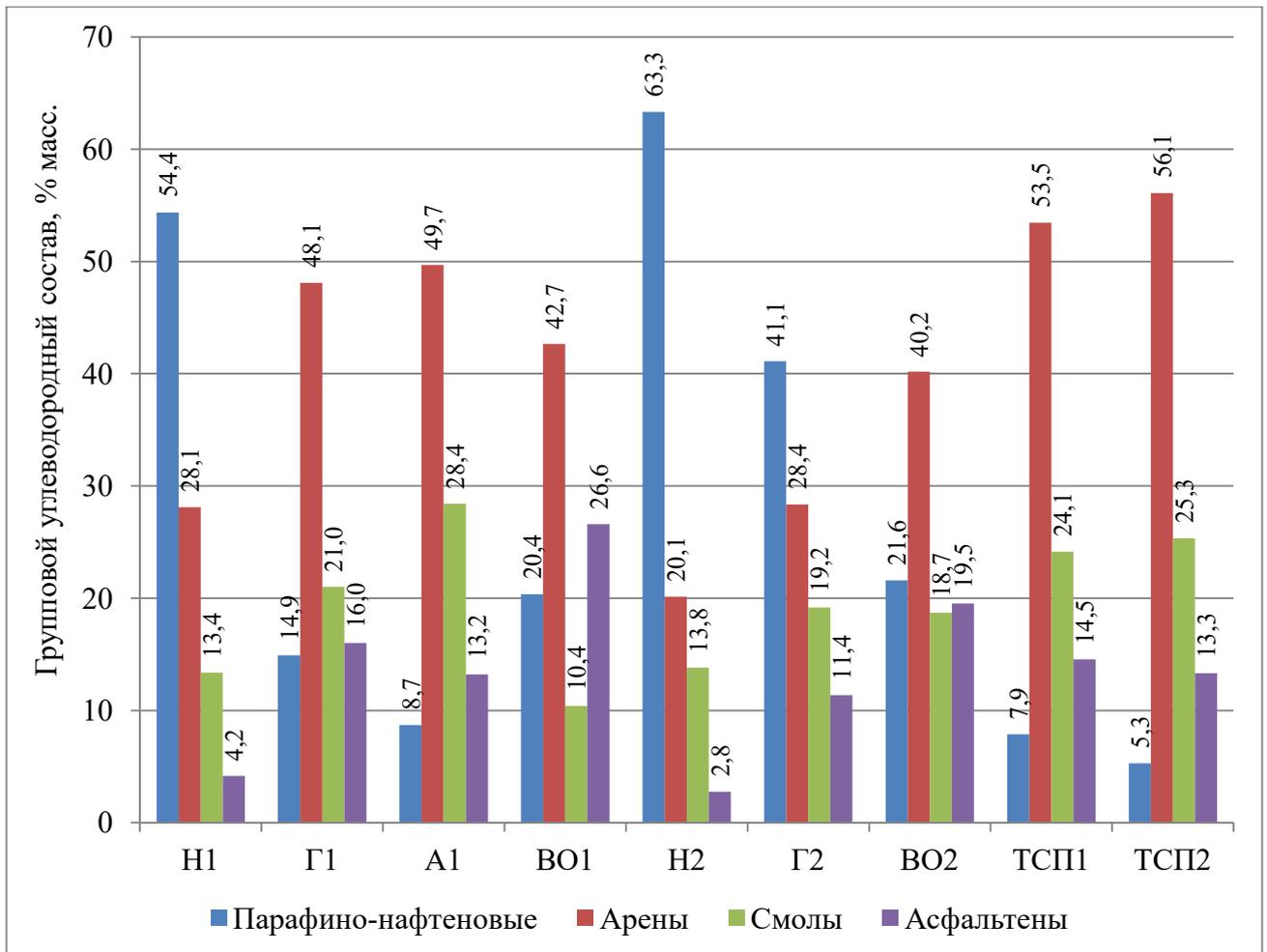


Рисунок 3.1 – Результаты SARA-анализа остаточных компонентов судовых топлив и нефтей

Содержание парафино-нафтеных углеводородов уменьшается в ряду: Н2 → Н1 → Г2 → В02 → В01 → Г1 → А1 → ТСП1 → ТСП2.

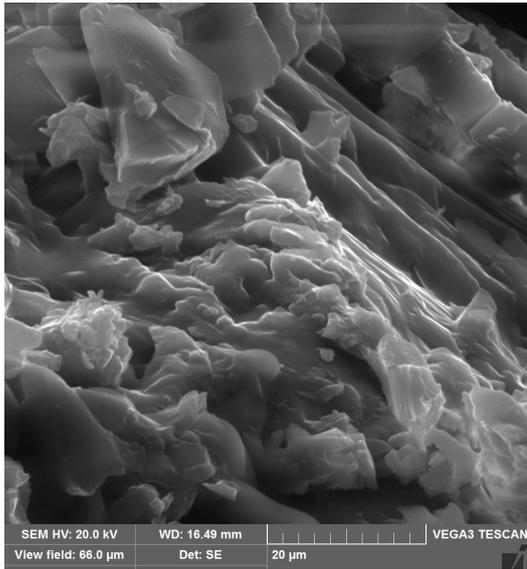
Количество асфальтенов уменьшается в ряду: В01 → В02 → Г1 → А1 → ТСП1 → ТСП2 → Г2 → Н1 → Н2.

Содержание суммы аренов и смол увеличивается в ряду: Н2 → Н1 → Г2 → В01 → В02 → Г1 → ТСП1 → А1 → ТСП2.

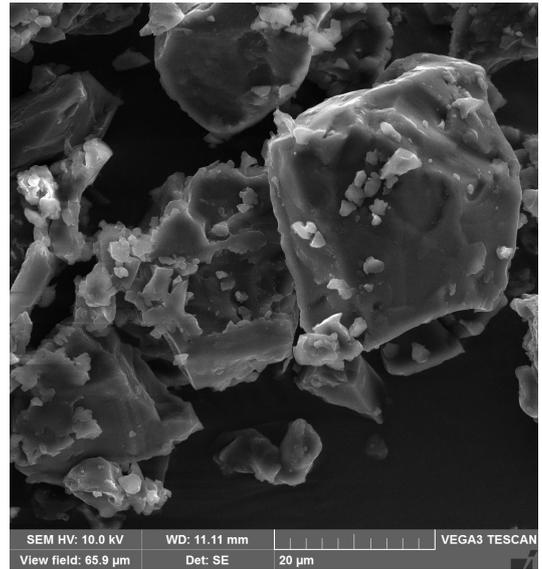
С повышением содержания асфальтенов и парафино-нафтеных углеводородов уменьшается седиментационная устойчивость топливной системы, а при увеличении содержания смол и аренов – увеличивается [122].

3.1 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

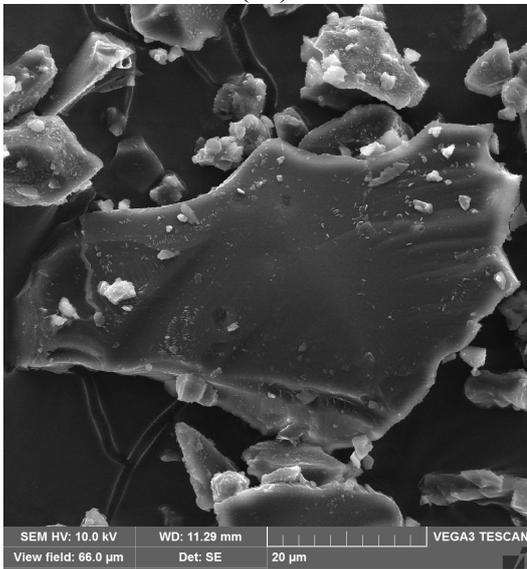
Морфология всех исследуемых образцов асфальтенов была оценена с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM). Наиболее репрезентативные изображения были получены при размере поля обзора 66,0 мкм и представлены на рисунках 3.2 и 3.3.



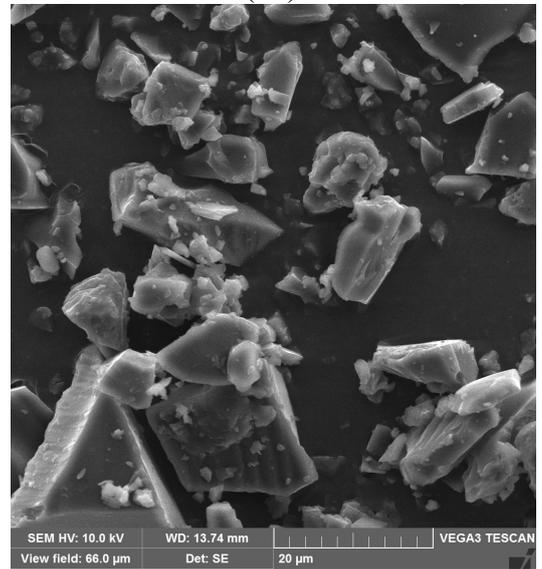
(1a)



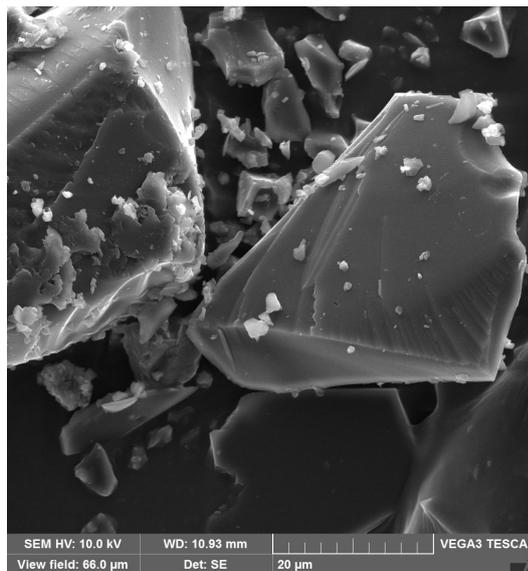
(1б)



(2a)

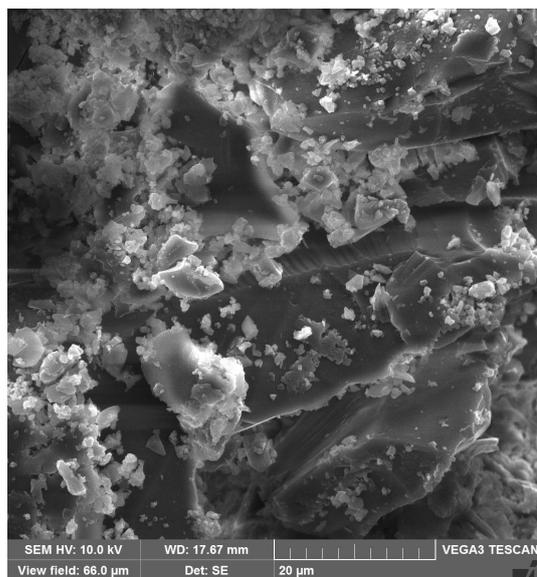


(2б)

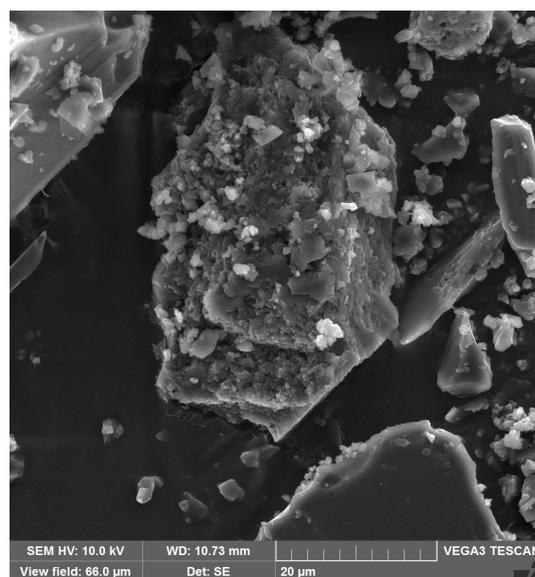


(3a)

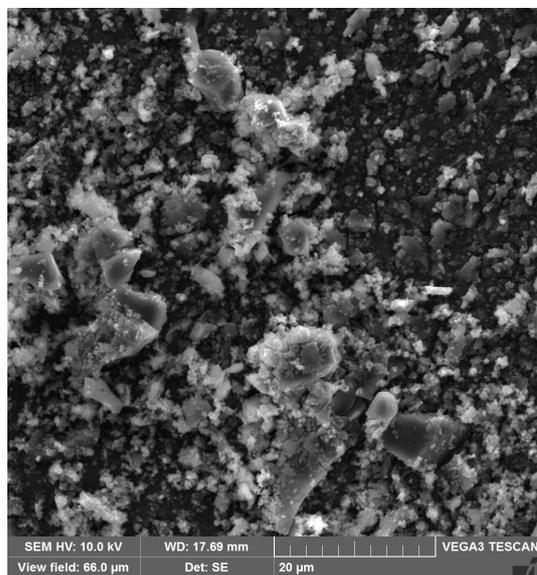
Рисунок 3.2 – SEM-изображения асфальтенов нефти НПЗ 1 (1a) и нефти НПЗ 2 (1б), гудрона НПЗ 1 (2a) и гудрона НПЗ 2 (2б), асфальта НПЗ 1 (3a)



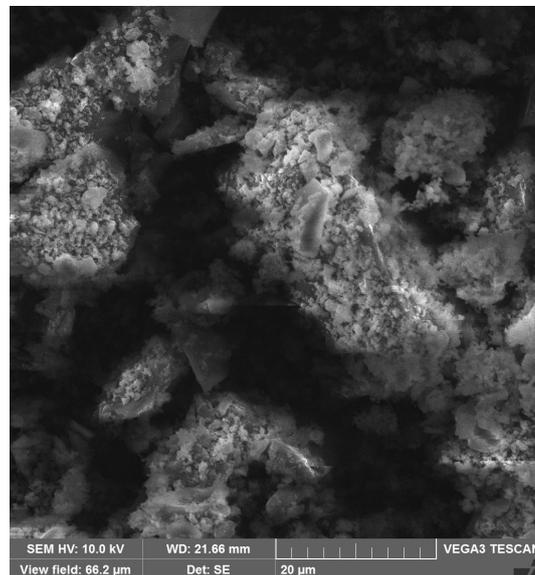
(4a)



(4б)



(5a)



(5б)

Рисунок 3.3 – SEM-изображения асфальтенов остатка висбрекинга НПЗ 1 (4a) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5a) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (5б)

На изображениях видны четкие различия между асфальтенами, выделенными из углеводородных топлив различного генезиса. Асфальтены нефти (рисунок 3.2 1a и 1б) имеют гладкую, обтекаемую микроструктуру с малым количеством изотропных частиц микронного класса.

Частицы асфальтенов гудрона (рисунок 3.2 2a и 2б) и асфальтенов, выделенных из асфальта (рисунок 3.2 3a), имеют схожую микроструктуру и выраженные резкие границы частиц, в отличие от других исследуемых асфальтенов. Асфальтены гудрона и асфальта также

как и асфальтены нефти имеют гладкую микроструктуру со схожим количеством изотропных частиц микронного класса.

Асфальтены термодеструктивных процессов (висбрекинга (рисунок 3.3 4а и 4б) и пиролиза (рисунок 3.3 5а и 5б) имеют кардинально иную микроструктуру, которая характеризуется преобладанием изотропных частиц микронного класса, максимальное количество которых наблюдается в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 и 2 [122].

3.2 Определение элементного состава методами рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и на анализаторе LECO CHN628

В таблице 3.2 представлены результаты XRF и CHN-анализов всех 9 видов исследуемых асфальтенов.

Таблица 3.2 – Элементный состав асфальтенов, выделенных из нефти, гудрона, асфальта, остатка висбрекинга, тяжелой смолы пиролиза (% масс.)

Элемент	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2	Погрешность, относит., % (абс., %)
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2	
С	82,40	82,30	88,10	84,00	84,20	86,90	87,30	91,60	89,90	(1,50)
Н	9,51	8,32	8,41	7,30	8,92	9,28	7,87	7,05	6,69	(0,30)
Н : С	0,12	0,10	0,10	0,09	0,11	0,11	0,09	0,08	0,07	-
N	0,62	0,82	0,84	0,88	0,81	0,92	1,13	< 0,05	< 0,05	(0,15)
S	3,347	4,740	2,461	3,580	4,947	4,907	3,896	0,223	0,035	10
V	0,051	0,108	0,054	0,100	0,142	0,108	0,071	< 0,001	< 0,001	10
Si	0,029	0,009	0,115	0,015	0,114	0,055	0,144	0,010	0,021	10
Fe	0,019	0,045	0,035	0,027	0,031	0,034	0,016	0,012	0,004	10
Ni	0,017	0,036	0,024	0,028	0,037	0,032	0,018	0,003	< 0,001	10
Cl	0,077	0,016	0,025	< 0,001	0,029	0,022	0,013	0,013	< 0,001	10
Al	0,005	0,003	0,008	0,005	0,006	0,007	0,005	0,002	0,003	10
Zn	< 0,001	0,002	0,002	0,002	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	10
Ca	0,020	0,008	0,013	0,011	0,013	< 0,001	0,006	0,006	0,005	10
K	0,006	< 0,001	0,003	0,003	0,006	< 0,001	0,003	< 0,001	0,002	10
Na	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,045	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	10

Отношения 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: $H1 \rightarrow G2 \rightarrow H2 \rightarrow G1 \rightarrow A1 \rightarrow BO2 \rightarrow BO1 \rightarrow TСП1 \rightarrow TСП2$. Более низкое отношение $H : C$ в асфальтенах указывает на более высокую ароматичность и более короткую длину алкильной цепи, что напрямую приводит к более низкой растворимости в парафиновых растворителях.

В асфальтенах нефти и нефтепродуктов среди неуглеводородных примесей закономерно преобладает сера, содержание которой в разы больше, чем содержание других гетероатомов. На рисунке 3.4 представлено распределение содержания гетероатомов серы по асфальтенам различного происхождения и на рисунке 3.5 – распределение микроэлементов по содержанию в исследуемых асфальтенах.

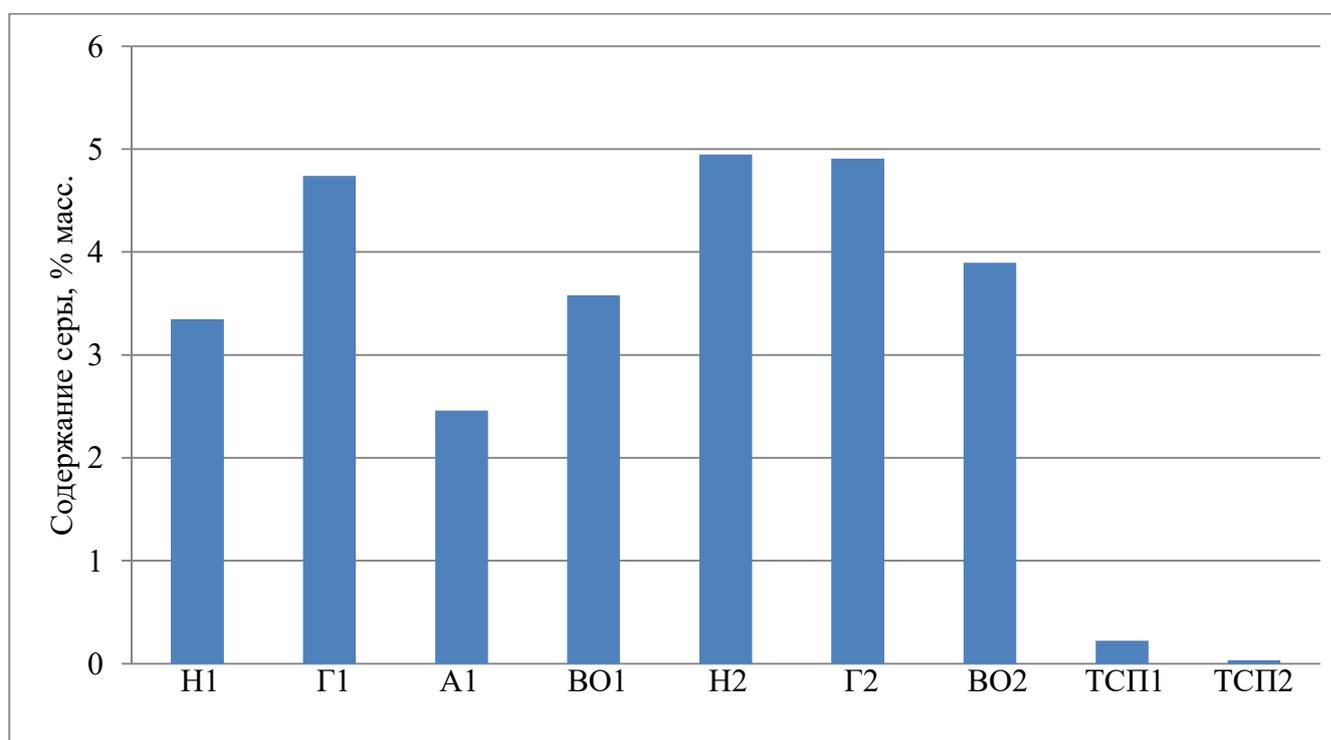


Рисунок 3.4 – Содержание серы в асфальтенах различного происхождения

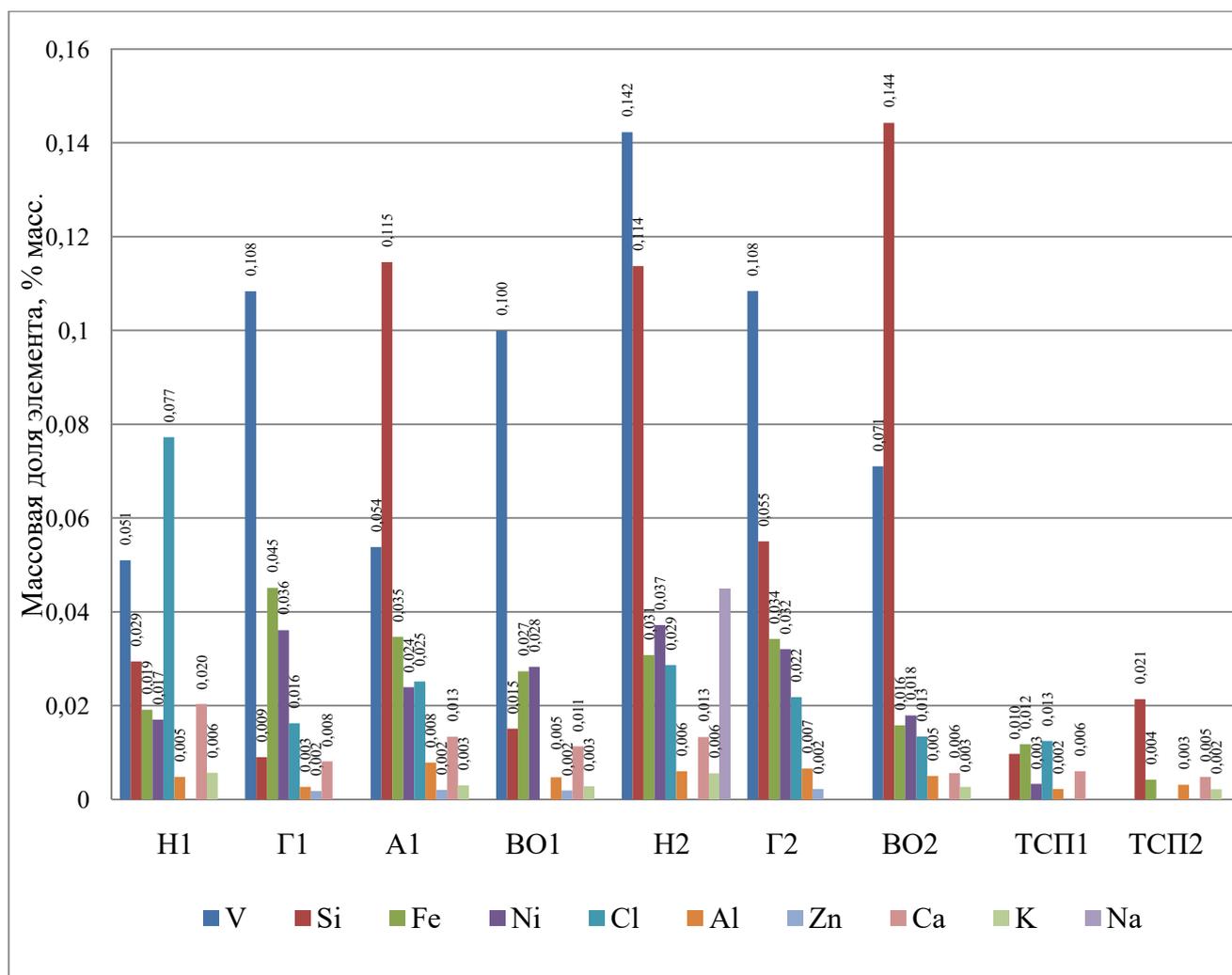


Рисунок 3.5 – Содержание микроэлементов в асфальтенах

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа асфальтенов различного генезиса необходимо отметить, что в тяжелой смоле пиролиза (ТСП1 и ТСП2) практически отсутствуют неуглеводородные примеси. Массовая доля ванадия, кремния, железа, никеля, хлора, алюминия, цинка, кальция, калия, натрия в разы меньше, чем в нефти, гудроне, асфальте, остатке висберкинга, так как сырьем для тяжелой смолы пиролиза является бензин (ТСП2) и газобензиновая смесь (ТСП1), в которых изначально практически отсутствуют неуглеводородные примеси.

В асфальтенах тяжелых нефтяных остатков и нефти высокую долю примесей составляет ванадий (0,051-0,142 % масс.). Кроме того, во всех асфальтенах в значительном по сравнению с остальными элементами количестве присутствуют кремний (0,009-0,144 % масс.) и железо (0,004-0,045 % масс.). При сравнении асфальтенов тяжелых нефтяных остатков нет четкой тенденции увеличения или уменьшения гетероатомных элементов в асфальтенах при переработке, так как изменение их количества находится в пределах погрешности измерений прибора.

3.3 Определение средней молекулярной массы и брутто-формулы асфальтенов

Полученные значения средних молекулярных масс асфальтенов и рассчитанные на их основании и по данным рентгенофлуоресцентного и CHN-анализов расчетные брутто-формулы представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Средняя молекулярная масса M молекулы асфальтенов и расчетные брутто-формулы асфальтенов

Элемент	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
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 ТСП из газобензинового сырья ниже, чем для асфальтенов ТСП из бензинового сырья. Асфальтены остатков висбрекинга имеют наибольшую усредненную молекулярную массу, так как были выделены из продукта термодеструктивного процесса, при котором протекают реакции уплотнения (предшественники начала коксообразования).

Полученные брутто-формулы указывают на высокую степень ненасыщенности асфальтенов. Действительно, молекуле $C_{35}H_{32}$ соответствует n -алкан $C_{35}H_{72}$. Следовательно, от n -алкана нужно оторвать 40 атомов водорода, что эквивалентно образованию 20 двойных связей (для нециклических углеводородов). В случае наличия полиароматического ядра у данной молекулы кратных связей будет меньше, но оно будет чуть меньше общего количества атомов углерода. Остальные атомы углерода и водорода образуют одну или несколько алифатических цепей. Полученные брутто-формулы согласуются с общепринятыми представлениями о структуре асфальтенов, как комбинации полиароматических и алифатических фрагментов [44, 70, 73, 77].

Рассмотрим в качестве гипотетических фрагментов молекулы асфальтенов ТСП1: фрагмент $-C_{16}H_9$ молекулы пирена ($C_{16}H_{10}$), фрагмент $-C_{14}H_{13}$ молекулы тетрагидроантрацена ($C_{14}H_{14}$). Допустим, что данные фрагменты соединены пятью CH_2 группами. Тогда данные гипотетические фрагменты удовлетворяют брутто-формуле $C_{35}H_{32}$. Условно данную формулу можно изобразить как $C_{14}H_{13}-(CH_2)_5-C_{16}H_9$.

Эти результаты крайне важны для последующего моделирования растворимости асфальтенов в углеводородных смесях, прогнозирования седиментационной устойчивости асфальтенов в остаточном судовом топливе. Особо следует подчеркнуть, что полученные данные имеют смысл средних величин и не требуют для своего определения высокоселективного аналитического оборудования [29].

3.4 ИК-Фурье спектроскопия (FT-IR)

Спектры, полученные в ходе ИК-Фурье спектроскопии, представлены на рисунке 3.6.

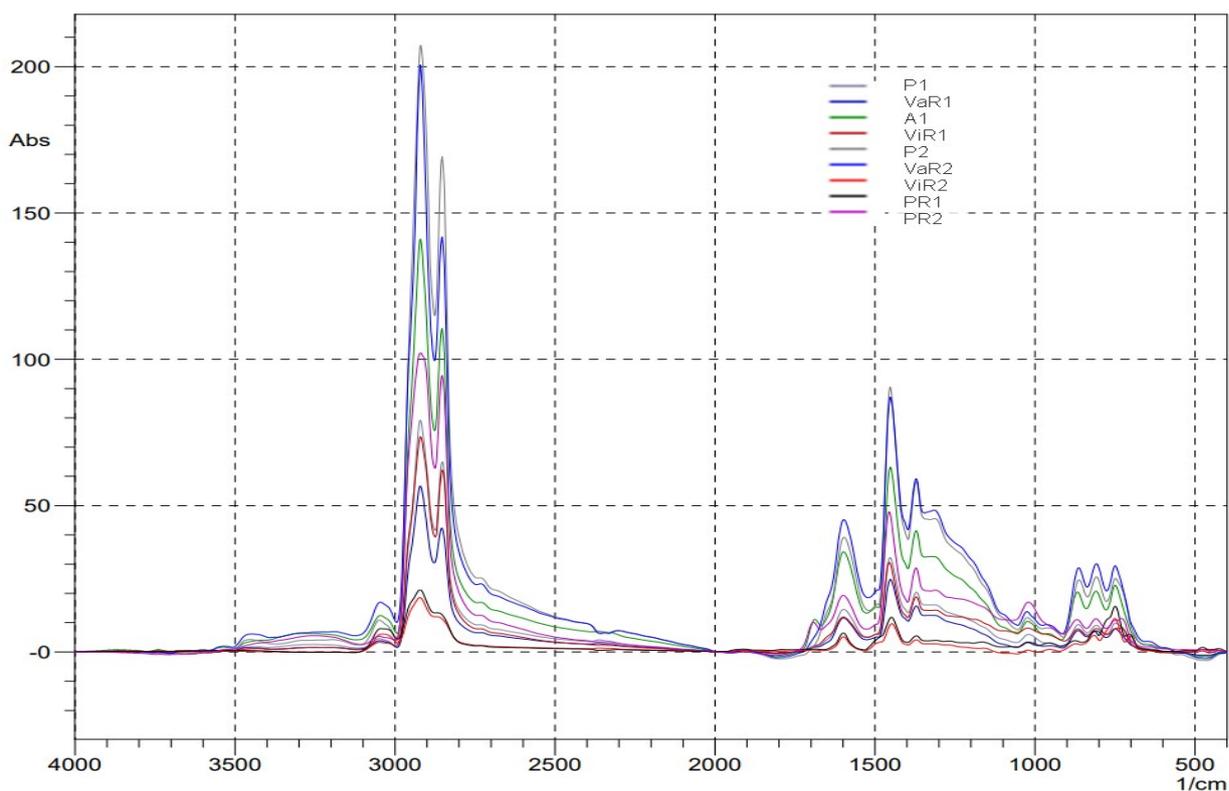
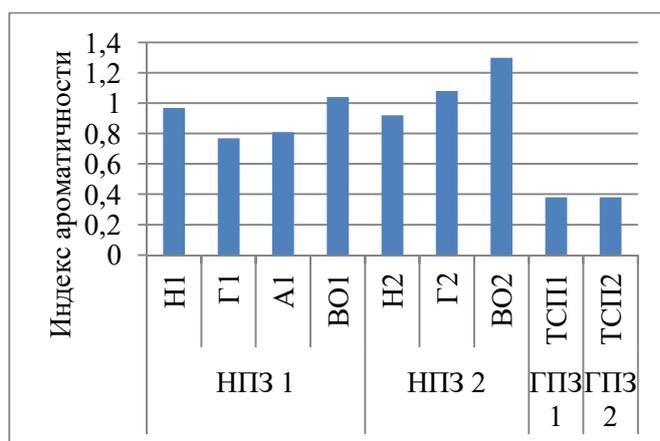


Рисунок 3.6 – ИК-спектр асфальтенов нефти НПЗ 1 (P1), гудрона НПЗ 1 (VaR1), асфальта НПЗ 1 (A1), остатка висбрекинга НПЗ 1 (ViR1), нефти НПЗ 2 (P2), гудрона НПЗ 2 (VaR2), остатка висбрекинга НПЗ 2 (ViR2), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (PR1) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (PR2)

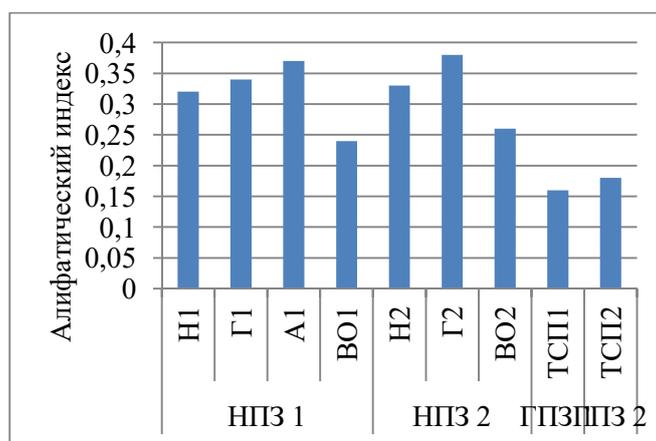
Результаты расчета индексов, полученные на основе FT-IR анализа, для всех исследуемых асфальтенов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – 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
Индекс ароматичности	<i>ArI</i>	0,97	0,77	0,81	1,04	0,92	1,08	1,30	0,38	0,38
Алифатический индекс	<i>ALI</i>	0,32	0,34	0,37	0,24	0,33	0,38	0,26	0,16	0,18
Индекс относительного количества алифатического водорода по отношению к ароматическому	<i>AHI</i>	5,35	4,31	4,91	3,97	5,45	4,99	3,96	1,93	0,65
Индекс длины цепи	<i>LCI</i>	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,00	0,00
Индекс боковой алкильной цепи	<i>SAC</i>	1,64	1,99	2,16	1,97	2,04	2,03	2,02	0,00	0,00
Индекс бензольных структур	<i>Sub1</i>	0,39	0,36	0,37	0,34	0,38	0,37	0,36	0,16	0,18
Индекс периконденсированных ароматических структур	<i>Sub2</i>	0,37	0,30	0,37	0,37	0,38	0,37	0,38	0,30	0,25
Индекс катаконденсированных ароматических структур	<i>Sub3</i>	0,24	0,23	0,26	0,29	0,24	0,26	0,25	0,54	0,57
S=O	<i>SI</i>	0,00	0,18	0,22	0,19	0,15	0,16	0,19	0,00	0,00



(а)



(б)

Рисунок 3.7 – Индексы ароматичности (а) и алифатичности (б) в асфальтенах

Индекс алифатического водорода по отношению к ароматическому (*AHI*) имеет наибольшие значения у асфальтенов нефти, гудрона, асфальта, так как они менее конденсированы и имеют большее количество алкильных цепей, которые не подвергались термодеструкции, следовательно, и большее количество атомов водорода в молекулах асфальтенов. Асфальтены ТСП характеризуются низкими значениями индекса *AHI*, так как имеют более плотную структуру и меньшее количество атомов водорода по сравнению с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга.

Значения индексов длины цепи (*LCI*) исследуемых асфальтенов нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга составляют от 0,09 до 0,10, что говорит о незначительном количестве длинных боковых алкильных неразветвленных цепей. Значения индекса боковой алкильной цепи (*SAC*) для тех же асфальтенов составляют от 1,64 до 2,16, при этом наибольшую разветвленность алифатических цепей имеют молекулы асфальтенов, выделенные из асфальта, а асфальтены выделенные из гудрона и остатка висбрекинга по данному показателю практически не отличаются. Индексы *LCI* и *SAC* у асфальтенов ТСП равны нулю, что говорит о практическом отсутствии разветвленных алкильных цепей.

Индекс периконденсированных ароматических структур (*Sub2*) характеризует относительное содержание ароматических колец, которые соединены вместе не в линию, а в «ромашку». Индекс ката-конденсированных ароматических структур (*Sub3*) показывает относительное количество структур, которые представляют собой ароматические кольца, соединенные в линию. Полиароматические соединения с высокой конденсацией имеют индекс переконденсированных ароматических структур (*Sub2*) больше, чем индекс бензольных структур (*Sub1*), так асфальтены остатка висбрекинга являются более высококонденсированными системами, чем асфальтены нефти и гудрона. Структура асфальтенов ТСП является самой конденсированной из рассматриваемых, так как индекс *Sub2* для них в два раза больше, чем *Sub1*.

Индекс, характеризующий ката-конденсированные ароматические структуры, (*Sub3*) асфальтенов нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга находится в пределах от 0,23 до 0,29 и лишь у асфальтенов тяжелых смол пиролиза (ТСП1 и ТСП2) принимает значения в два раза выше. По мере увеличения «жесткости» процесса (при более высоких температурах) периконденсированное полиароматическое ядро превращается в ката-конденсированное полиароматическое соединение [42].

Индекс *SI* характеризует относительное содержание группы S=O в асфальтенах и находится в пределах от 0 до 0,22. Максимальное и минимальное значение данного индекса слабо соотносится с данными XRF анализа по содержанию серы, что связано с нахождением серы в форме, отличной от S=O.

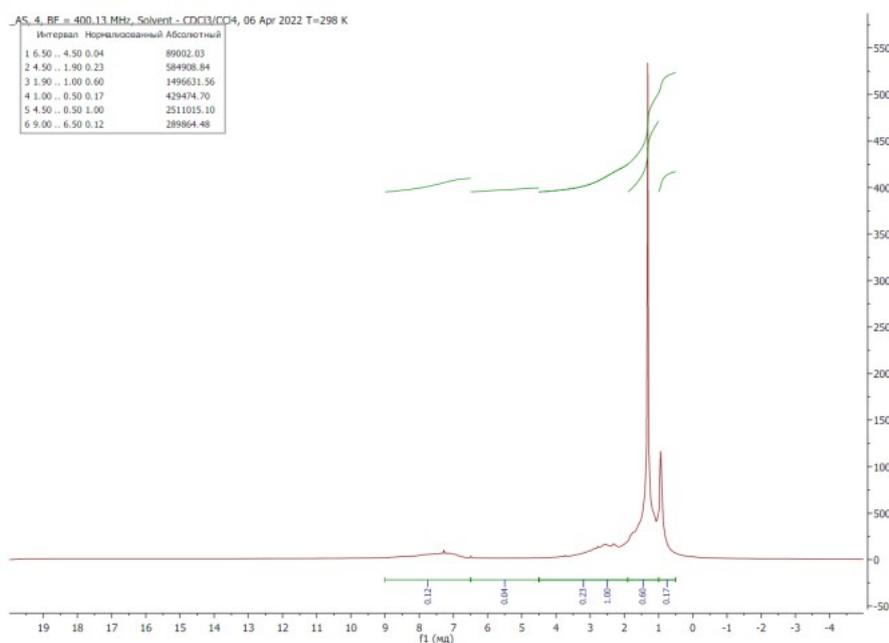
Таким образом, по данным FT-IR анализа асфальтенам остатка висбрекинга по сравнению с асфальтенами нефти, гудрона и асфальта свойственна большая конденсированность, что подтверждает самое высокое значение ArI . Также для асфальтенов остатков висбрекинга характерны наименьшее количество и длина алифатических цепей, что подтверждают самые низкие значения индексов ALI , AHI , SAC .

Асфальтены ТСП кардинально отличаются от асфальтенов нефти, гудрона, асфальта, остатков висбрекинга, они характеризуются в разы меньшими значениями ArI , ALI , AHI и SAC , что говорит о меньшем количестве конденсированных колец в молекуле асфальтена и практическом отсутствии алифатических цепей, что связано с их полностью синтетическим происхождением [122].

3.5 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (NMR)

Протонный ядерный магнитный резонанс ($^1\text{H-NMR}$)

На рисунках 3.8-3.11 представлены результаты $^1\text{H-NMR}$ асфальтенов из 9 видов сырья.



(1a)

Рисунок 3.8 – $^1\text{H-NMR}$ спектры асфальтенов нефти НПЗ 1 (1a)

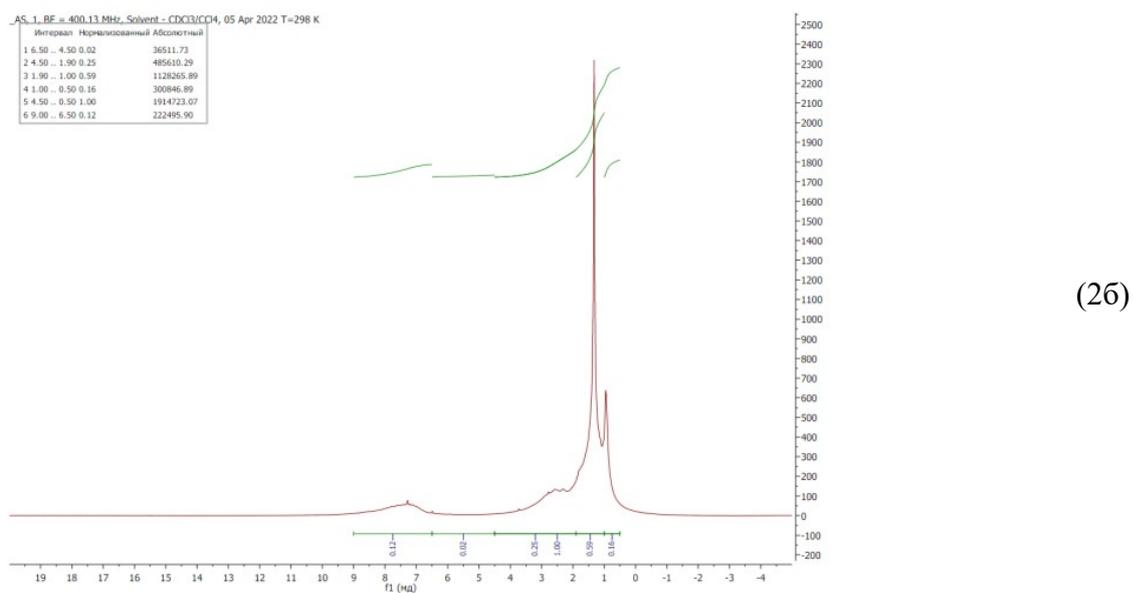
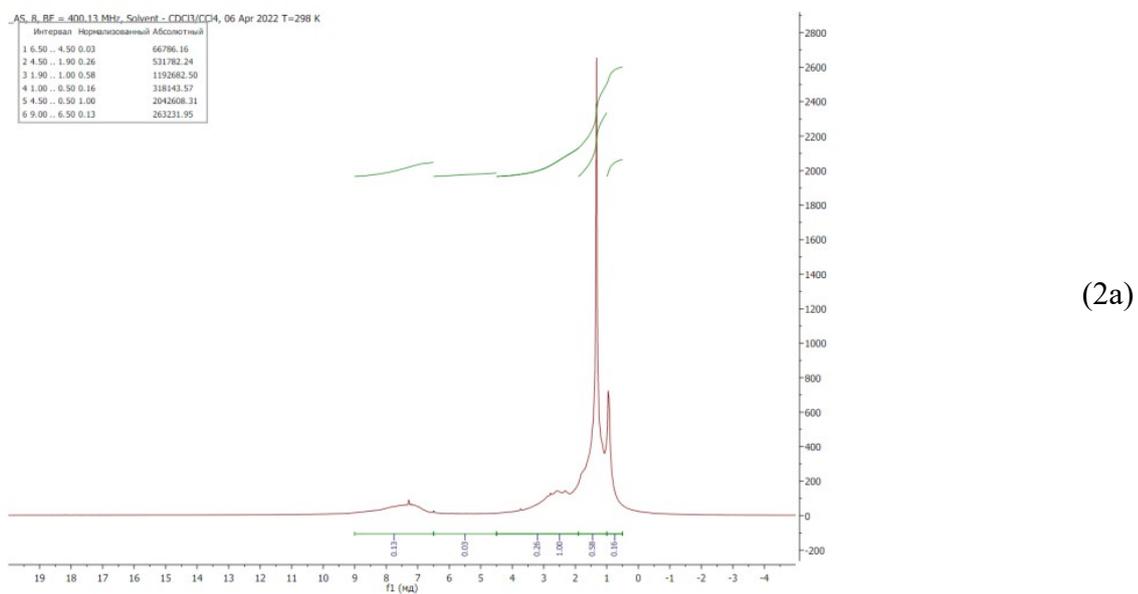
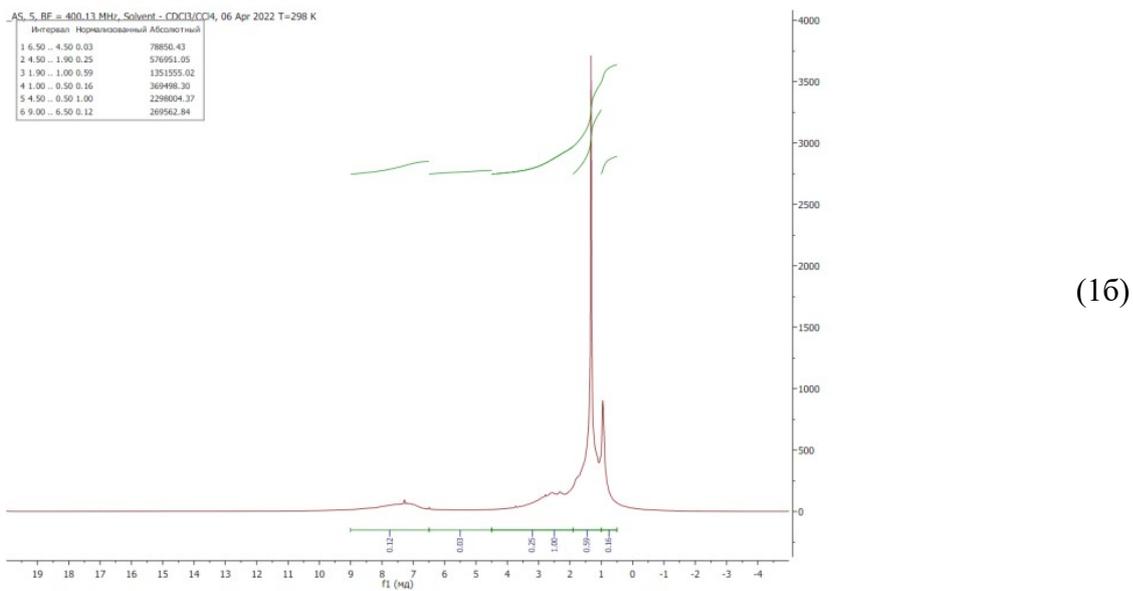
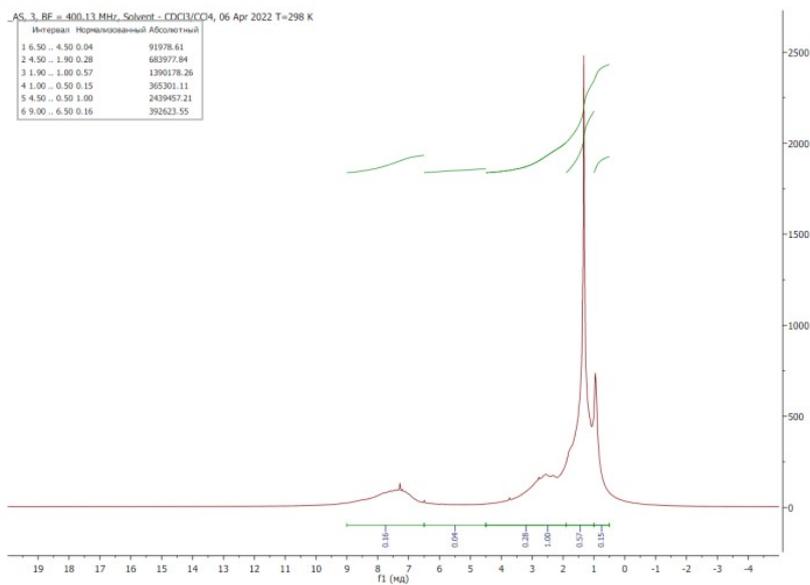
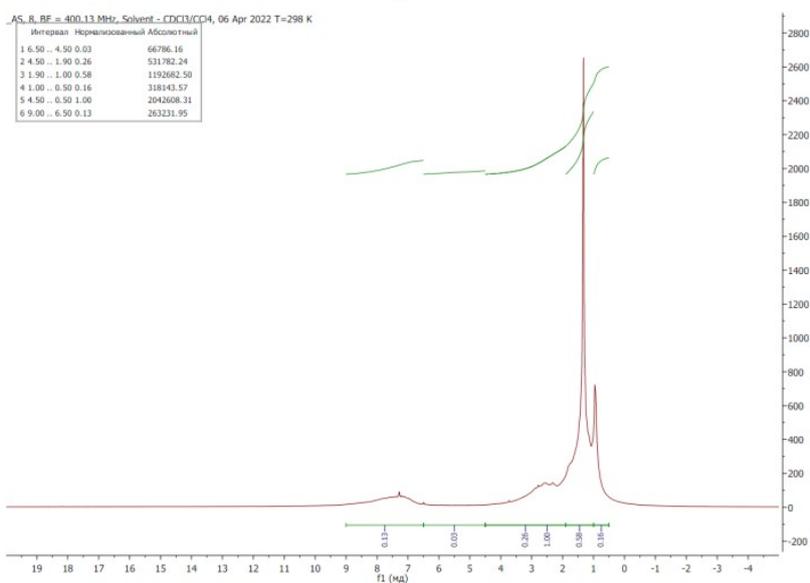


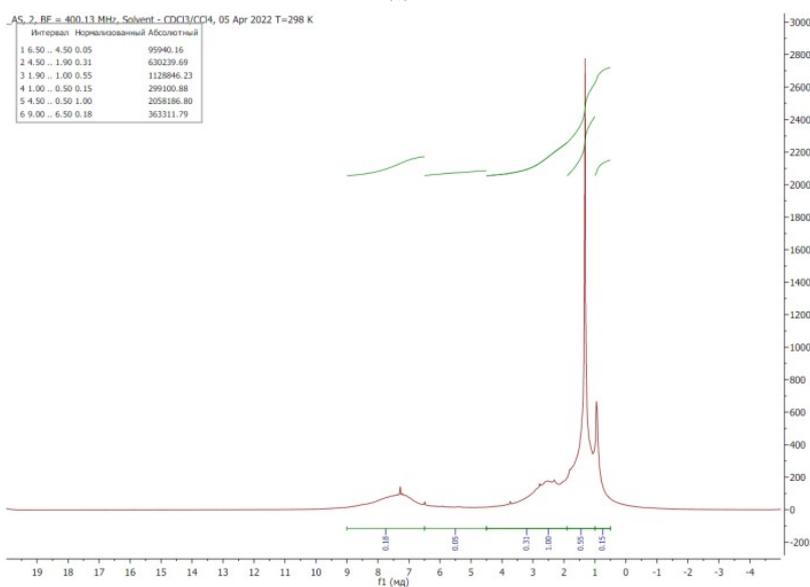
Рисунок 3.9 – ¹H-NMR спектры асфальтенов нефти НПЗ 2 (16), гудрона НПЗ 1 (2a) и гудрона НПЗ 2 (2б)



(3a)

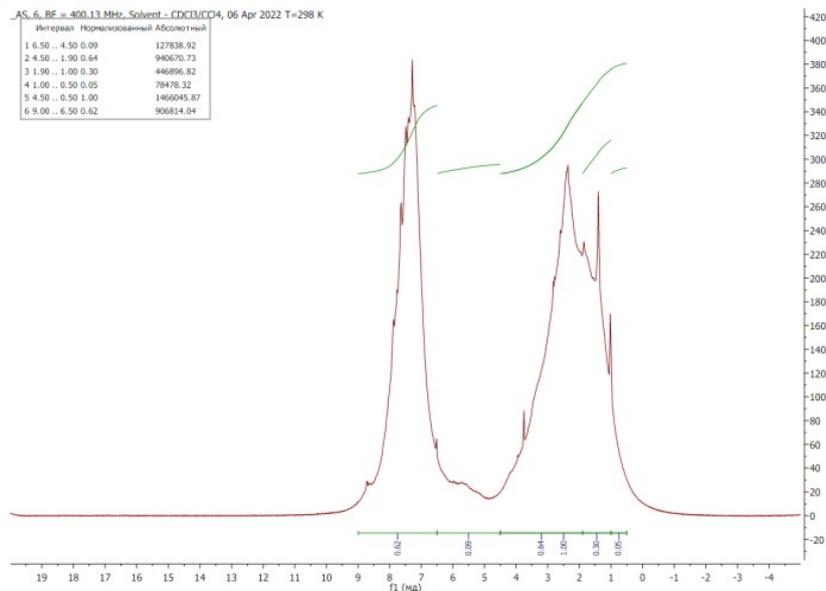


(4a)

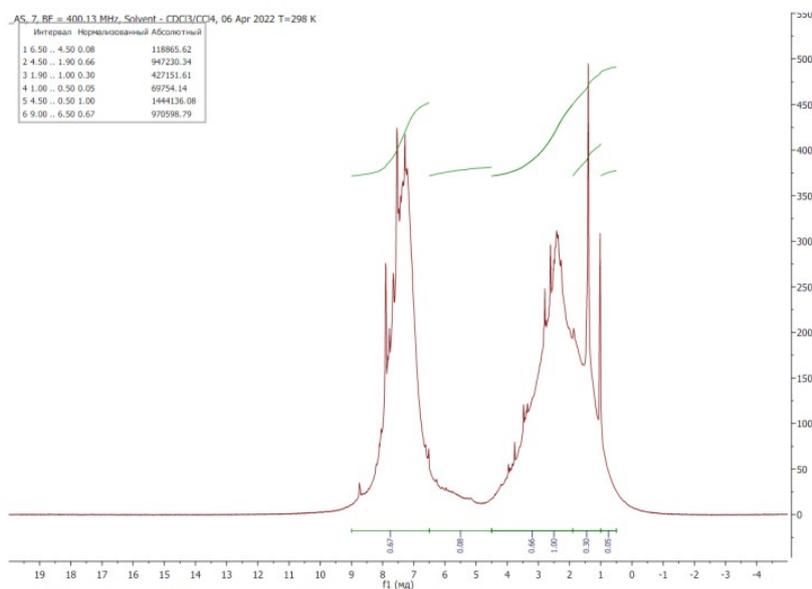


(4б)

Рисунок 3.10 ^1H -NMR спектры асфальтенов асфальта НПЗ 1 (3а), остатка висбрекинга НПЗ 1 (4а) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б)



(5a)



(5b)

Рисунок 3.11 – ¹H-NMR спектры асфальтенов тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5a) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (5b)

На рисунках 3.8-3.11 показаны кардинальные различия асфальтенов тяжелых смол пиролиза и асфальтенов нефти, гудрона, асфальта, остатка висбрекинга, которые имеют схожие ¹H-NMR спектры.

По абсолютным значениям диапазонов химических сдвигов ¹H-NMR структурных элементов рассчитано относительное содержание водорода в различных составляющих асфальтена. Обозначения водорода в различных структурных элементах, соответствующие им диапазоны химического сдвига представлены в работе [42], содержание водорода по видам структурных элементов асфальтена представлено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Распределение водорода в структурных элементах по данным $^1\text{H-NMR}$ (%)

Диап. хим. сдвига (ppm)	Водород структурного элемента		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
			Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
4,5-6,5	Нol	Водород присоединен к олефиновому углероду	3,08	2,81	3,15	4,88	2,98	1,68	3,81	5,11	4,69
1,9-4,5	Нal; α	Алифатический водород в α - положении к ароматическому кольцу	20,24	22,41	23,39	55,37	21,80	22,34	25,03	37,62	37,39
1,0-1,9	Нal; β	Алифатический водород в β - положении к ароматическому кольцу	51,79	50,27	47,54	21,07	51,07	51,90	44,84	17,87	16,86
0,5-1,0	Нal; γ	Алифатический водород в γ - положении и далее к ароматическому кольцу	14,86	13,41	12,49	8,01	13,96	13,84	11,88	3,14	2,75
0,5-4,5	Нal	Общий алифатический водород	86,89	86,09	83,43	84,45	86,83	88,08	81,76	58,63	57,00
6,5-9,0	Нar	Ароматический водород	10,03	11,09	13,43	10,67	10,19	10,24	14,43	36,26	38,31

Данные $^1\text{H-NMR}$ анализа подтверждают данные FT-IR анализа о том, что в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза почти в два раза меньшее содержание общего алифатического водорода (*Hal*), 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.

Кроме того, асфальтены висбрекинг-остатка и тяжелых смол пиролиза имеют в разы меньшее содержание алифатического водорода в β - и γ -положении к ароматическому кольцу, следовательно, алифатические цепи асфальтенов ВО имеют короткую длину и состоят в основном из CH_3 -групп. Количество алифатического водорода в β - и γ -положении к ароматическому кольцу в асфальтенах ТСП еще ниже, чем в асфальтенах ВО, что связано с более высокими температурами процесса пиролиза по сравнению с висбрекингом.

Доля ароматического водорода (H_{ar}) в асфальтенах ТСП в три раза больше, чем в асфальтенах других исследуемых процессов, что подтверждают данные о высокой степени ароматичности, полученные в результате рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Ненасыщенные алифатические цепи наиболее характерны для асфальтенов термодеструктивных процессов (ВО, ТСП), где их количество в 1,5-3 раза больше, чем в асфальтенах нефти, гудрона, асфальта. Однако, доля водорода присоединенного к олефиновому углероду (H_{ol}) не превышает 6 %.

На основании данных таблицы 3.3 элементных анализов (XRF, CHN-анализа), криоскопического определения средней молекулярной массы и данных таблицы 3.6 ($^1\text{H-NMR}$ -анализа) рассчитано абсолютное значения атомов водорода структурных элементов в молекуле асфальтена. Полученные данные представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Абсолютные значения количества атомов водорода в структурных составляющих молекул асфальтенов

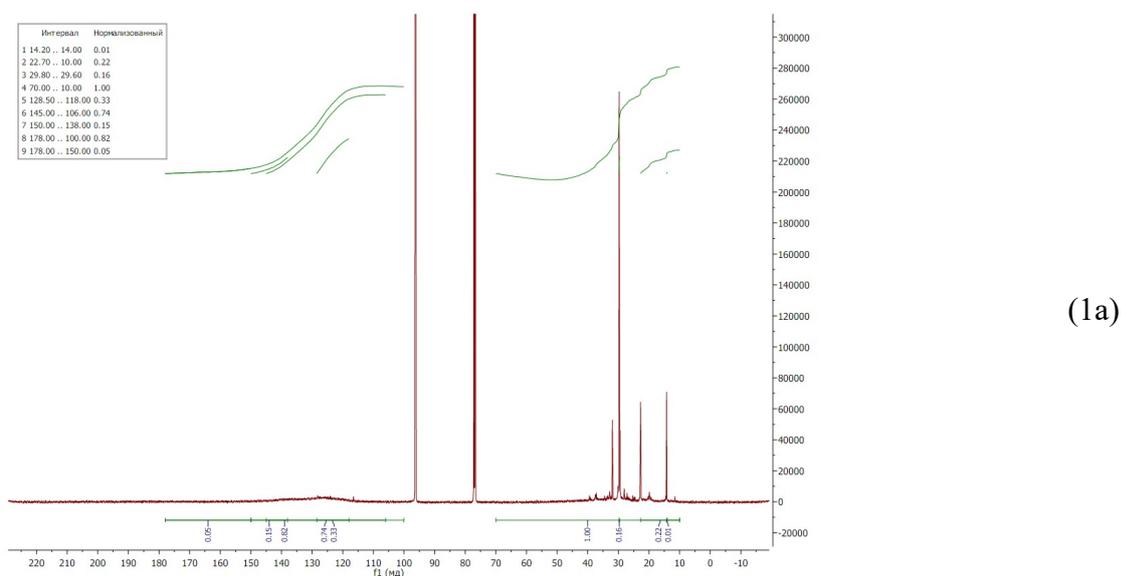
Абсолютные значения атомов водорода в молекуле асфальтена	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
Водород присоединен к олефиновому углероду	4	4	4	9	3	3	9	1	6
Алифатический водород в α -положении к ароматическому кольцу	30	29	26	106	24	36	57	12	44
Алифатический водород в β -положении к ароматическому кольцу	76	66	54	40	58	84	102	6	20

Продолжение таблицы 3.6

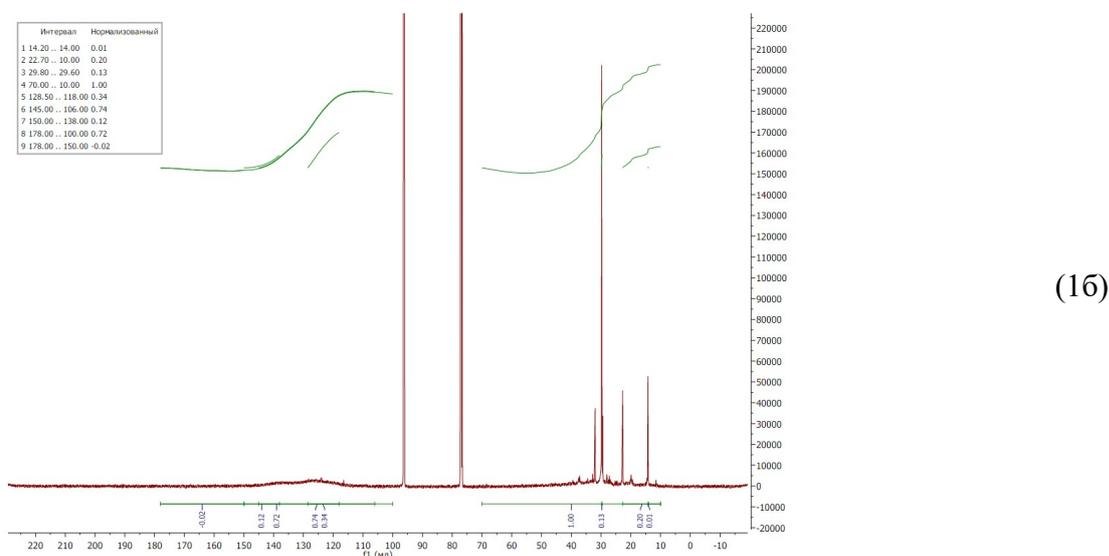
Абсолютные значения атомов водорода в молекуле асфальтена	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
Алифатический водород в γ -положении и далее к ароматическому кольцу	22	18	14	15	16	23	27	1	3
Общий алифатический водород	12 8	11 3	94	161	98	143	186	19	67
Ароматический водород	15	14	15	20	12	17	33	12	45

Ядерный магнитный резонанс углерода-13 (^{13}C -NMR)

На рисунках 3.12-3.15 представлены результаты ^{13}C -NMR асфальтенов из 9 видов сырья.

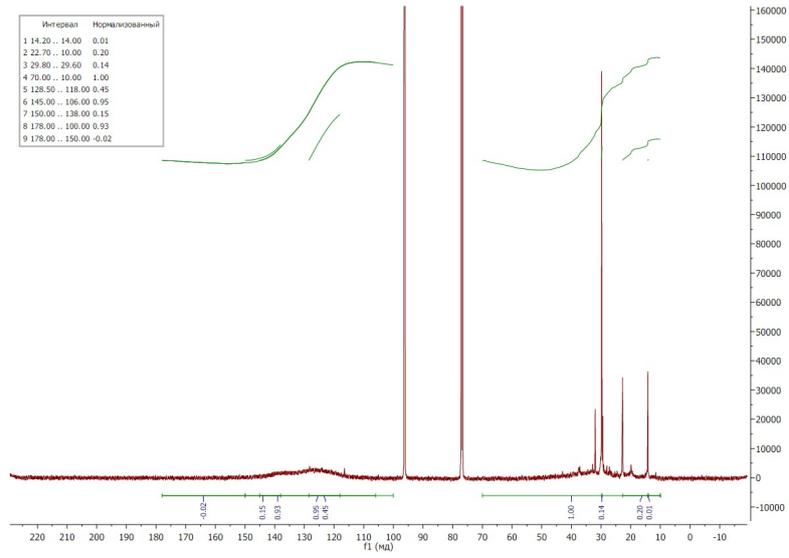


(1a)

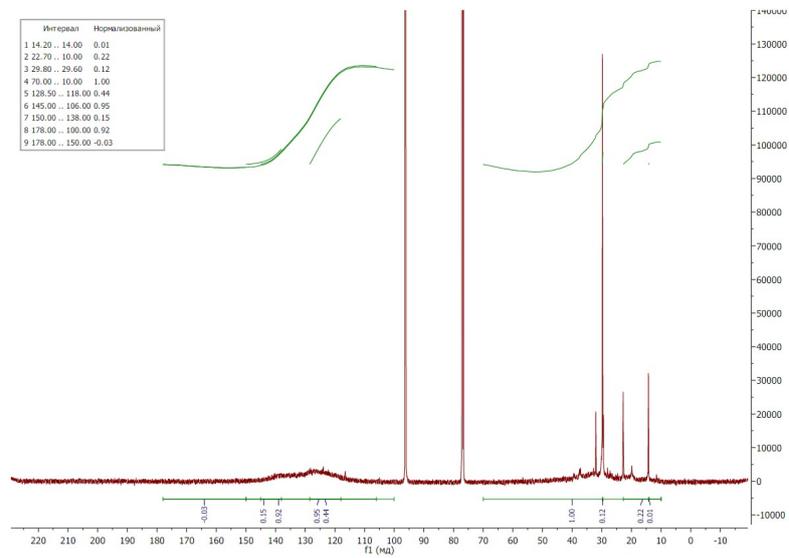


(16)

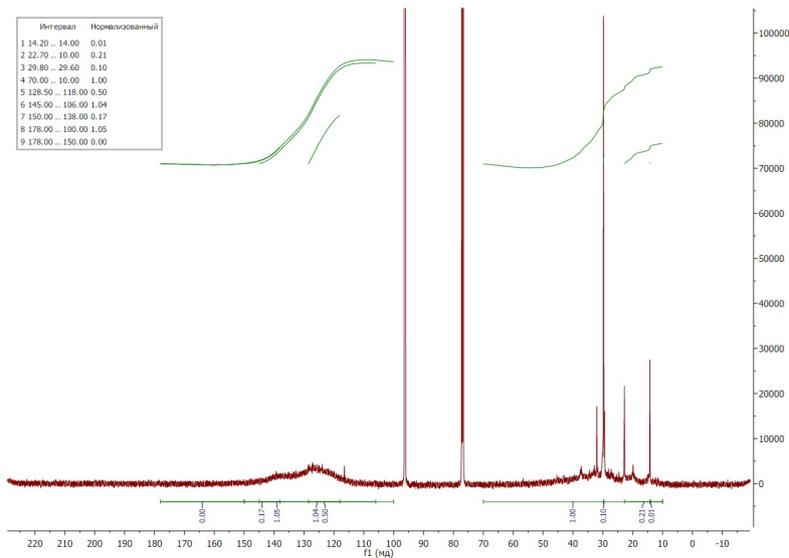
Рисунок 3.12 – ^{13}C -NMR спектры асфальтенов нефти НПЗ 1 (1a) и нефти НПЗ 2 (16)



(2a)

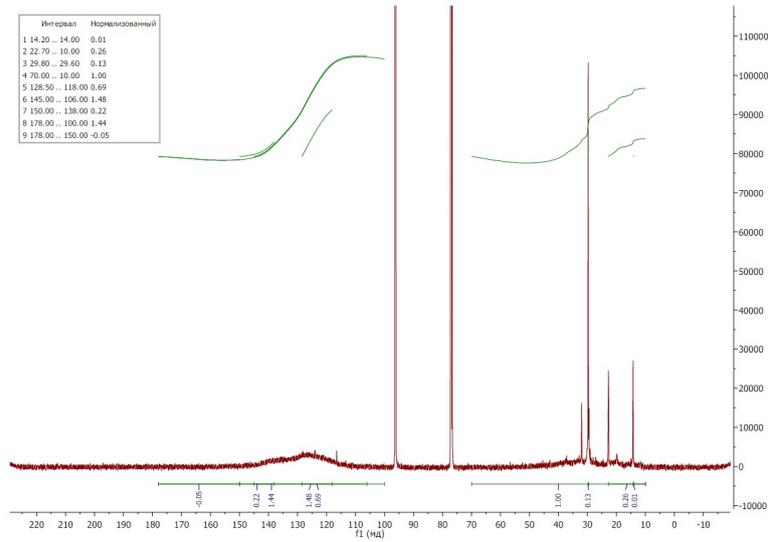


(2b)

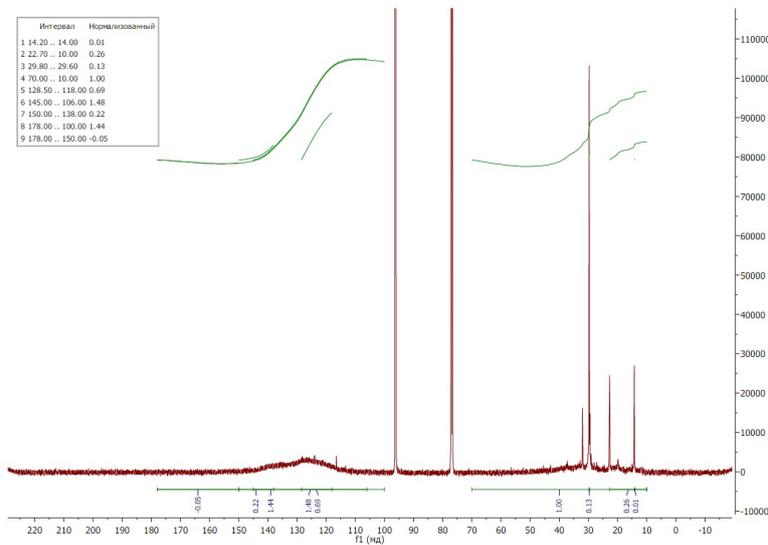


(3a)

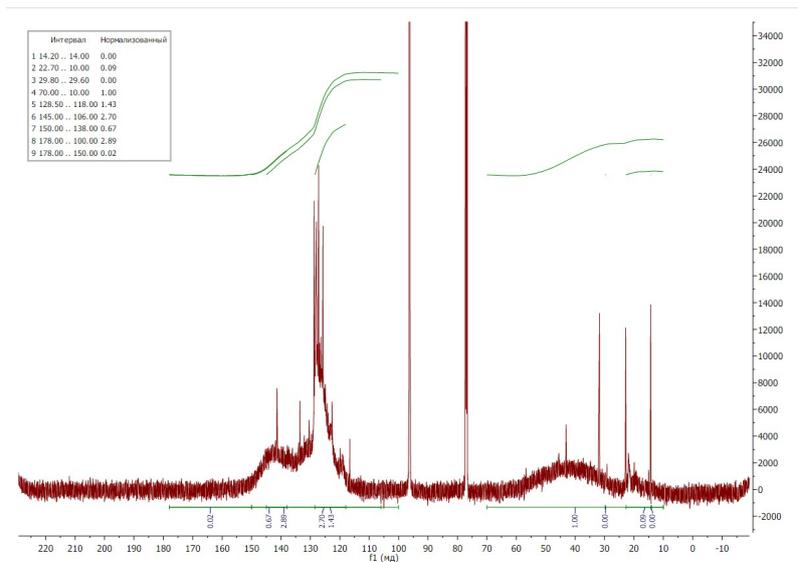
Рисунок 3.13 – ^{13}C -NMR спектры асфальтенов гудрона НПЗ 1 (2a) и гудрона НПЗ 2 (2b), асфальта НПЗ 1 (3a)



(4a)

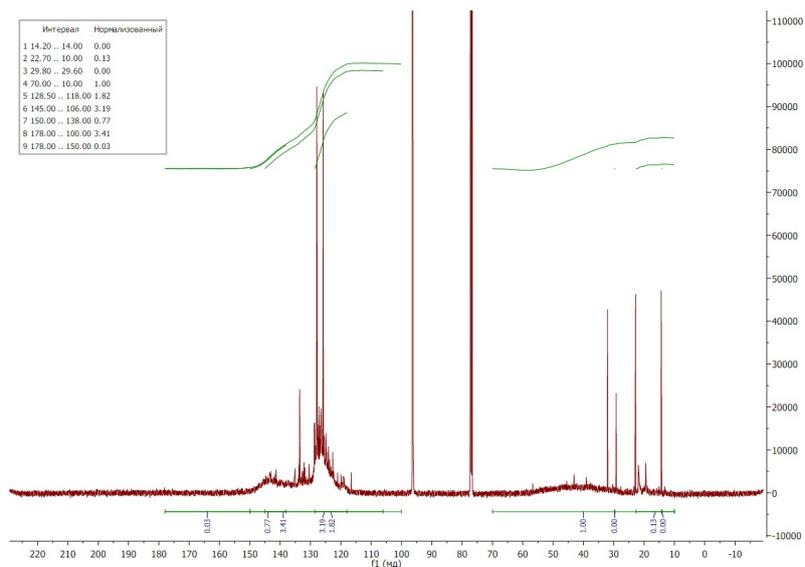


(4б)



(5a)

Рисунок 3.14 – ^{13}C -NMR спектры асфальтенов остатка висбрекинга НПЗ 1 (4a) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5a)



(56)

Рисунок 3.15 – ^{13}C -NMR спектр асфальтенов тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (56)

^{13}C -NMR спектры асфальтенов тяжелых смол пиролиза (ТСП1 и ТСП2) значительно отличаются от остальных асфальтенов, так как пик общего ароматического углерода у них больше, чем у спектров асфальтенов нефтей, гудронов, асфальта и висбрекинг-остатков.

По абсолютным значениям диапазонов химических сдвигов ^{13}C -NMR структурных элементов рассчитано относительное содержание углерода в различных составляющих асфальтена. Обозначения углерода в различных структурных элементах, соответствующие им диапазоны химического сдвига представлены в работе [42], содержание углерода по видам структурных элементов асфальтена представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Распределение углерода в структурных элементах по данным ^{13}C -NMR (%)

Диапазоны хим. сдвига (ppm)	Углерод структурного элемента		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
			Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
10,0-70,0	Cal	Общий алифатический углерод	54,95	51,81	48,78	40,91	58,14	52,08	40,98	25,71	22,68
14,1	Cal; CH ₃	Алифатический углерод в CH ₃ -группах n-парафиновых цепей	0,55	0,52	0,49	0,41	0,58	0,52	0,41	0,00	0,00

Продолжение таблицы 3.7

Диапазоны хим. сдвига (ppm)	Углерод структурного элемента		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
			Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
10,0-22,7	Сal; СН ₃ (общий)	Алифатический углерод в СН ₃ - группах	12,09	10,36	10,24	9,56	11,63	11,46	10,66	2,31	2,95
29,7	Сal; СН ₂	Алифатический углерод в СН ₂ - группах дальше γ- положения н- парафиновых цепей	8,79	7,25	4,88	6,33	7,56	6,25	5,33	0,00	0,00
100,0-178,0	Сar	Общий ароматический углерод	45,05	48,19	51,22	59,09	41,86	47,92	59,02	74,29	77,32
118,0-128,5	Сar; Н,b3	Ароматический углерод с 1 атомом водорода или без водорода	18,13	23,32	24,39	28,68	19,77	22,92	28,28	36,76	41,27
138,0-150,0	Сar;alk	Ароматический углерод, присоединенный к алкильным боковым цепям (без СН ₃)	8,24	7,77	8,29	8,98	6,98	7,81	9,02	17,22	17,46
150,0-178,0	Сar;X	Ароматический углерод, присоединенный к гетероатому	2,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

На основании данных таблицы 3.3 элементных анализов (XRF, CHN-анализа), криоскопического определения средней молекулярной массы и данных таблицы 3.7 (¹³C-NMR-

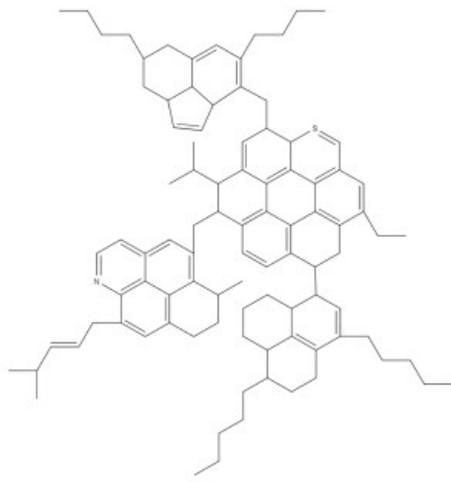
анализа) рассчитано абсолютное количество атомов углерода структурных элементов в средней гипотетической молекуле асфальтена. Полученные данные представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Абсолютные значения количества атомов углерода в структурных составляющих молекул асфальтенов

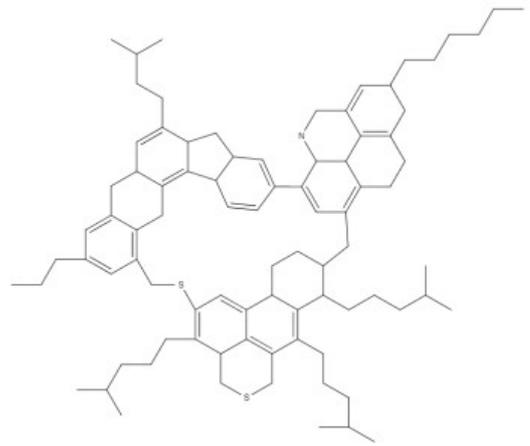
Диап. хим. сдвига (ppm)	Углерод структурного элемента		НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
			Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
10,0-70,0	Cal	Общий алифатический углерод	59	56	48	74	52	67	86	9	30
14,1	Cal;CH ₃	Алифатический углерод в CH ₃ -группах n-парафиновых цепей	1	1	0	1	1	1	1	0	0
10,0-22,7	Cal;CH ₃ (общ.)	Алифатический углерод в CH ₃ -группах	13	11	10	17	10	15	22	1	4
29,7	Cal;CH ₂	Алифатический углерод в CH ₂ -группах дальше γ-положения n-парафиновых цепей	9	8	5	12	7	8	11	0	0
100,0-178,0	Car	Общий ароматический углерод	48	52	51	108	37	61	125	26	101
118,0-128,5	Car;H,b 3	Ароматический углерод с 1 атомом водорода или без водорода	19	25	24	52	18	29	60	13	54
138,0-150,0	Car;alk	Ароматический углерод, присоединенный к алкильным боковым цепям (без CH ₃)	9	8	8	16	6	10	19	6	23
150,0-178,0	Car;X	Ароматический углерод, присоединенный к гетероатому	3	0	0	0	0	0	0	0	0

3.6 Гипотетические молекулы асфальтенов

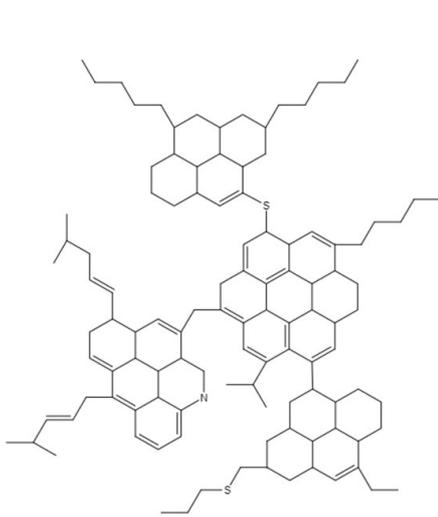
На основании данных криоскопического определения средних молекулярных масс асфальтенов, рентгенофлуоресцентного, CHN-состава методом реакционной газовой хроматографии, ядерного магнитного резонанса углерода-13, протонного ядерного магнитного резонанса получены гипотетические молекулы асфальтенов нефтей (Н1 и Н2), гудронов (Г1 и Г2), асфальта (А1), остатка висбрекинга (ВО1 и ВО2), тяжелых смол пиролиза (ТСП1 и ТСП2), представленные на рисунках 3.16-3.17.



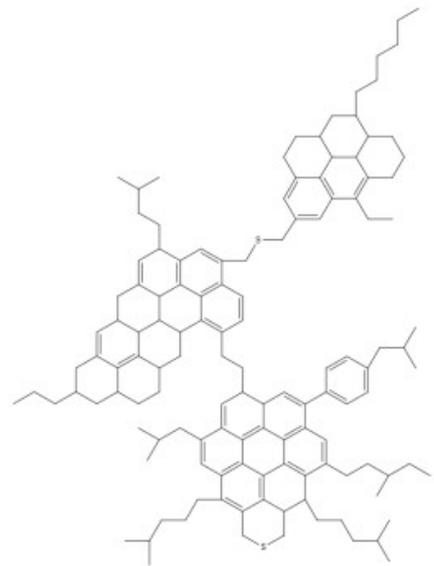
(1a)



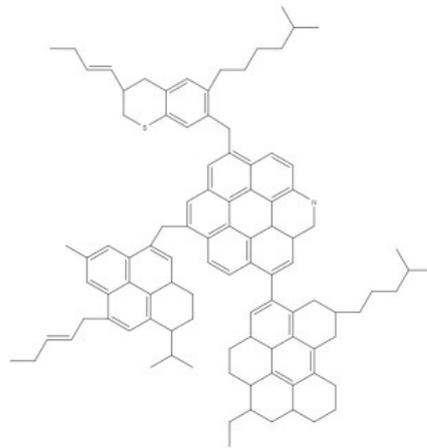
(1б)



(2a)



(2б)



(3a)

Рисунок 3.16 – Гипотетические молекулы асфальтенов нефти НПЗ 1 (1a) и нефти НПЗ 2 (1б), гудрона НПЗ 1 (2a) и гудрона НПЗ 2 (2б), асфальта НПЗ 1 (3a)

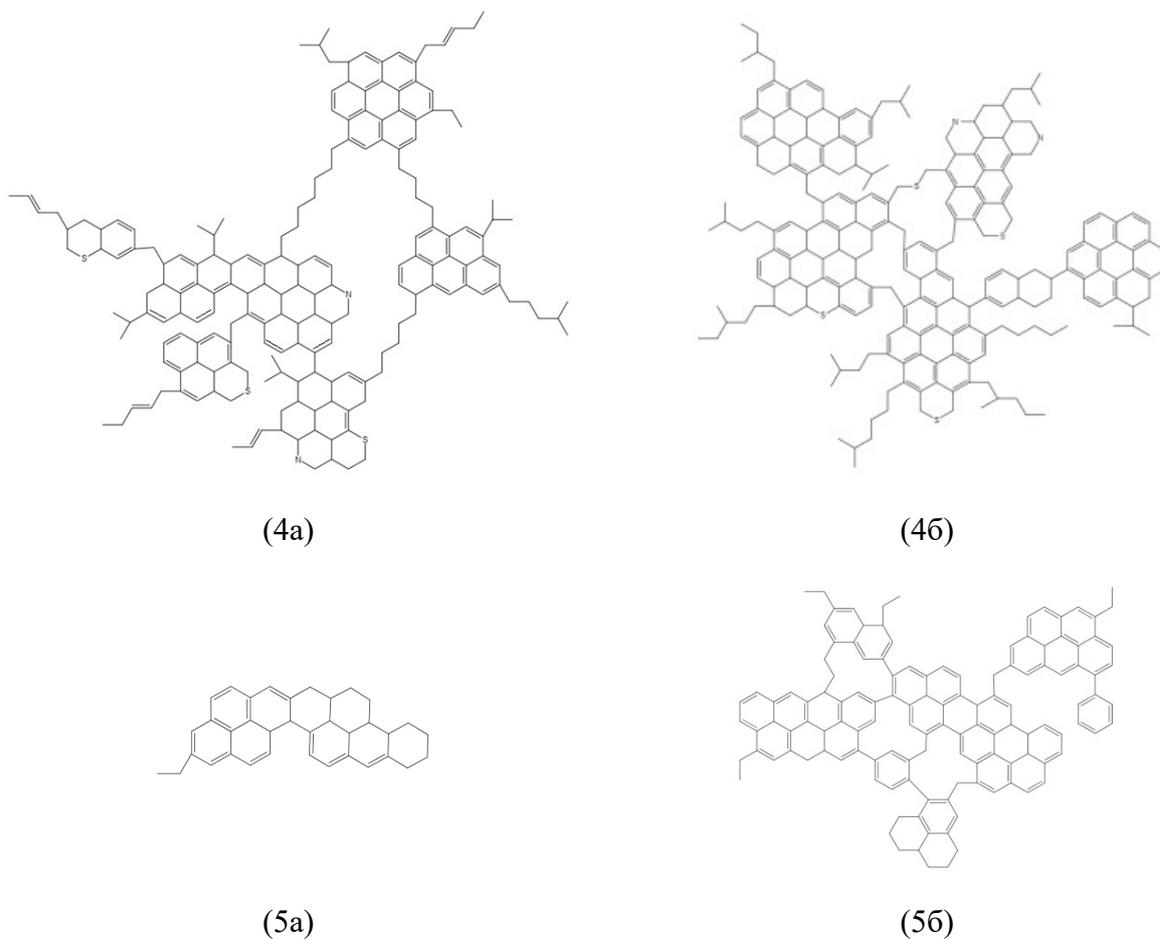
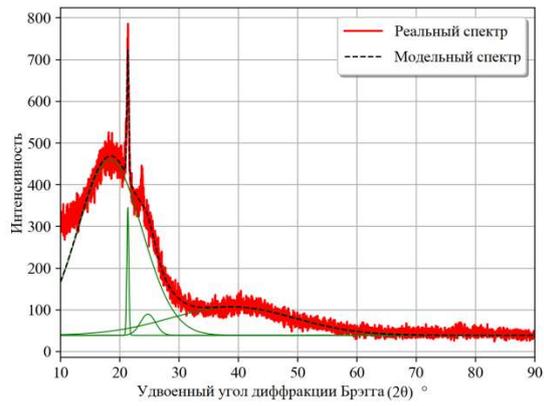


Рисунок 3.17 – Гипотетические молекулы асфальтенов остатка висбрекинга НПЗ 1 (4a) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5a) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (5б)

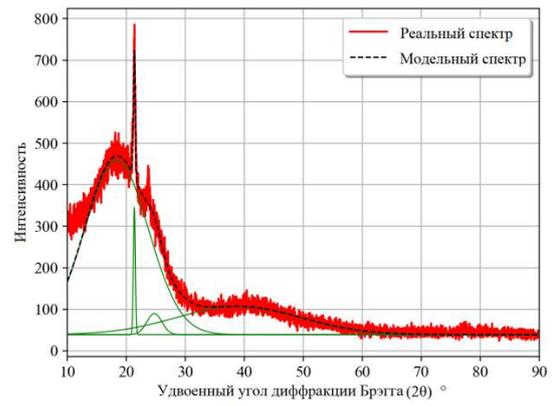
3.7 Рентгенофазовый анализ (XRD)

На рисунках 3.18-3.19 приведены дифрактограммы асфальтенов для реальных и модельных спектров. После деконволюции полученных в результате XRD анализа рентгенограмм асфальтенов было получено четыре пика (полосы).

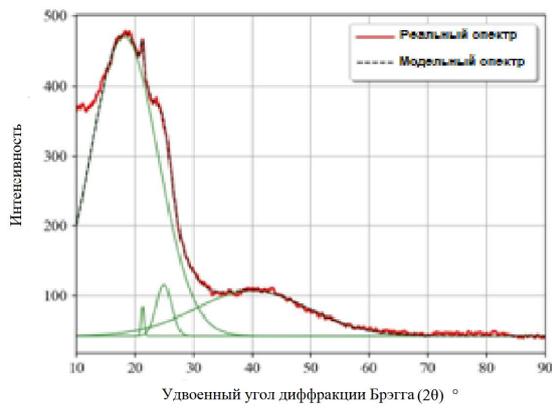
Один из полученных пиков, расположенный на 2θ около 21° , не характерен для асфальтенов и вызван присутствием длинноцепочечных кристаллизованных n-парафиновых углеводородов, которые в некоторых случаях совместно осаждаются с асфальтенами [47]. Остальные три пика являются характерными для асфальтенов и расположены около 20° (γ -полоса), 26° (полоса (002) или графена) и 40° (полоса (100)). Результаты расчета размеров кластеров асфальтенов, выполненные на основе XRD анализа, представлены в таблице 3.9.



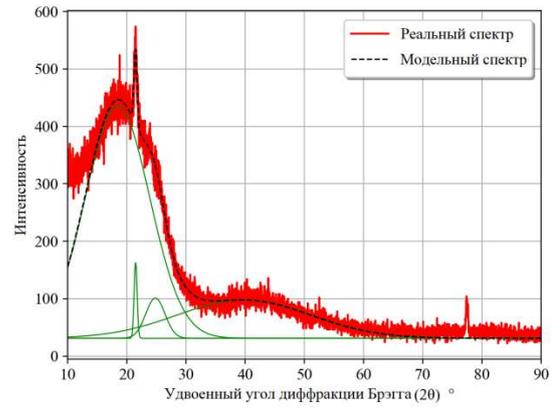
(1a)



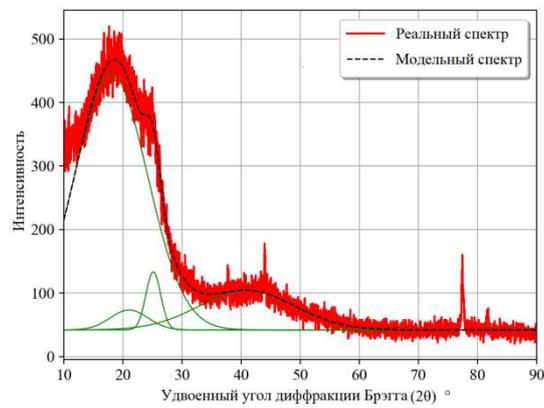
(1б)



(2a)

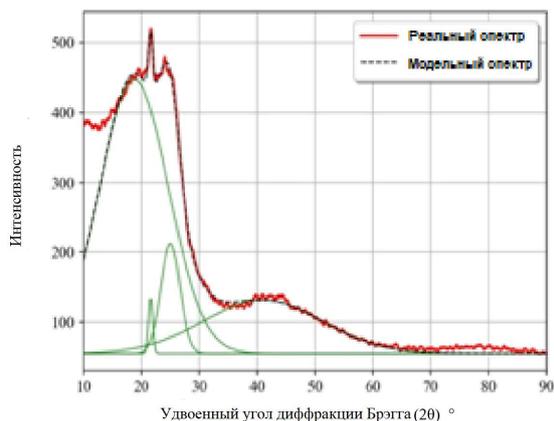


(2б)

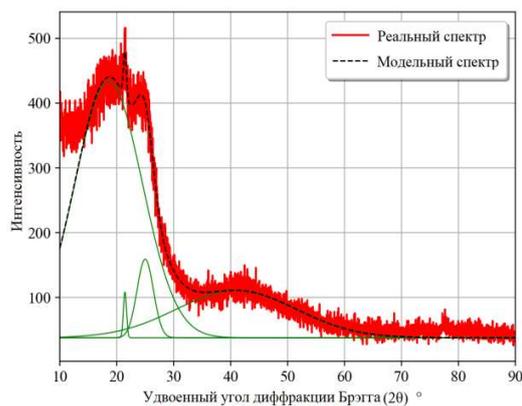


(3a)

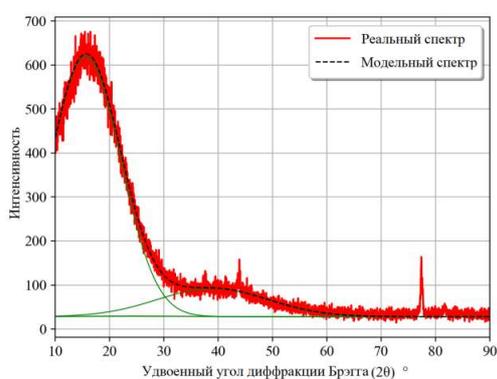
Рисунок 3.18 – Дифрактограммы асфальтенов нефти НПЗ 1 (1a) и нефти НПЗ 2 (1б), гудрона НПЗ 1 (2a) и гудрона НПЗ 2 (2б), асфальта НПЗ 1 (3a)



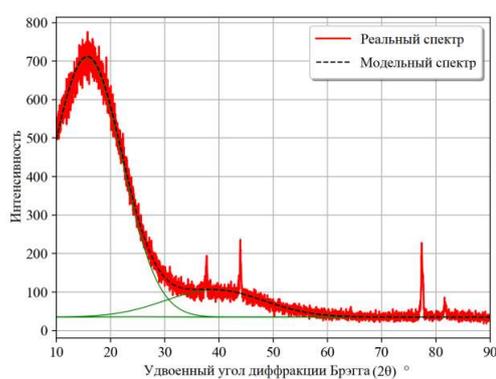
(4a)



(4б)



(5a)



(5б)

Рисунок 3.19 – Дифрактограммы асфальтенов остатка висбрекинга НПЗ 1 (4а) и остатка висбрекинга НПЗ 2 (4б), тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 (5а) и тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 2 (5б)

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.

Следствием протекания термических реакций в углеводородном топливе является повышение ароматичности асфальтенов, наблюдаемое по соотношению $C : H$ и параметрам ArI и f_a , так как их значения для продуктов каждого из двух нефтеперерабатывающих заводов выше у асфальтенов остатков висбрекинга, чем у асфальтенов гудрона или сырой нефти.

Асфальтены ТСП имеют особые параметры кластеров, так как образованы синтетически в результате реакций уплотнения в ходе технологического процесса, а не были получены из асфальтенов, содержащихся в сырой нефти. Значение f_a у данных асфальтенов на порядок ниже, чем у остальных. Межплоскостное расстояние между алифатическими цепями (d_{γ}) находится в пределах от 4,77 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.

Таблица 3.9 – Параметры кластеров асфальтенов полученные по данным XRD

Параметр	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
γ-пик									
2θ, °	18,35	18,18	18,00	18,75	18,44	18,00	18,59	15,62	15,67
FWHM, °	12,57	13,50	14,37	13,85	12,73	14,26	13,78	15,05	15,16
d_γ , Å	4,83	6,09	4,92	5,91	4,81	4,92	4,77	5,67	5,65
f_a	0,03	0,04	0,04	0,10	0,05	0,04	0,07	0,00	0,00
(002) пик									
2θ, °	24,75	24,95	25,14	25,02	24,83	24,97	25,01	26,00	26,00
FWHM, °	3,00	3,01	2,94	3,88	3,81	2,74	3,37	22,21	10,94
d_{002} , Å	3,59	3,57	3,54	3,88	3,58	3,56	3,56	3,42	3,42
L_c , Å	26,85	26,72	27,38	20,78	21,12	29,44	23,89	3,63	7,37
M_{ar}	8,5	8,0	8,7	7,0	6,9	9,3	7,7	2,1	3,2
(100) пик									
2θ, °	39,03	40,04	41,00	41,00	39,79	40,67	41,00	39,00	39,13
FWHM, °	24,58	22,51	18,88	24,10	26,31	19,46	24,52	23,82	21,17
d_{100} , Å	2,31	2,25	2,20	2,20	2,26	2,22	2,20	2,31	2,30
L_a , Å	7,01	7,68	9,18	7,20	6,56	8,90	7,07	7,23	8,14
NO_{ar}	2,6	2,9	3,4	2,7	2,5	3,3	2,7	2,7	3,1
L_c / L_a	3,8	3,5	3,0	2,9	3,2	3,3	3,4	0,5	0,9

Асфальтены после вакуумной перегонки (гудрона и асфальт), которые не подвергались термолузу, имеют самые высокие значения параметров кластеров, а именно высоты кластера (L_c) и диаметра кластера (L_a). Асфальтены из нефти имеют чуть более низкие значения L_c и L_a , а самые низкие значения параметров кластеров имеют асфальтенов остатка висбрекинга, которые в результате термолуза утратили часть своих алифатических цепей и имеют более уплотненную структуру из-за реакций конденсации. Данный вывод подтверждают также результаты FT-IR анализа, а именно самые высокие значения индексов алифатичности (ALI), боковой алкильной цепи (SAC) и низкие значения индексов ароматичности (ArI). Причем соотношение L_c / L_a для асфальтенов нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга меняется в пределах 2,9-3,8, тогда как у асфальтенов ТСП соотношение L_c / L_a – от 0,5 до 0,9 [122].

3.8 Выводы к главе 3

Методами XRF, CHN, SEM, FT-IR, NMR, XRD – анализов установлены особенности состава и структуры асфальтенов различного генезиса, выделенных из остаточных компонентов судовых топлив (гудронов, асфальта, остатков висбрекинга, тяжелых смол пиролиза) и нефти (для сравнения).

Сканирующая электронная микроскопия показывает, что асфальтены нефтей (Н1 и Н2), гудронов (Г1 и Г2), асфальта (А1) имеют гладкую, обтекаемую микроструктуру с малым количеством изотропных частиц микронного класса. Асфальтены висбрекинг-остатков (ВО1 и ВО2) и тяжелых смол пиролиза (ТСП1 и ТСП2) имеют кардинально иную микроструктуру, которая характеризуется преобладанием изотропных частиц микронного класса, максимальное количество которых наблюдается в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза ГПЗ 1 и 2.

По данным CHN анализа установлено, что отношения 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 отношение Н : С в асфальтенах указывает на более высокую ароматичность и более короткую длину алкильных цепей, что напрямую приводит к более низкой растворимости в парафиновых растворителях.

Установлены брутто-формулы для асфальтенов 9 исследуемых видов, которые позволят прогнозировать стабильность остаточных судовых топлив при моделировании процесса седиментации в углеводородных смесях: нефти Н1 и Н2 – $C_{107}H_{147}S_2N$ и $C_{89}H_{113}S_2N$; гудронов Г1 и Г2 – $C_{108}H_{131}S_2N$ и $C_{128}H_{163}S_3N$; асфальта А1 – $C_{99}H_{113}SN$; 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 $C_{131}H_{118}$.

Данные ИК-Фурье спектроскопии показывают, что наибольшую ароматичность (значение индекса ароматичности (*ArI*)) 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. В процессе висбрекинга увеличивается конденсированность и уменьшается алифатичность молекул асфальтенов, что связано с протеканием реакций уплотнения и крекинга. Среди асфальтенов нефти, гудрона, асфальта, остатка висбрекинга заметно более низкие значения алифатического индекса (*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.

Рентгенофазовый анализ показывает, что асфальтены после вакуумной перегонки (гудрона и асфальт), которые не подвергались термолизу, имеют самые высокие значения высоты кластера (L_c) и диаметра кластера (L_a). Асфальтены из нефти имеют чуть более низкие значения L_c и L_a , а самые низкие значения параметров кластеров имеют асфальтенов остатка висбрекинга (из асфальтенов нефти, гудрона, асфальта и ВО), которые в результате термолиза утратили часть своих алифатических цепей и имеют более уплотненную структуру из-за реакций конденсации. Данный вывод подтверждают также результаты FT-IR анализа, а именно самые высокие значения индексов алифатичности (ALI), боковой алкильной цепи (SAC) и низкие значения индексов ароматичности (ArI). Причем соотношение L_c / L_a для асфальтенов нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга меняется в пределах 2,9-3,8, тогда как у асфальтенов ТСП соотношение L_c / L_a – от 0,5 до 0,9.

Данные $^1\text{H-NMR}$ и $^{13}\text{C-NMR}$ анализов подтверждают данные ИК-Фурье спектроскопии, что в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза почти в два раза меньше содержание общего алифатического водорода (Hal) и в два раза меньше содержание общего алифатического углерода (Cal), следовательно, намного меньше алифатических цепей. Кроме того, асфальтены висбрекинг-остатка и тяжелых смол пиролиза имеют в разы меньше содержание алифатического водорода в β - и γ -положении к ароматическому кольцу, следовательно, алифатические цепи асфальтенов ВО имеют короткую длину и состоят в основном из $-\text{CH}_3$ групп. Доля ароматического водорода (Har) в асфальтенах ТСП в три раза больше, а доля общего ароматического углерода (Car) в асфальтенах ТСП в 1,5-2 раза больше, чем в асфальтенах нефти, гудрона, асфальта и висбрекинг-остатка.

Таким образом, данные XRF, CHN, SEM, FT-IR, NMR, XRD анализов показывают, что асфальтены нефти, гудрона и асфальта схожи между собой и кардинально отличаются от асфальтенов остатка висбрекинга и тяжелой смолы пиролиза. Асфальтены тяжелой смолы пиролиза характеризуются самой высокой конденсированностью, ароматичностью, наименьшим количеством и длинной алкильных цепей, а также наименьшим соотношением Н : С. Асфальтены нефти, гудрона, асфальта характеризуются меньшей конденсированностью, ароматичностью, большим количеством и длинной алкильных цепей, а также большим соотношением Н : С по сравнению с асфальтенами ТСП.

В результате сравнения асфальтенов 9 видов с двух нефтеперерабатывающих и двух газоперерабатывающих заводов определены тенденции изменения свойств асфальтенов в ходе процессов нефтепереработки, а также высказаны предположения их влияния на стабильность остаточного судового топлива.

ГЛАВА 4 СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОСЕРНИСТЫХ КОМПАУНДИРОВАННЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ

Показатели качества компонентов, используемых для приготовления модельных образцов остаточных судовых топлив (г/о ДФ, ЛГКК, Г1, ВО1, ТСП1), приведены в таблице 4.1. Групповой углеводородный состав приведен на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели качества компонентов судовых топлив

Показатель	г/о ДФ	ЛГКК	Г1	ВО1	ТСП1
Плотность при 15 °С, кг/м ³	855,0	956,0	990,2	961,2	1073,3
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 40 °С	2,790	2,400	-	-	-
Динамическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	-	-	18900,0	1638,0	52,9
Содержание серы, % масс.	0,0007	0,0766	1,6020	0,9460	0,0860
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	80	88	344	-	78
Температура вспышки в открытом тигле, °С	-	-	-	174	-
Температура застывания, °С	-16	-60	+40	+15	-22

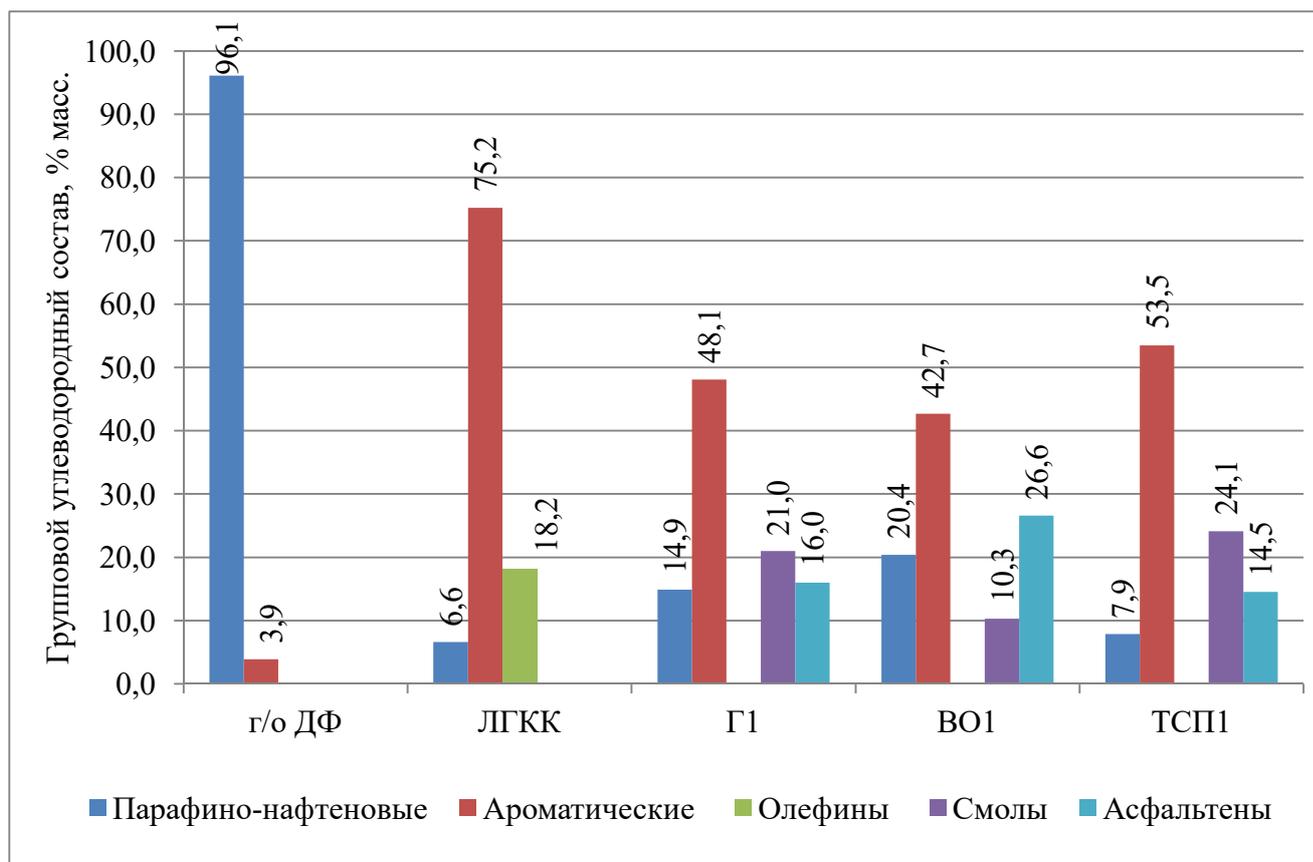


Рисунок 4.1 – Результаты SARA-анализа компонентов остаточных судовых топлив

Гидроочищенная прямогонная дизельная фракция (НПЗ 1) на 96,1 % масс. состоит из парафино-нафтеновых углеводородов и может быть использована в качестве низкосернистого компонента судового топлива, являясь носителем насыщенных углеводородов.

Легкий газойль каталитического крекинга (НПЗ 1) на 75,2 % масс. состоит из ароматических углеводородов и может быть использована в качестве компонента судового топлива – носителя аренов.

Гудрон, остаток висбрекинга, тяжелая смола пиролиза содержат в своем составе 16,0, 26,6 и 14,5 % масс. асфальтенов соответственно. Г1, ВО1 и ТСП1 являются компонентами судовых топлив и могут быть рассмотрены в качестве носителей асфальтенов. Кроме того, висбрекинг-остаток является продуктом термолиза гудрона, что позволяет оценить изменения в стабильности судового топлива при изменении состава и структуры содержащихся в нем асфальтенов.

Остаточные компоненты судовых топлив (Г1, ВО1, ТСП1) имеют в своем составе смолы, при этом гудрон и тяжелая смола пиролиза содержат почти в два раза большее количество смол, чем висбрекинг-остаток. Кроме того, значительное содержание аренов имеют остаточные компоненты судовых топлив – тяжелая смола пиролиза (ТСП1), гудрон (Г1) и остаток висбрекинга (ВО1). При этом Г1 содержит аренов больше на 5,4 % масс., чем ВО1.

Содержание аренов и смол оказывает огромное влияние на стабильность остаточного судового топлива, так как именно они формируют вокруг асфальтена сольватную оболочку, которая помогает асфальтенам удерживаться в коллоидно-диспергированном состоянии.

4.1 Установление закономерности влияния генезиса асфальтенов на стабильность остаточного судового топлива

Для установления влияния генезиса асфальтенов различного состава и структуры (описаны в главе 3) на стабильность остаточного судового топлива, в качестве примера было использовано коммерческое топливо RMG 380. В данное топливо постоянного состава вводили асфальтены всех 9 исследуемых видов в количестве от 1 до 5 % масс. Введение равных количеств чистых асфальтенов в базовое ОСТ постоянного состава позволяет исключить влияние других групп углеводородов на стабильность топливной системы и оценивать только влияние генезиса асфальтенов. Остаточное судовое топливо (марки RMG 380) представляет собой базовое коммерческое судовое топливо, которое содержит в своем составе 2,53 % масс. асфальтенов. Показатель TSA (общий осадок после старения) RMG 380 по методу ISO 10307-2-2009 составляет 0,03 % масс. Показатели качества и групповой углеводородный состав коммерческого остаточного судового топлива RMG 380 представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Показатели качества коммерческого остаточного судового топлива RMG 380

Показатели качества	Значение
Плотность при 15 °С, кг/м ³	956,0
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 50 °С	321,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	98
Температура застывания, °С	19
TSA (общий осадок после старения), % масс.	0,03
Групповой углеводородный состав, % масс.	
парафино-нафтяные	82,31
арены	14,12
смолы	1,04
асфальтены	2,53

Результаты анализа стабильности полученных смесей по показателю TSA до и после введения асфальтенов представлены в таблице 4.3 и рисунок 4.2.

Таблица 4.3 – Результаты анализа TSA для остаточного судового топлива RMG 380 до и после введения исследуемых видов асфальтенов

Концентрация асфальтенов, % масс.	Значения TSA судового топлива до и после введения асфальтенов, % масс.								
	НПЗ 1				НПЗ 2			ГПЗ 1	ГПЗ 2
	Н1	Г1	А1	ВО1	Н2	Г2	ВО2	ТСП1	ТСП2
0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1,0	0,10	0,03	0,03	0,03	0,10	0,03	0,08	0,28	0,26
2,5	0,11	0,05	0,04	0,10	0,10	0,05	0,08	0,80	0,84
4,0	0,13	0,09	0,05	0,26	0,12	0,11	0,15	1,51	1,67
5,0	0,17	0,13	0,06	0,27	0,16	0,15	0,24	3,07	1,96

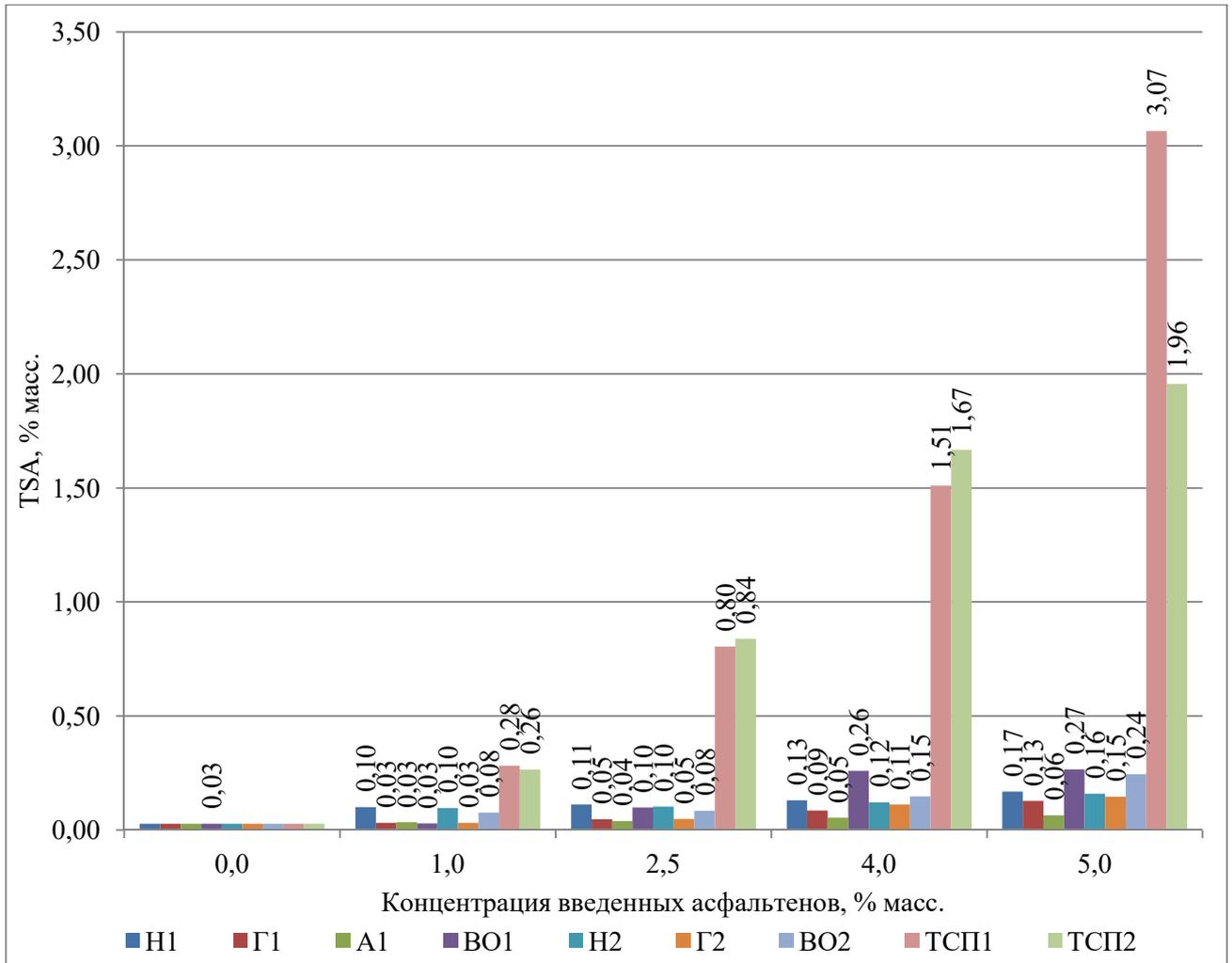


Рисунок 4.2 – Результаты TSA для остаточного судового топлива RMG 380 до и после введения асфальтенов (от 1 до 5 % масс.) [122]

Результаты показывают, что 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.

Градиент приращения массы осадка, определенный методом TSA, при добавлении в остаточное судовое топливо RMG 380 асфальтенов различного генезиса от 1 до 5 % коррелирует со снижением стабильности полученных топливных композиций. В полной корреляции с возрастанием молекулярной массы асфальтенов находится снижение стабильности топлива RMG 380, определенного методом TSA при добавлении свыше 4 % асфальтенов.

Снижение ароматичности асфальтенов, оцениваемое соотношением $H : C$ и параметрами ArI и f_a , коррелирует с повышением стабильности остаточного судового топлива с добавленными асфальтенами (значения TSA). Понижению стабильности 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

При увеличении содержания асфальтенов 9 исследуемых видов свыше 4 % стабильность топливных композиций (значения 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)

Поскольку порядок растворимости асфальтенов в ряду не меняется при переходе от 4 до 5 %, то в первом приближении можно говорить о переходе топливной системы RMG 380 в состояние равновесия, при котором дальнейшее добавление асфальтенов не будет изменять порядок в ряду растворимости [122].

4.2 Экспериментальные диаграммы стабильности

4.2.1 Трехкомпонентные фазовые диаграммы стабильности

Для установления влияния группового углеводородного состава на седиментационную устойчивость были приготовлены остаточные судовые топлива, в которых в качестве базовых компонентов использовались Г1 и ВО1 (содержащих асфальтены), а ЛГКК и г/о ДФ в качестве носителей ароматических углеводородов (стабилизирующих асфальтены) и носителей парафино-нафтеновых углеводородов (высаждающих асфальтены) соответственно.

В соответствии с описанной в главе 2 методикой были построены две трехкомпонентные фазовые диаграммы, которые является графическим описанием относительного количества фаз в зависимости от компонентного и углеводородного составов остаточного судового топлива (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., был определен показатель «общий осадок после старения» (TSA) для каждого из образцов, полученные данные были нанесены на трехкомпонентные фазовые диаграммы [28]. Крестиками на диаграммах обозначены образцы, содержание общего осадка после старения, которых более 0,1 % масс. Они не соответствуют требованиям ГОСТ 32510-2013 и данное топливо будет являться

нестабильным, при хранении будет образовываться осадок. Кружками обозначены образцы, TSA которых менее 0,1 % масс. Данное топливо будет являться стабильным, не будет расслаиваться и образовывать осадок при хранении [28].

В таблицах 4.4 приведены показатели качества некоторых образцов остаточного судового топлива на базе Г1, которые были проанализированы для построения трехкомпонентной фазовой диаграммы стабильности, представленной на рисунке 4.3.

Таблица 4.4 – Показатели качества образцов остаточного судового топлива на базе гудрона

Образец	Содержание, % масс.			Показатели качества остаточного судового топлива		
	г/о ДФ	ЛГКК	Г1	Плотность при температуре 15 °С, кг/м ³	Массовая доля серы, % масс.	Общий осадок после старения, % масс.
1	50	10	40	919,2	0,65	0,01
2	40	10	50	932,7	0,81	0,02
3	30	0	70	949,6	1,12	0,03
4	20	0	80	963,2	1,28	0,06

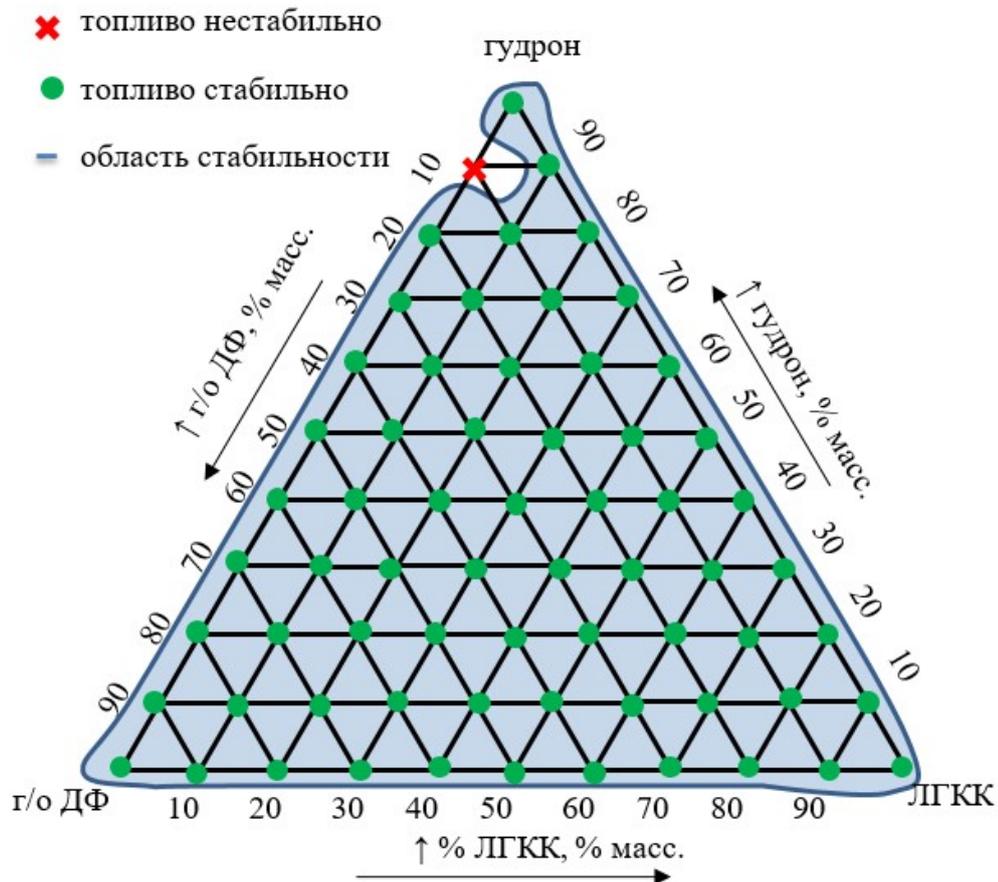


Рисунок 4.3 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности остаточного судового топлива Г1 – г/о ДФ – ЛГКК [121]

Трехкомпонентная фазовая диаграмма Г1 – г/о ДФ – ЛГКК имеет большую область стабильности по нескольким причинам. Основным фактором, влияющим на седиментационную устойчивость топливной системы, является углеводородный состав. Гудрон (Г1) содержит 69,1 % масс. аренов и смол (данные рисунка 4.1), которые способны образовывать на их поверхности сольватную оболочку, которая будет препятствовать агрегации и седиментации асфальтенов. Например, при компаундировании 20 % гудрона с 80 % г/о ДФ, содержащей 96 % масс. насыщенных углеводородов, топливная смесь стабильна ($TSA < 0,1$ % масс.). А остаточное судовое топливо, содержащее 10 % Г1 и 90 % г/о ДФ, является нестабильным. Это происходит из-за достижения критического соотношения асфальтенов и парафино-нафтеновых углеводородов, когда асфальтены объединяются в наноагрегаты, а затем в кластеры и происходит их седиментация.

Асфальтены гудрона имеют высокий индекс алифатичности 0,34 (по сравнению с ВО1 0,24), низкий индекс ароматичности 0,77 (по сравнению с ВО1 1,04) по данным таблицы 3.4. Асфальтены гудрона имеют более высокие значения высоты кластера 26,72 (по сравнению с ВО1 20,78) и диаметра кластера 7,68 (по сравнению с ВО1 7,20). Так, асфальтены Г1 благодаря меньшей конденсированности и большей разветвленности алифатических цепей лучше растворимы в топливе.

В таблицах 4.5 приведены показатели качества некоторых образцов остаточного судового топлива на базе ВО1, которые были проанализированы для построения трехкомпонентной фазовой диаграммы, представленной на рисунке 4.4.

Таблица 4.5 – Показатели качества образцов остаточного судового топлива на базе висбрекинг-остатка НПЗ1

Образец	Содержание, % масс.			Показатели качества остаточного судового топлива		
	г/о ДФ	ЛГКК	ВО1	Плотность при 15 °С, кг/м ³	Массовая доля серы, % масс.	Общий осадок после старения, % масс.
1	10	20	70	949,5	0,68	0,09
2	20	30	50	938,4	0,50	0,05
3	-	51	49	958,5	0,50	0,05
4	50	30	20	909,7	0,24	0,03

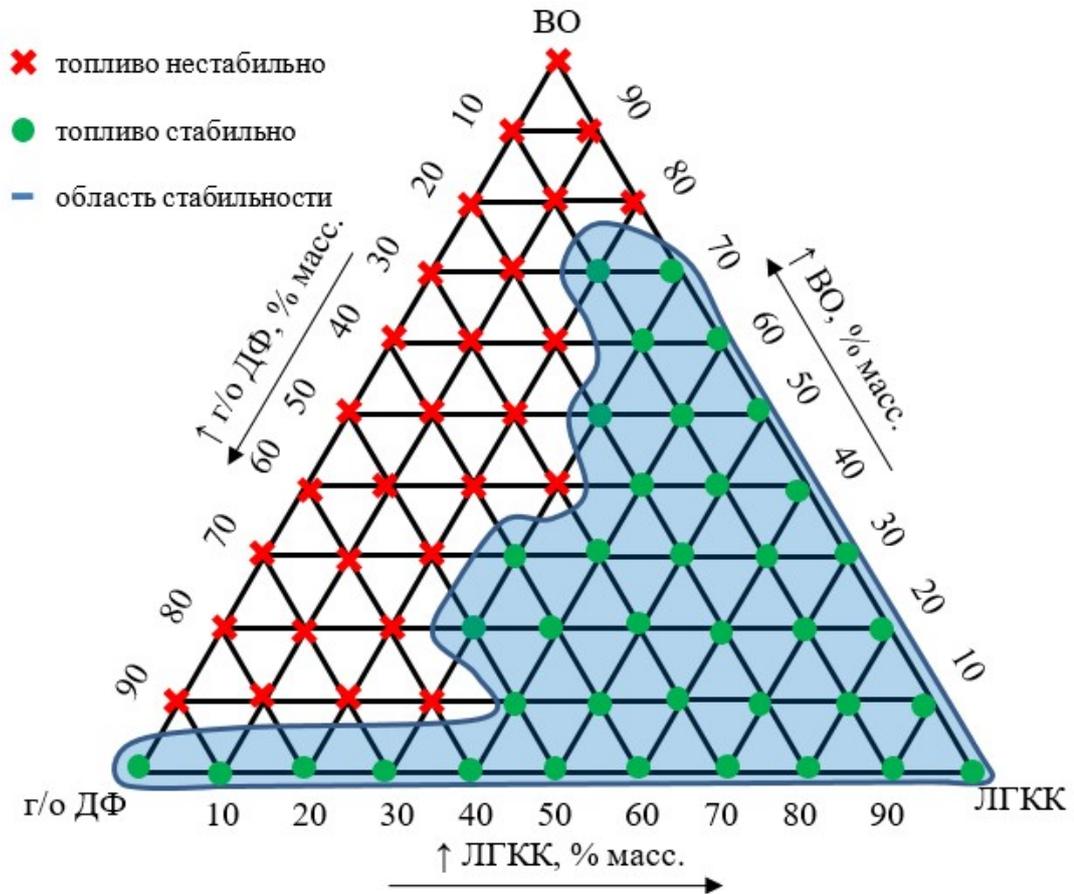


Рисунок 4.4 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности остаточного судового топлива BO1 – г/о ДФ – ЛГКК [121]

Трехкомпонентная фазовая диаграмма BO1 – г/о ДФ – ЛГКК имеет большую область нестабильности по нескольким причинам. Основной причиной является углеводородный состав компаундов, а именно, соотношение SARA (насыщенных, аренов, смол и асфальтенов). Висбрекинг-остаток содержит 26,6 % асфальтенов, что в 1,66 раз больше, чем в гудроне. Кроме того, суммарное содержание аренов и смол равно 53,0 % масс., что в 1,3 раза меньше, чем в гудроне.

Асфальтены висбрекинг-остатка имеют большую молекулярную массу, большую конденсированность, ароматичность, меньшее количество алифатических цепей, что снижает их растворимость в топливе по сравнению с асфальтенами гудрона.

Кроме того, средняя молекулярная масса асфальтенов гудрона и асфальтенов висбрекинг-остатка (BO1) составляют соответственно 1518 и 2500 г/моль, т.е. в 1,6 раз меньше (данные таблицы 3.3). Асфальтены гудрона больше высоту кластера 26,72 (по сравнению с BO1 20,78) и диаметр кластера 7,68 (по сравнению с BO1 7,20). Кроме того, динамическая вязкость Γ_1 в 11,5 раз больше, чем у BO1, а плотность в 1,03 раза. Чем больше плотность и

вязкость среды, чем меньше плотность частиц дисперсной фазы, меньше их радиус, тем медленнее идет седиментация.

Гидроочищенная дизельная фракция содержит 96,1 % масс. парафино-нафтенной фракции. При компаундировании чистых компонентов г/о ДФ (с преобладанием парафино-нафтенных углеводородов) с ВО (с высоким содержанием асфальтенов вторичного происхождения), практически все образцы имеют общий осадок после старения более 0,1 % масс., что является характеристикой нестабильности остаточного судового топлива.

При изменении углеводородного состава, т.е. при добавлении в систему компонента-носителя ароматических углеводородов (ЛГКК), содержащего 75,2 % масс. ароматических углеводородов, происходит уменьшение значения показателя «общий осадок после старения» (TSA) для образцов до 0,1% масс. и менее, что соответствует требованиям ГОСТ 32510-2013 и характеризует стабильность образцов.

При введении в систему компонента-носителя ароматических углеводородов происходит переход в область стабильности, так как стабильность топлива возрастает с увеличением содержания ароматических углеводородов и уменьшается с возрастанием содержания парафино-нафтенных углеводородов.

Таким образом, при компаундировании остаточных фракций (ВО1), содержащих асфальтены, с дистиллятными фракциями (г/о ДФ), с преобладанием парафино-нафтенных углеводородов, происходит потеря стабильности ОСТ, а именно укрупнение асфальтенов в наноагрегаты и кластеры и выпадение их в осадок. При добавлении к остаточной фракции (ВО1), содержащей асфальтены, ароматических углеводородов (ЛГКК) наблюдается увеличение стабильности топливной системы.

Как видно из трехкомпонентных фазовых диаграмм стабильности (ISO 10307-2-2009), полученные результаты отличаются кардинально для судовых топлив на базе остатков первичной переработки (Г1) и термодеструктивных процессов (ВО1). Гудрон и висбрекинг-остаток содержат 16,0 % масс. асфальтенов и 26,6 % масс. соответственно. Область стабильности остаточного судового топлива с гудроном составляет 98,5 %, а остаточного судового топлива с висбрекинг-остатком 57,6 %. Это говорит о том, что природа асфальтенов висбрекинг-остатка, ограничивает количество потенциально возможных к приготовлению составов остаточных судовых топлив по сравнению с асфальтенами из гудрона практически в два раза. При этом использование нефтяных остатков термодеструктивных процессов в остаточном судовом топливе требует введение большего количества ароматических углеводородов для регулирования седиментационной устойчивости смеси (в расчете на единицу асфальтенов) [121].

4.2.2 Описание стабильности по методу критерия А.Б. Станкевича

График стабильности остаточного судового топлива по методу А.Б. Станкевича (рисунок 4.5) был получен следующим образом: 1) все точки $[S] / [Ar]$ и $[A] / [R]$, построенные из расчетов по формуле 2.22 для топливных смесей с изменением состава для каждого из трех компонентов от 0 до 100 % масс. с шагом 10 % масс.; 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 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 4.5, и для удобства была соединена пунктирной линией (линия метастабильности).

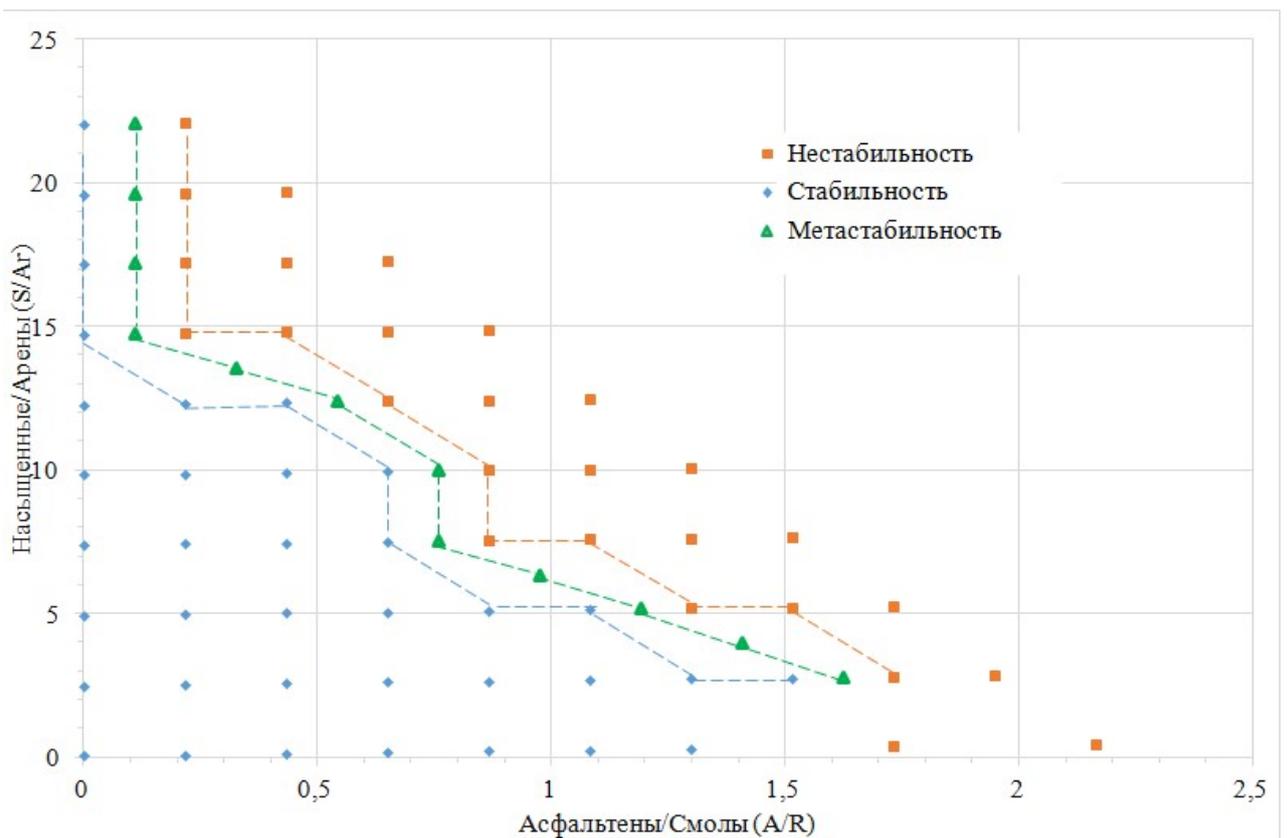


Рисунок 4.5 – Построение линий стабильности, нестабильности и метастабильности остаточного судового топлива ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК для метода Станкевича [123]

На рисунке 4.6 показано сравнение графиков стабильности остаточного судового топлива (ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК) и нефти с использованием метода Станкевича.

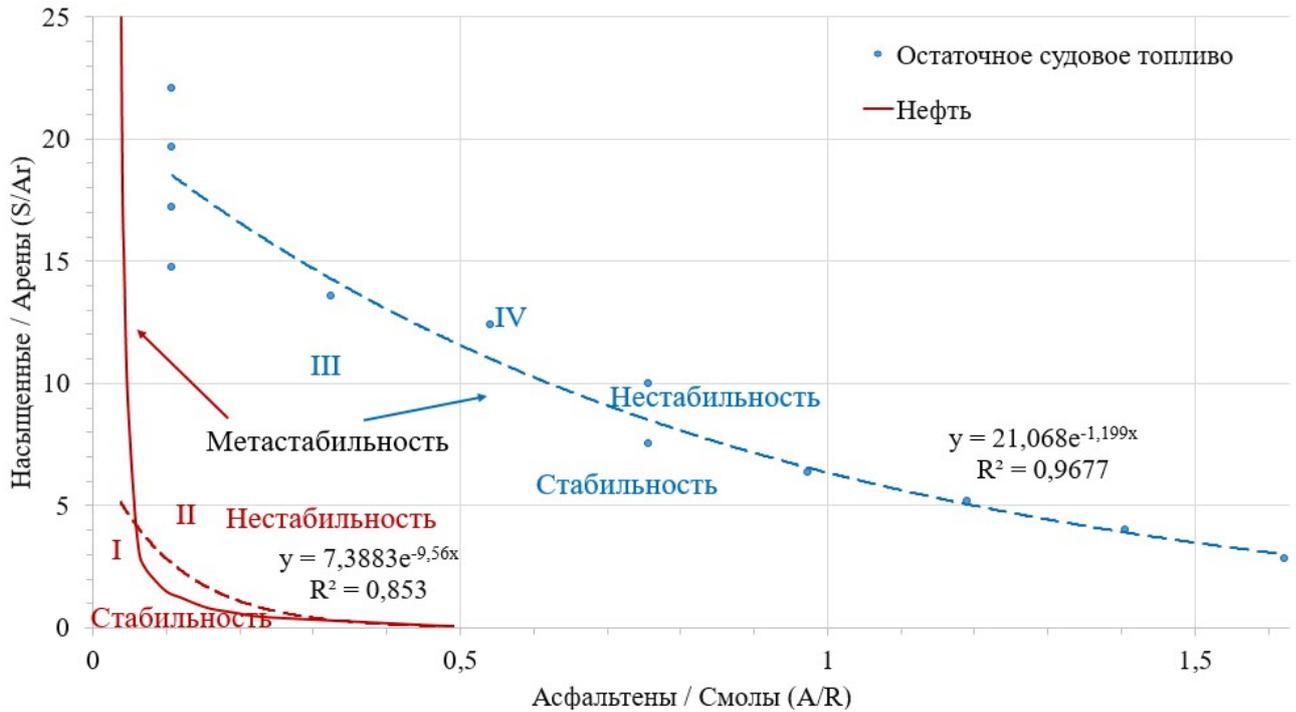


Рисунок 4.6 – Сравнение графиков стабильности сырой нефти и остаточного судового топлива ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК по методу Станкевича: I - область устойчивости сырой нефти; II - область неустойчивости сырой нефти; III - область устойчивости остаточного судового топлива; IV - зона неустойчивости остаточного судового топлива [123]

Прежде всего, необходимо отметить схожий характер зависимости полученных линий тренда, описываемых экспоненциальным законом, как для нефти, так и для остаточного судового топлива. Для остаточного судового топлива коэффициент аппроксимации надежности R^2 показывает степень соответствия трендовой модели исходным данным и равен 0,9677. Таким образом, уравнение 4.1 достаточно качественно описывает модель:

$$y = 21,068e^{-1,199x} \quad (4.1)$$

где y – отношение насыщенные углеводороды / ароматические углеводороды ($[S] / [Ar]$); x – соотношение асфальтенов / смол ($[A] / [R]$).

Область стабильности расположена ниже кривых (I – нефть и III – остаточное судовое топливо), область неустойчивости – выше кривых (II – нефть и IV – остаточное судовое топливо), кривые по методу Станкевича показывают переходное метастабильное состояние.

Для остаточного судового топлива область стабильности занимает большую площадь из-за большего отношения $[S] / [Ar]$ для равных количеств $[A] / [R]$ по сравнению с нефтью, несмотря на почти трехкратное увеличение в соотношении $[A] / [R]$. Кроме того, оценочный

вертикальный сегмент кривой метастабильности судового топлива при низких значениях $[A]$ / $[R]$ расположен справа от того же сегмента нефти [123].

Таким образом, метод, предложенный Станкевичем для описания стабильности нефти, может быть использован для описания стабильности остаточных судовых топлив. 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 [123].

4.3 Прогнозирование стабильности остаточного судового топлива по усредненному групповому составу

Метод прогнозирования стабильности остаточного судового топлива, основанного на применении групповой модели UNIFAC [109], оценивали по чувствительности к изменению основных параметров: молекулярной массы, теплоты и температуры плавления асфальтенов, их группового состава. В ходе расчетов доказано, что основное влияние на растворимость асфальтенов (из рассмотренных параметров) в топливе принадлежит средней молекулярной массе. Таким образом, для прогнозирования стабильности ОСТ по данному методу достаточно данных о средней молекулярной массе (криоскопическим методом), элементного состава (рентгенофлуоресцентного и CHN-анализов), а также данных об углеводородном составе дистиллятных компонентов СТ (данных хромато-масс-спектрометрии).

Для моделирования растворимости асфальтенов были выбраны гидроочищенная дизельная фракция (г/о ДФ) и легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК). Методом газовой хромато-масс-спектрометрии было установлено, что г/о ДФ на 96 % масс. состоит из алканов $C_{14}-C_{20}$, а ЛГКК содержит около 75 % масс. ароматических углеводородов (данные таблицы 4.1). При этом установлено, что в ароматической части обеих фракций среднее соотношение алифатических и ароматических групп составляет 2:10. Алкановая часть полностью состоит из алифатических групп. Используя вышеприведённые соотношения, было установлено, что фракция г/о ДФ содержит 97% групп CH_2 и 3% групп ACH , а фракция ЛГКК содержит 36% групп CH_2 и 64% групп ACH . С учетом средних молекулярных масс можно рассчитать усредненный групповой состав. Для фракции г/о ДФ: $2 \cdot CH_3$, $13,67 \cdot CH_2$, $0,47 \cdot ACH$ и $0,09 \cdot AC$. Для фракции легкого газойля каталитического крекинга $1 \cdot CH_3$, $3,41 \cdot CH_2$, $6,42 \cdot ACH$ и $1,29 \cdot AC$. Групповой состав асфальтенов, рассчитанный по формуле 2.30, на основании таблицы 3.3 представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Групповой состав асфальтенов, используемых в моделировании

Отношение числа групп АСН к АС в молекуле асфальтена	Групповой состав асфальтенов		
	Г1	ВО1	ТСП1
k=1	27,67·АСН, 27,67·АС, 47,67·СН ₂ , 1·СН ₃	56·АСН, 56·АС, 62·СН ₂ , 1·СН ₃	12,33·АСН, 12,33·АС, 8,33·СН ₂ , 1·СН ₃
k=1,67 (Пирен)	37·АСН, 22·АС, 44·СН ₂ , 1·СН ₃	76,36·АСН, 45,82·АС, 51,82·СН ₂ , 1·СН ₃	16,82·АСН, 10,09·АС, 6,09·СН ₂ , 1·СН ₃
k=0,78 (Овален)	23·АСН, 30·АС, 51·СН ₂ , 1·СН ₃	56·АСН, 47,04·АС, 66,48·СН ₂ , 1·СН ₃	10,36·АСН, 13,32·АС, 9,32·СН ₂ , 1·СН ₃

Представленные на рисунке 4.7 а 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. На рисунке 4.7 б представлена кривая линия (темно-зеленая), которая показывает границу растворимости ВО1 (компонента судового топлива, содержащего асфальтены ВО1) в тех же нефтяных фракциях, полученную экспериментально. Видно, что модельная кривая для асфальтенов ВО1 расположена наиболее близко к экспериментальным точкам.

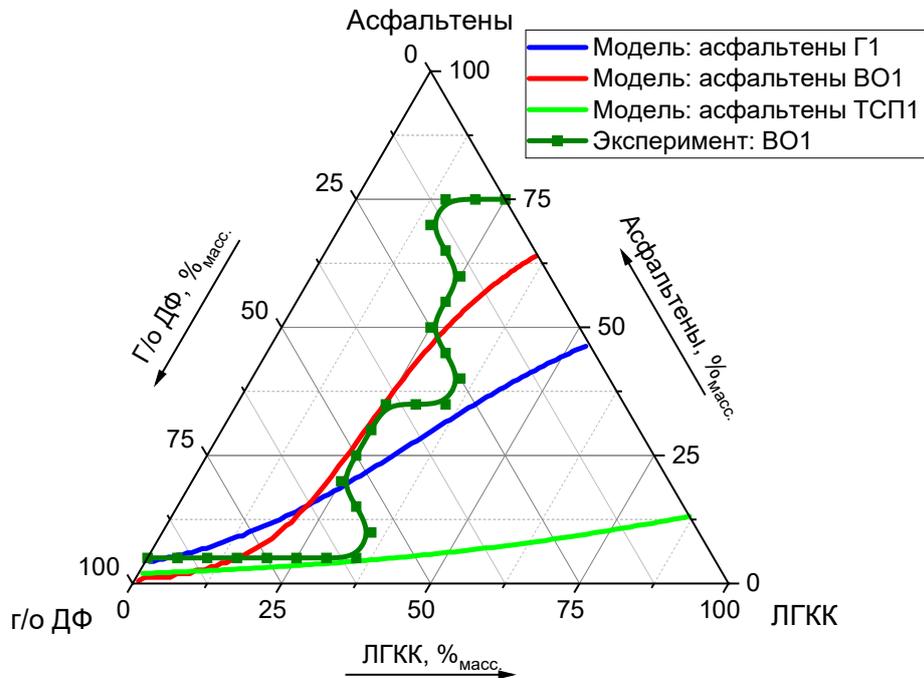


Рисунок 4.7 – Результаты моделирования системы асфальтены – г/о ДФ – ЛГКК в сравнении с экспериментальными данными (состав указан в массовых долях) [109]

Низкая растворимость асфальтенов судовых топлив в парафинах приводит к нестабильности системы, и характеризуется общим осадком после старения (TSA) больше 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 область – седиментационно неустойчивую область, в которой асфальтены ВО1 нерастворимы в данных соотношениях в ЛГКК и г/о ДФ.

Из четырех важнейших характеристик асфальтенов (теплоты плавления, температуры плавления, молекулярной массы и группового состава) наибольшим влиянием на растворимость обладают теплота плавления и средняя молекулярная масса. Уменьшая теплоту плавления и увеличивая молекулярную массу можно получить достаточно большое значение растворимости. Однако теплота плавления была взята как средняя величина для полиароматических углеводородов и экспериментально не была измерена. Средняя молекулярная масса и элементный состав, напротив, были определены экспериментально. Тот факт, что именно для экспериментальных параметров получилось наилучшее соответствие теоретической изотермы с экспериментальными данными, говорит в пользу предлагаемой модели.

Предлагаемая модель имеет схожие тенденции, но значительно отличается от данных, полученных экспериментально, так как экспериментальная кривая на диаграмме построена с использованием компонента судового топлива – висбрекинг-остатка, в котором содержится 26,6 % масс. асфальтенов, а не асфальтены в чистом виде. Несомненно, углеводородный состав топлива оказывает определяющее значение на стабильность топливной системы, а именно содержание смол и аренов. Так, при рассмотрении системы, состоящей из ВО1, а не из асфальтенов ВО1 в чистом виде и двух растворителей г/о ДФ, ЛГКК в таких же соотношениях, топливо будет иметь другой углеводородный состав, поэтому при сравнении полученных расчетных данных можно говорить о тенденциях в растворимости асфальтенов [109].

4.4 Выводы к главе 4

На седиментационную устойчивость компаундированного остаточного судового топлива влияют два основных фактора: углеводородный состав и генезис асфальтенов.

Основной причиной нестабильности остаточного судового топлива является компонентный и углеводородный состав. Влияние компонентного и углеводородного состава компаундированного остаточного судового топлива описано с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм стабильности и графическим методом Станкевича. Данные методы позволяют прогнозировать седиментационную устойчивость топливной системы в зависимости от компонентного состава ОСТ.

В остатке висбрекинга (НПЗ 1) содержится 26,6 масс. % асфальтенов, в гудроне (НПЗ 1) – 16,0 масс. %. Парафино-нафтеновые углеводороды (96%), содержащиеся в г/о ДФ, снижают растворимость асфальтенов. При достижении критического соотношения асфальтены : парафино-нафтеновые углеводороды топливная смесь становится нестабильной. ЛГКК содержит 75 % масс. ароматических углеводородов, которые при добавлении даже в количестве 20 % повышают растворимость асфальтенов в топливной смеси и стабилизируют систему.

Трехкомпонентная фазовая диаграмма ВО1 – г/о ДФ – ЛГКК имеет большую область нестабильности по сравнению с Г1 – г/о ДФ – ЛГКК, поскольку висбрекинг-остаток содержит в 1,7 раз больше асфальтенов, в 2 раза меньше смол и в 1,1 раз меньше аренов. Как следствие, асфальтены ВО1 по сравнению с асфальтенами Г1 при одинаковом компонентном составе более склонны к коагуляции и седиментации из-за разного углеводородного состава исходных компонентов судовых топлив.

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

На стабильность остаточного судового топлива влияет не только компонентный и углеводородный состав, но состав и структура асфальтенов. В главе 3 установлены различия состава и структуры асфальтенов 7 нефтепродуктов и 2 нефтей. Установлено, что все они имеют различный состав и строение, но наблюдаются некоторые закономерности: асфальтены термодеструктивных процессов (ВО, ТСП) имеют меньшее соотношение Н : С, большую конденсированность, меньшую длину алкильных цепей. Для изолированного изучения влияния генезиса асфальтенов (различий их состава и структуры) решено вводить выделенные асфальтены 9 объектов в базовое коммерческое остаточное судовое топливо марки RMG 380.

Экспериментальные исследования влияния генезиса асфальтенов на стабильность углеводородной системы на примере низкосернистого остаточного судового топлива RMG 380 позволили установить следующее:

- Наибольшей седиментационной устойчивостью в топливе в диапазоне концентраций вводимых асфальтенов от 1 до 5 % всегда обладают асфальтены гудронов и асфальта, а наибольший вклад в седиментационную неустойчивость вносят асфальтены тяжелых смол пиролиза.
- При увеличении содержания асфальтенов исследуемых видов свыше 4 % стабильность топливных композиций в базовой углеводородной системе снижается в

следующем ряду: Асфальт → Гудрон → Нефть → Остаток висбрекинга → Тяжелая смола пиролиза

– Асфальтены ТСП имеют более конденсированную структуру и более короткие боковые цепи по сравнению с асфальтенами нефти, гудрона, асфальта и остатка висбрекинга и, как следствие, в разы большие значения TSA при введении асфальтенов в равных количествах в одинаковое базовое углеводородное топливо.

– Структура асфальтенов ТСП ограничивает потенциальную возможность его использования, связанную с низкими значениями содержания серы ($< 0,1$ % масс.), в качестве основного остаточного компонента в судовом топливе. Из-за склонности асфальтенов ТСП к седиментационной неустойчивости в топливе, ТСП можно использовать только в ограниченном количестве.

– Снижение ароматичности асфальтенов, оцениваемое соотношением $C:H$ и параметрами ArI и f_a , коррелирует с повышением седиментационной устойчивости остаточного судового топлива с добавленными асфальтенами (значения TSA). Рост стабильности топливной системы также наблюдается при увеличении среднего количества ароматических колец в кластере асфальтенов (произведение индексов M_{ar} и NO_{ar}) для нефтяных остатков каждого из двух НПЗ.

Кроме того, на основании только лишь данных 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, что 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 асфальтены в чистом виде.

ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ НИЗКОСЕРНИСТЫХ ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

5.1 Компонентный состав низкосернистых остаточных судовых топлив

Для выполнения технико-экономического обоснования были выбраны 6 нефтяных фракций из исследуемых в качестве компонентов остаточных судовых топлив:

- Гидроочищенная прямогонная дизельная фракция (г/о ДФ) – продукт гидроочистки дизельной фракции.
- Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) – продукт каталитического крекинга вакуумного газойля.
- Гудрон (Г1) – продукт вакуумной перегонки нефти.
- Асфальт (А1) – продукт пропановой деасфальтизации гудрона.
- Остаток висбрекинга (ВО1) – продукт висбрекинга гудрона.
- Тяжелая смола пиролиза (ТСП1) – остаточный продукт пиролиза газобензиновой смеси.

В таблицах 5.1-5.5 представлены типовые материальные балансы установок нефтеперерабатывающих предприятий, на которых получают указанные выше компоненты судовых топлив: установка атмосферно-вакуумной перегонки нефти (таблица 5.1), гидроочистки дизельной фракции (таблица 5.2), каталитического крекинга вакуумного газойля (таблица 5.3), висбрекинга гудрона (таблица 5.4), деасфальтизации гудрона (таблица 5.5) [3, 16, 34]. В таблицах 5.2-5.5 рассчитаны выход продуктов при расчете на нефть, на основании данных таблицы 5.1.

Таблица 5.1 – Материальный баланс установки атмосферно-вакуумной перегонки нефти мощностью 10 млн.т/год [16]

Приход	% масс. на сырье
Нефть	100,0
Расход	% масс. на сырье
Углеводородные газы	1,3
Бензиновая фракция	17,8
Дизельная фракция	28,9
Вакуумный газойль	23,2
Гудрон	28,8

Таблица 5.2 – Материальный баланс установки гидроочистки прямогонной дизельной фракции мощностью 2 млн.т/год [3]

Приход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Дизельная фракция	100,0	28,9
Расход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Гидроочищенная дизельная фракция	96,9	28,0
Углеводородные газы и потери	3,1	1,0

Таблица 5.3 – Материальный баланс установки каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля мощностью 1,8 млн.т/год [3]

Приход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Вакуумный газойль	100,0	23,2
Расход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Углеводородные газы	19,5	4,5
Бензин КК	42,9	10,0
Легкий газойль КК	12,2	2,8
Тяжелый газойль КК	17,9	4,2
Кокс (на катализаторе)	7,5	1,7

Таблица 5.4 – Материальный баланс установки висбрекинга гудрона мощностью 1,9 млн.т/год [34]

Приход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Гудрон	100,0	28,8
Расход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Углеводородные газы	2,5	0,7
Нестабильный бензин	4,5	1,3
Висбрекинг-остаток	93,0	26,8

Таблица 5.5 – Материальный баланс установки деасфальтизации гудрона мощностью 0,35 млн.т/год [3]

Приход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Гудрон	100,0	28,8
Расход	% масс. на сырье	% масс. на нефть
Деасфальтизат	45,0	13,0
Асфальт	55,0	15,8

Таблица 5.6 – Материальный баланс установки пиролиза мощностью 0,42 млн.т/год [27, 35]

Приход	% масс. на сырье
Газобензиновая фракция	100,0
Расход	% масс. на сырье
Метано-водородная фракция	15,8
Этилен	24,5
Пропилен	15,0
Этан-пропановая фракция	7,5
Бутилен-дивинильная фракция	12,2
Легкая смола пиролиза	22,2
Тяжелая смола пиролиза	2,8

С учетом основных показателей качества компонентов судовых топлив, представленных в таблице 3.1 (для остаточных компонентов судовых топлив) и таблице 4.1 (для дистиллятных компонентов судовых топлив), были получены 8 образцов стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив (ОСТ). Образцы получены путем подбора оптимального соотношения компонентов для удовлетворения требований ГОСТ 32510-2013 и требований Международной морской организации (по содержанию соединений серы в судовом топливе до 0,5 % масс.). Предлагаемый компонентный состав образцов ОСТ и соответствующие им марки согласно ГОСТ 32510-2013 представлены в таблице 5.7.

На рисунке 5.1 представлена предлагаемая принципиальная поточная технологическая схема получения образцов стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив, компонентный состав которых представлен в таблице 5.7.

Обезвоженная и обессоленная нефть поступает на установку атмосферно-вакуумной перегонки, где делится на углеводородные газы, бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, легкий и тяжелый вакуумные газойли и гудрон – компонент судового топлива.

Дизельная фракция затем поступает на установку гидроочистки. Продуктами процесса гидроочистки являются углеводородные газы и гидроочищенная дизельная фракция (г/о ДФ) – компонент судовых топлив.

Легкий и тяжелый вакуумные газойли поступают на установку каталитического крекинга (КК). Продуктами процесса каталитического крекинга являются углеводородные газы, бензин КК, легкий газойль КК – компонент судового топлива, тяжелый газойль КК.

Гудрон с установки вакуумной дистилляции поступает на установки деасфальтизации и висбрекинга. Продуктами процесса деасфальтизации являются деасфальтизат и асфальт. Продуктами процесса висбрекинга являются углеводородные газы, бензин висбрекинга и висбрекинг остаток – компонент судового топлива.

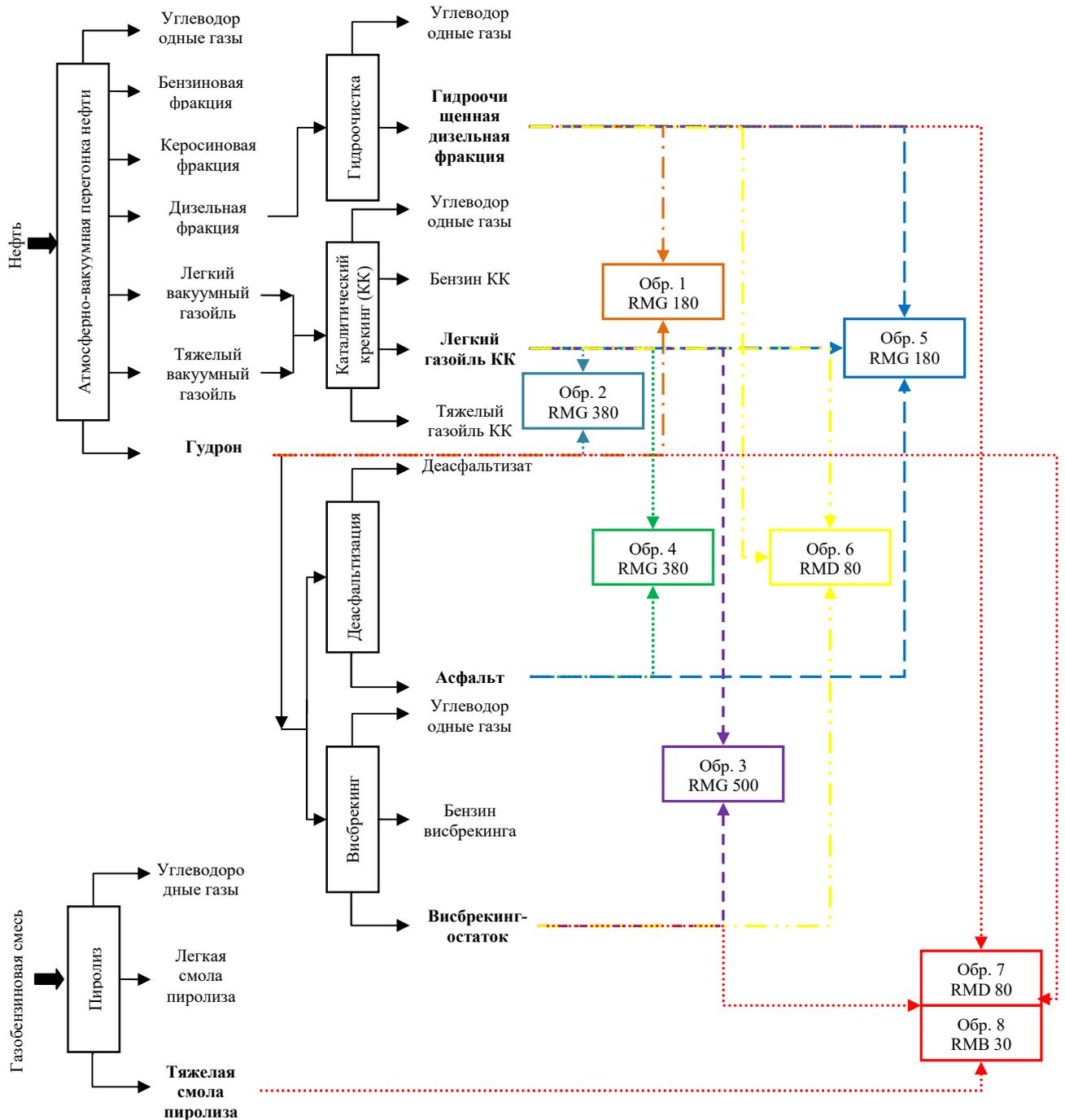


Рисунок 5.1 – Принципиальная поточная технологическая схема получения стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив

На газоперерабатывающем заводе на установку пиролиза поступает газобензиновая смесь. Продуктами процесса пиролиза являются углеводородные газы, легкая смола пиролиза и тяжелая смола пиролиза – компонент судового топлива.

С учетом данных выходов продуктов процессов из материальных балансов и мощностей установок (таблицы 5.1-5.6), компонентных составов образцов низкосернистого остаточного судового топлива (таблица 5.7) рассчитаем какое максимальное количество топлива можно

произвести по каждому из вариантов при гипотетическом целевом выпуске только данного вида топлива на нефтеперерабатывающем заводе. Установка атмосферно-вакуумной перегонки нефти мощностью 10 млн.т/год производит больше сырья для каждой из рассмотренных установок (гидроочистки, каталитического крекинга, висбрекинга, деасфальтизации). Максимальное гипотетическое количество низкосернистого остаточного судового топлива (тыс. т/год), рассчитанное по компоненту в недостатке, для каждого из предлагаемых вариантов представлено в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Компонентный состав и максимально возможное производство остаточного судового топлива для каждого из вариантов

№ образца (варианта)	Состав, % масс.				Марка	Максимальное количество ОСТ, тыс.т/год
	г/о ДФ		гудрон			
1	70		30		RMG 180	2768,6
	ЛГКК		гудрон		RMG	
2	70		30		380	313,7
	ЛГКК		ВО		RMG	
3	51		49		380	430,6
	ЛГКК		асфальт		RMG	
4	70		30		380	313,7
	ЛГКК	г/о ДФ	асфальт		RMG	
5	50	20	30		180	439,2
	ЛГКК	г/о ДФ	ВО		RMD	
6	30	47	23		80	732,0
	ТСП	г/о ДФ	ВО	гудрон	RMD	
7	55	40	3	2	80	21,4
	ТСП	г/о ДФ	ВО	гудрон	RMB 30	
8	25	65	5	5		

Данные таблицы 5.7 показывают, что наибольшее максимальное количество остаточного судового топлива можно произвести, при выбранных мощностях установок, по варианту 1. Кроме того, максимальное количество ОСТ по данному варианту превосходит значения по остальным вариантам в несколько раз. Максимальное количество ОСТ для вариантов 2-6 меньше, чем в первом варианте, так как их производство ограничено мощностью установки каталитического крекинга и выходом ЛГКК. Самое низкое максимальное количество

низкосернистого остаточного судового топлива в год можно произвести по вариантам 7 и 8, так как его производство ограничено мощностью установки пиролиза и выходом тяжелой смолы пиролиза.

5.2 Расчет чистой прибыли при производстве низкосернистого остаточного судового топлива

В таблице 5.8 представлены ориентировочные затраты на производство компонентов судовых топлив – нефтяных фракций.

Таблица 5.8 – Сведения о нефтяных фракциях – компонентах судовых топлив

Компонент остаточных судовых топлив		Затраты на производство, руб./т
ЛГКК	легкий газойль каталитического крекинга	19 114
Г/о ДФ	прямогонная гидроочищенная дизельная фракция	27 098
Гудрон	гудрон	5 018
Асфальт	асфальт	4 600
ВО	висбрекинг-остаток	5 304
ТСП	тяжелая смола пиролиза	11 000

По данным отчета ИАА «ПортНьюс» по предоставленной информации от компании Marine Bunker Exchange (MABUX) 9 марта 2022 года, стоимость одной тонны 380 HSFO составила 761,79 (+14,09) USD, VLSFO – 1 тыс. (+15,49) USD, MGO – 1,3 тыс. (+56,34) USD. В то же время в порту Санкт-Петербург тонна топлива в данное время отгружается по следующим ценам: 380 HSFO - 585 USD, VLSFO – \$875-935 USD, MGO – \$1240-1260 USD, ULSFO - \$1115 USD [36]. Для расчета выберем среднее значение цены за VLSFO (Very Low Sulphur Fuel Oil – низкосернистое остаточное судовое топливо) в порту Санкт-Петербург (905 USD/т), так как образцы 1-8 OCT имеют низкое содержание серы до 0,5 % масс.

Чистая прибыль (с учетом 20% налога на прибыль) для каждого из образцов на тонну рассчитывается по формуле 5.1.

$$ЧП = 0,8 \cdot (Ц - З), \quad (5.1)$$

где ЧП – чистая прибыль, USD/т;

Ц – цена за ULSFO в порту Санкт-Петербург, USD/т;

З – затраты на производство низкосернистых остаточных судовых топлив, USD/т.

На основании данных таблиц 5.7, 5.8 рассчитаем ориентировочные затраты и чистую прибыль производства низкосернистого остаточного судового топлива. Полученные данные представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Затраты и чистая прибыль при производстве стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив

Вариант	Марка по ГОСТ 32510-2013	Затраты на производство низкосернистого ОСТ		Чистая прибыль при производстве низкосернистого ОСТ
		руб/т	USD/т*	USD/т
1	RMG 180	20474,0	196,7	566,6
2	RMG 380	14885,2	143,0	609,6
3	RMG 380	12347,1	118,6	629,1
4	RMG 380	14759,8	141,8	610,6
5	RMG 180	16356,6	157,2	598,3
6	RMD 80	19690,2	189,2	572,7
7	RMD 80	17148,7	164,8	592,2
8	RMB 30	20879,8	200,6	563,5

* расчет по курсу доллара на март 2022

Данные таблицы 5.9 показывают, что наибольшую чистую прибыль можно получить при производстве низкосернистого остаточного судового топлива марки RMG 380 по варианту 3 (51 % ЛГКК и 49 % ВО), марки RMG 380 по варианту 4 (70 % ЛГКК и 30 % асфальта) и марки RMG 380 варианту 2 (70 % ЛГКК и 30 % гудрона).

Самыми невыгодными вариантами с точки зрения получения чистой прибыли на 1 тонну являются варианты 8 (25 % ТСП, 65 % г/о ДФ, 5 % ВО, 5 % ВО) и 1 (70 % г/о ДФ и 30 % гудрона), так как они имеют в своем составе высокое содержание дорогостоящего компонента – г/о ДФ.

На основании данных таблиц 5.7, 5.9 рассчитаем ориентировочные затраты, чистую прибыль при максимально возможном производстве низкосернистого остаточного судового топлива по каждому из вариантов при выбранных мощностях установок. Полученные данные представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Затраты и чистая прибыль при максимально возможном производстве стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив на выбранных мощностях установок

Вариант	Марка по ГОСТ 32510-2013	Затраты на производство низкосернистого ОСТ	Чистая прибыль при производстве низкосернистого ОСТ
		млн. USD /год	млн. USD /год
1	RMG 180	544,6	1568,7
2	RMG 380	44,9	191,2
3	RMG 380	51,1	270,9
4	RMG 380	44,5	191,5

Продолжение таблицы 5.10

Вариант	Марка по ГОСТ 32510-2013	Затраты на производство низкосернистого ОСТ	Чистая прибыль при производстве низкосернистого ОСТ
		млн. USD /год	млн. USD /год
5	RMG 180	69,0	262,8
6	RMD 80	138,5	419,2
7	RMD 80	3,5	12,7
8	RMB 30	9,4	26,5

* расчет по курсу доллара на март 2022

В разы большую чистую прибыль при производстве низкосернистого остаточного судового топлива можно получить при варианте 1, а наименьшую – при вариантах 7 и 8, что вызвано в первую очередь различиями в максимально возможном производстве компонентов судовых топлив, а потом уже различиями в чистой прибыли при производстве ОСТ по каждому из вариантов.

5.3 Выводы к главе 5

В качестве компонентов стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив выбраны: гидроочищенная прямогонная дизельная фракция, легкий газойль каталитического крекинга, гудрон, асфальт, остаток висбрекинга, тяжелая смола пиролиза. Путем селективного компаундирования получены стабильные низкосернистые остаточные судовые топлива марок RMG 380, RMG 180, RMD 80, RMB 30.

На выбранных мощностях установок по варианту 1 (70 % г/о ДФ и 30 % гудрона) возможен наибольший максимальный объем производства стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив.

Чистая прибыль при производстве 1 тонны стабильного низкосернистого остаточного судового топлива по всем вариантам находится в пределах от 563,5 до 629,1 USD/т. Наибольшую чистую прибыль можно получить при производстве низкосернистого остаточного судового топлива марки RMG 380 по варианту 3 (51 % ЛГКК и 49 % ВО), марки RMG 380 по варианту 4 (70 % ЛГКК и 30 % асфальта) и марки RMG 380 варианту 2 (70 % ЛГКК и 30 % гудрона). Несмотря на кажущуюся высокую чистую прибыль при производстве низкосернистого ОСТ по варианту 1 в год, чистая прибыль при его производстве за тонну одна из самых низких. Таким образом, в зависимости от требуемых объемов производства следует выбирать оптимальный вариант.

При требуемом объеме производства менее 430 тыс.т/год наиболее выгодным с точки зрения получения чистой прибыли является производство стабильного низкосернистого остаточного судового топлива по варианту 3 (51 % ЛГКК и 49 % ВО). При необходимости больших объемов производства имеет смысл производство ОСТ по варианту 1.

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 H : C, 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 H : C.

3. На основании результатов криоскопии и элементного анализа установлены брутто-формулы 9 видов асфальтенов: нефти H1 и H2 – C107H148S2N и C89H113S2N; гудронов Г1 и Г2 – C108H132S2N и C128H164S3N; асфальта А1 – C99H114SN; остатков висбрекинга BO1 и BO2 – C182H190S3N2 и C211H228S4N2; тяжелых смол пиролиза ТСП1 и ТСП2 – C35H32 и C131H117. 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 литературы

1. Абрамова, Е. А. Разработка метода оценки стабильности и совместимости судовых топлив / Е. А. Абрамова, Г. В. Шувалов, О. А. Ясырова // ГЕО-Сибирь. – 2011. – № 2. – С. 206–209.
2. Авгушевич, И. В. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. / И.В. Авгушевич, Е. И. Сидорук, Т. М. Броневец. – Москва: «Реклама мастер», 2019. – 576 с.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб: Недра, 2013. – 544 с.
4. Бакатин, А. Н. Экономическое обоснование бункеровки сжиженного природного газа как дополнительного драйвера развития бункеровочной отрасли в портах Российской Федерации / А. Н. Бакатин // Экономические науки. – 2021. – № 4. – С. 11–20.
5. Герасимов, Я. И. Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е.Н. Еремин, А. В. Кисилев, В. П. Лебеде. – Москва: Химия, 1964. – 624 с.
6. Глаголева, О. Ф. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин, И. В. Пискунов, М.Р. Усманов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 5. – С. 577–585.
7. Година, Е. Д. Определение степени теплоты сгорания дизельного смесового топлива из соевого масла / Е. Д. Година // ВЕСТНИК СВФУ. – 2013. – Т. 10, № 5. – С. 25–29.
8. Громаков, А. В. Перспективы биотоплива как топлива для судовых дизелей / А.В. Громаков, А. В. Филь // Эксплуатация морского транспорта. – 2019. – № 4. – С. 53–60.
9. Данилейченко, А. А. Особенности рабочего процесса комплекса бездренажного хранения сжиженного природного газа системы питания дизеля / А. А. Данилейченко, М.А. Брянцев, Н. А. Антоненко // ВЕСТНИК: научный журнал. – 2020. – Т. 11, № 41. – С. 49–52.
10. Запылкина, В. В. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава / В. В. Запылкина, Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 5. – С. 507–515.
11. Кирносов, Д. А. Исследование вариантов решений по использованию экологического топлива в рамках политики ИМО 2020-2050 / Д. А. Кирносов, А. П. Саламатова, А. С. Мишин // Транспорт. – 2021. – № 1. – С. 165–167.
12. Патент РФ № 2407775. Способ получения котельного топлива / А. Л. Князьков, А. А. Никитин, Н. М. Лагутенко, Е. Н. Карасев, М. А. Бубнов, А. И. Фролов. – Заявл. 10.08.2010. – Оpubл. 27.12.2010. – Бюл. №36.
13. Кондрашева, Н. К. Оптимизация компонентного состава судового маловязкого топлива / Н. К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, К.Е. Станкевич, С.В. Попова, В. Насиф // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 40–49.
14. Кондрашева, Н. К. Разработка судовых топлив с улучшенными экологическими свойствами на базе вторичных процессов нефтепереработки / Н. К. Кондрашева, В. А. Рудко, **К.И. Смышляева**, В. С. Шаклеина, Р. Р. Коноплин, И. О. Деркунский, О. А. Дубовиков // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – Т.74, № 48. – С. 78–83.
15. Кондрашева, Н. К. Судовые топлива / Н. К. Кондрашева, А. Ф. Ахметов. – Уфа: «Гилем», 2001. – 143 с.
16. Ластовкина, Г. А. Справочник нефтепереработчика: Справочник / Г. А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М. Г. Рудина. – Ленинград: Химия, 1986. – 648 с.
17. Лисиенко, В. Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев. – Москва: Теплотехник, 2003. – 608 с.
18. Митусова, Т. Н. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив / Т. Н. Митусова, Н. К. Кондрашева,

М. М. Лобашова, М. А. Ершов, В. А. Рудко // Записки Горного института. – 2017. – Т.228, № 6.– С. 722–725.

19. Митусова, Т. Н. Судовые топлива. Основные эксплуатационные характеристики / Т.Н. Митусова, Е. В. Непомнящая // Мир нефтепродуктов. –2009. – № 9. – С. 58–61.

20. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесий жидкость-пар / А. Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Ленинград: Химия, 1989. – 344 с.

21. Нигметов, Р. И. Современные направления каталитической гидропереработки высокосернистых остатков атмосферной и вакуумной перегонки / Р. И. Нигметов, А.Ф. Нурахмедова, Н. В. Попадин // Вестник АГТУ. –2016. – Т. 2, № 62. – С. 30–37.

22. Пахомов, Ю. А. Топливо и топливные системы судовых дизелей / Ю. А. Пахомов, Ю.П. Коробков, Е. В. Дмитриевский, Г. Л. Васильев. – Москва: РКонсульт, 2004. – 496 с.

23. Петрова, Л. М. Влияние компонентного состава и структурных характеристик компонентов на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов / Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, Д. Н. Борисов, И. М. Зайдуллин, Т. Р. Фосс, М.Р. Якубов, И.Ш. Хуснутдинов // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 1. – С. 74–76.

24. Попадько, Н. В. Требования Международной морской организации – угрозы или возможности для нефтеперерабатывающих компаний / Н.В. Попадько, М.А. Караева // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 12. – С. 61–66.

25. Пьяе, П.А. Анализ способов снижения содержания соединений серы в выпускных газах судовых двигателей / П. А. Пьяе // Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова. – 2018. – Т.50, № 4. – С. 793–803.

26. Рудко, В.А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры: дис. канд. тех. наук: 05.17.07 : защищена 06.11.19 / Рудко Вячеслав Алексеевич. – СПб., 2019. – 149 с.

27. Сафиуллина, Д.А. Перспективы развития пиролизного производства в республике Татарстан / Д.А. Сафиуллина, И. Ш. Хуснутдинов, Н. В. Лыжина // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 21. – С. 21–24.

28. **Смышляева, К.И.** Описание стабильности углеводородных систем остаточного судового топлива с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм / К.И. Смышляева, Д.О. Кондрашев, В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – № 1. – С. 3–9.

29. **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.

30. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р.З. Сюняев. – Москва: Химия, 1990. – 226 с.

31. Фахрутдинов, М. И. Метод оценки сохраняемости флотского мазута / М.И. Фахрутдинов, С. Н. Волгин, Д. В. Нелюбов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – Т.2, № 5. – С. 30–36.

32. Фахрутдинов М. И. Анализ возможности использования известных методов для оценки коллоидной стабильности флотского мазута / М. И. Фахрутдинов, С. Н. Волгин, Д. В. Нелюбов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – № 1. – С. 3–7.

33. Хавкин, А. В. Нефтяные остаткаи — сырье гидрогенизационных процессов / А. В. Хавкин, Л. А. Гуляева, Е. А. Чернышева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 1. – С. 12–18.

34. Хайрудинов, И. Р. К вопросу расширения объемов переработки гудрона АО «ТАНЕКО» / И. Р. Хайрудинов, А. А. Тихонов, Т. С. Айнуллов, Р. Д. Ремпель, Э. Г. Теляшев, // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т.23, № 1. – С. 39–45.

35. Эрих, В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин.

– Москва: Химия, 1972. – 464 с.

36. Рост цен на судовое топливо на фоне кризиса приведет к дополнительным расходам международных операторов контейнерных перевозок – Harag Lloyd // 10.03.2022 [Электронный ресурс]. URL: <https://portnews.ru/news/326418/>.

37. Adamchak, F. LNG as marine fuel / F. Adamchak, A. Adede // IGT International Liquefied Natural Gas Conference Proceedings. – 2013. – V. 2 – С. 1000–1009.

38. Al-Aboosi, F. Y. Renewable ammonia as an alternative fuel for the shipping industry / F. Y. Al-Aboosi // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2021. – V. 31. – С. 100670.

39. Al-Enazi, A. A review of cleaner alternative fuels for maritime transportation / A. Al-Enazi, E. C. Okonkwo, Y. Bicer, T. Al-Ansari // Energy Reports. – 2021. – V. 7. – С. 1962–1985.

40. Aleshkov, M. V. Prospects for scientific research of air-mechanical foam properties for containing and eliminating liquefied natural gas spills combustion / M. V. Aleshkov // Fire and emergencies: prevention, elimination. – 2022. – № 1. – С. 12–20.

41. AlHumaidan, F. S. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study / F. S. AlHumaidan, A. R. Hauser, S. M. Lababidi, M. S. Haitham, B. Montaha // Fuel. – 2015. – V. 150. – С. 558–564.

42. AlHumaidan, F. S. NMR Characterization of Asphaltene Derived from Residual Oils and Their Thermal Decomposition / F. S. AlHumaidan, A. R. Hauser, S. M. Lababidi, M. S. Haitham, B. Montaha // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31, № 4. – С. 3812–3820.

43. AlHumaidan, F. S. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment / F. S. AlHumaidan, A. R. Hauser, S. M. Lababidi, M. S. Haitham, B. Montaha // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – V. 13, № 5. – С. 5377–5389.

44. Álvarez, E. The effect of solvent washing on asphaltenes and their characterization / E. Álvarez, F. Trejo, G. Marroquín, J. Ancheyta // Petroleum Science and Technology. – 2015. – V.33, № 3. – С. 265–271.

45. Ancheyta, J. Asphaltenes chemical transformation during hydro processing of heavy oils / J. Ancheyta, F. Trejo, M. S. Rana, CRC Press – Taylor & Francis Group, 2009. – 441 с.

46. Anchita J. HYDRO-IMP technology for heavy oil refining / J. Anchita // Journal of Mining Institute. – 2017. – V. 224. – С. 229–234.

47. Andersen, S. I. X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes / S. I. Andersen, J. O. Jensen, J. G. Speight // Energy & Fuels. – 2005. – V.19, № 6. – С. 2371–2377.

48. Badikova, A. D. Spectral methods of analysis capabilities for investigation of the composition of oil sludges / A. D. Badikova, R. U. Muhamadeev, R. N. Shiryaeva, A. G. Mustafin, A. V. Rullo, I. G. Ibragimov // SOCAR Proceedings. – 2019. – № 4. – С. 32–38.

49. Bava, Y. B. Elucidation of the Average Molecular Structure of Argentinian Asphaltenes / Y. B. Bava, M. Geronés, D. Buceta, D. de la Iglesia Rodríguez, M. A. López-Quintela, and M.F. Erben // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33, № 4. – С. 2950–2960.

50. Bouhadda, Y. Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction / Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, and M. Daaou // Fuel. – 2007. – V.86, № 12–13. – С. 1855–1864.

51. Bragg, W. L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / W. L. Bragg // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1913. – V.89, № 610. – С. 248–277.

52. Brynolf, S. Environmental assessment of marine fuels: Liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol / S. Brynolf, E. Fridell, and K. Andersson // Journal of Cleaner Production. – 2014. – V.74, №10. – С. 86–95.

53. Buchanan, K. D. Patent 0353851 US. Low sulfur marine fuel / K. D. Buchanan. – Applied: 05.06.2014. Published: 10.12.2015

54. Bugai, V. T. Estimating the stability of fuels containing residual products from oil refining / V. T. Bugai, S. N. Volgin, and A. A. Sautenko // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2009.

– V.45, № 4. – C. 294–299.

55. Chen, S. lin. Microstructure and performance of carbonization products of component from soft coal pitch / S. lin Chen, S. peng Xie, C. ling Fan, J. guang Guo, and X. ke Li // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2018. – V.22, № 3. – C. 316–321.

56. Christopher, J. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry / J. Christopher // *Fuel*. – 1996. – V. 75, № 8. – C. 999–1008.

57. Dickie, J. P. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods / J.P. Dickie, T. F. Yen // *Analytical Chemistry*. – 1967. – V.39, № 14. – C. 1847–1852.

58. Dolson J. Understanding Oil and Gas Shows and Seals in the Search for Hydrocarbons / J. Dolson, Cham: Springer International Publishing, 2016.

59. Droubi, D. F. Patent US 8987537. Fuel composition / D. F. Droubi, M. A. Branch, C. Delaney-Kinsella, D. T. Lipinsky, L. Kraus, Stephen // 2015.

60. DU, J. Structure characteristics and association behavior of coal and petroleum C7-asphaltenes / J. DU // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2020. № 6 (48). C. 674–682.

61. El-Houjeiri, H. Life Cycle Assessment of Greenhouse Gas Emissions from Marine Fuels: A Case Study of Saudi Crude Oil versus Natural Gas in Different Global Regions / H. El-Houjeiri, J. Monfort, J. Bouchard, S. Przesmitzki // *Journal of Industrial Ecology*. – 2019. – V.23, № 2. – C. 374–388.

62. Elgohary, M. M. Overview of alternative fuels with emphasis on the potential of liquefied natural gas as future marine fuel / M. M. Elgohary, I. S. Seddiek, A. M. Salem // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*. – 2015. – V.229, № 4. – C. 365–375.

63. Feret, F. R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction / F. R. Feret // *The Analyst*. – 1998. – V.123, № 4. – C. 595–600.

64. Gabdulkhakov, R. R. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review) / R. R. Gabdulkhakov, V. A. Rudko, I. N. Pyagay // *Fuel*. – 2022. – V.310. –C. 122265.

65. Gawrys, K. L. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation / P. K. Gawrys, K. L., Spiecker, P.M., Kilpatrick // *Petroleum Science and Technology*. – 2003. – № 21. – C. 461–489.

66. Gerasimova, N. N. Nitrogen-containing bases of asphaltenes in the oil of the Usinskoye oilfield / N. N. Gerasimova, T. A. Sagachenko, and R. S. Min. – 2019. – C. 20111.

67. Gibbs, J. W. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs / J. W. Gibbs // *Nature*. – 1907. – V. 75, № 1946. – C. 361–362.

68. Glagoleva, O. F. Controlling the Aggregative Stability of Feedstock Blends and Petroleum Products / O. F. Glagoleva, V. M. Kapustin, I. V. Piskunov, M. R. Usmanov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V.60, № 9. – C. 971–978.

69. Glagoleva, O. F. Improving the Efficiency of Oil Treating and Refining Processes (Review) / O. F. Glagoleva, V. M. Kapustin // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V.60, № 11. – C. 1207–1215.

70. Guzmán, R. Methods for determining asphaltene stability in crude oils / R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez // *Fuel*. – 2017. – V.188. – C. 530–543.

71. Hansson, J. The Potential Role of Ammonia as Marine Fuel—Based on Energy Systems Modeling and Multi-Criteria Decision Analysis / J. Hansson, S. Brynolf, E. Fridell, M. Lehtveer // *Sustainability*. – 2020. – V.12, № 8. – C. 3265.

72. Herdzik, J. Consequences of using LNG as a marine fuel / J. Herdzik // *Journal of KONES*. – 2013. – V.20, № 2. – C. 159–166.

73. Hosseini-Dastgerdi, Z. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review / E. Hosseini-Dastgerdi, Z. Tabatabaei-Nejad, S.A.R. Khodapanah and E. Sahrae // *Asia Pacific Journal of Chemical*

Engineering. – 2014. – № 17. – C. 743–753.

74. Iannaccone, T. Sustainability of cruise ship fuel systems: Comparison among LNG and diesel technologies / T. Iannaccone, G. Landucci, A. Tugnoli, E. Salzano, V. Cozzani // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V.260. – C. 121069.

75. Ilyina, M. G. Light gasoil of catalytic cracking: A quantitative description of the physical properties by joint use of chromatography-mass-spectrometry and molecular dynamics / M. G. Ilyina // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2020. – V.67, № 1. – C. 33–40.

76. Jiguang, L. The solubility of asphaltene in organic solvents and its relation to the molecular structure / L. Jiguang, G. Xin, S. Haiping, C. Xinheng, D. Ming, H. Huandi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – 327. – C. 114826.

77. Kass, M. D. Stability, Combustion, and Compatibility of High-Viscosity Heavy Fuel Oil Blends with a Fast Pyrolysis Bio-Oil / M. D. Kass // *Energy & Fuels*. – 2020. – V.34, № 7. – C. 8403–8413.

78. Khoroshev, V. Prospects of alternative fuels for marine power plants / V. Khoroshev, L. Popov, R. Gatin // *Transactions of the Krylov State Research Centre*. – 2019. – V.4, № 390. – C. 194–202.

79. Kim, A. R. Evaluation of liquefied natural gas bunkering port selection / A.R. Kim, D.W. Kwak, Y.J. Seo // *International Journal of Logistics Research and Applications*. – 2019. – V.3, № 24. – C. 1–14.

80. Kniaziewicz, T. Environmental characteristics of marine diesel engine fueled by butanol / T. Kniaziewicz, R. Zdraż, A. Bogdanowicz // *Renewable Energy*. – 2022. – V. 182. – C. 887–899.

81. Kondrasheva, N. K. Application of a Ternary Phase Diagram to Describe the Stability of Residual Marine Fuel // *Energy and Fuels*. 2019. № 5 (33). C. 4671–4675.

82. Kondrasheva, N. K. Effect of Delayed Coking Pressure on the Yield and Quality of Middle and Heavy Distillates Used as Components of Environmentally Friendly Marine Fuels / N. K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev, R. R. Gabdulkhakov, I. O. Derkunskiy, R. R. Konoplin // *Energy & Fuels*. – 2019. – V.33, № 1. – C. 636–644.

83. Kondrashova, N. K. Modern Hydroprocesses for Synthesis of High-Quality Low-Viscous Marine Fuels / N. K. Kondrashova, D. O. Kondrashov // *Kataliz v promyshlennosti*. – 2016. – V.16, № 5. – C. 14–23.

84. Korneev, D. S. Changes in the Composition of Residual Fractions and Structure of Asphaltene Molecules during Atmospheric-Vacuum Distillation of Heavy Oil / D. S. Korneev, G. S. Pevneva, A. K. Golovko // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2019. – № 27. – C. 439–444.

85. Korshunov, G. Justification of the use of a vegetal additive to diesel fuel as a method of protecting underground personnel of coal mines from the impact of harmful emissions of diesel-hydraulic locomotives / G. Korshunov, A. Eremeeva, and C. Drebenstedt // *Journal of Mining Institute*. – 2021. – V.247. – C. 39–47.

86. Kovalenko, E. Y. Characteristics of Products of Thermal Decomposition of Heavy Oil Asphaltenes under Supercritical Conditions / E. Y. Kovalenko, N. N. Gerasimova, T. A. Sagachenko, R. S. Min, Y. F. Patrakov // *Energy & Fuels*. – 2020. – V.34, № 8. – C. 9563–9572.

87. Kovalenko, E. Y. Transformations of oil asphaltenes in supercritical hexane / E. Y. Kovalenko, T. A. Sagachenko, R. S. Min. – 2018. – C. 20139.

88. Kuppusamy, S. Total Petroleum Hydrocarbons / S. Kuppusamy, N. R. Maddela, M. Megharaj, K. Venkateswarlu // *Cham: Springer International Publishing*. – 2020.

89. Kurnakov, N. S. Introduction to Physicochemical Analysis / N. S. Kurnakov // *Izv. Akad. Nauk SSSR*. – 1940.

90. Laux, H. Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents / H. Laux, I. Rahimian, T. Butz // *Fuel Processing Technology*. – 2000. – №67. – C. 79–89.

91. Li, H. Quantitative Molecular Composition of Heavy Petroleum Fractions: A Case Study of Fluid Catalytic Cracking Decant Oil / H. Li, Y. Zhang, C. Xu, S. Zhao, K.H. Chung, Q. Shi // *Energy*

& Fuels. – 2020. – V.34, №5. – C. 5307–5316.

92. Litvinenko, V. The Role of Hydrocarbons in the Global Energy Agenda: The Focus on Liquefied Natural Gas // Resources. – 2020. – V. 9, № 5. – C. 59.

93. Litvinenko, V. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development / V. Litvinenko, P. Tsvetkov, M. Dvoynikov, G. Buslaev // Journal of Mining Institute. – 2020. – V. 244. – C. 421.

94. Luo, P. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions / P. Luo, X. Wang, Y. Gu // Fluid Phase Equilibria. – 2010. – V. 291, № 2. – C. 103–110.

95. Mitusova, T.N. Determination and Improvement of Stability of High-Viscosity Marine Fuels / T.N. Mitusova, M.A. Titarenko, V.A. Rudko, M.A. Ershov, M.M. Lobashova, N.K. Kondrasheva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2018. – № 6. – C. 842–845.

96. Mitusova, T.N. Influence of Dispersing Additives and Blend Composition on Stability of Marine High-Viscosity Fuels / T.N. Mitusova, N.K. Kondrasheva, M.M. Lobasheva, M.A. Ershov, V.A. Rudko // Journal of Mining Institute. – 2017. – № 228. – C. 229–234.

97. Mohd Noor, C.W. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review / C.W. Mohd Noor, M.M. Noor, R. Mamat // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 94. – C. 127–142.

98. Moore, M.J. Patent 0230389 US. Multi-stage process and device for reducing environmental contaminants in heavy marine fuel oil / M.J. Moore, B.R. Klussmann, C.J. White. – Applied: 09.02.2018. Published: 16.08.2018.

99. Mullins, O.C. The Modified Yen Model / O.C. Mullins // Energy & Fuels. – 2010. – V.24, № 4. – C. 2179–2207.

100. Murgich, J. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand / J. Murgich, J.A. Abanero, O.P. Strausz // Energy & Fuels. – 1999. – V. 13, № 2 (13). – C. 278–286.

101. Nguete, R. Influence of asphaltene structural parameters on solubility / R. Nguete, A.B. Mbouopda Poupi, G.A.M. Anombogo, O.S. Alade, H. Saibi // Fuel. – 2022. – V. 311. – C.122559.

102. Nguyen, M.T. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives / M.T. Nguyen, D.L.T. Nguyen, C. Xia, T.B. Nguyen, M. Shokouhimehr, S.S. Sana // Fuel Processing Technology. – 2021. – V. 213. – C. 106681.

103. Nikooyeh, K. Interactions between Athabasca pentane asphaltenes and n-alkanes at low concentrations/ K. Nikooyeh, S.R. Bagheri, J.M. Shaw // Energy & Fuels. – 2012. – № 26. – C. 1756–1766.

104. Nuortila, C. Selected Fuel Properties of Alcohol and Rapeseed Oil Blends / C. Nuortila, R. Help, K. Sirviö, H. Suopanki, S. Heikkilä, S. Niemi // Energies. – 2020. – V. 13, № 15. – C. 3821.

105. Ok, S. NMR Spectroscopy Analysis of Asphaltenes / S. Ok, T.K. Mal // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33, № 11. – C. 10391–10414.

106. Pacheco-Sánchez, J.H. Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models / J.H. Pacheco-Sánchez, F. Álvarez-Ramírez, J.M. Martínez-Magadán // Energy & Fuels. – 2004. – V. 18, № 6. – C. 1676–1686.

107. Perčić, M. Application of fuel cells with zero-carbon fuels in short-sea shipping / M. Perčić, N. Vladimir, I. Jovanović, M. Koričan // Applied Energy. – 2022. – V. 309. – C. 118463.

108. Povarov, V.G. Quantitative Determination of Trace Heavy Metals and Selected Rock-Forming Elements in Porous Carbon Materials by the X-ray Fluorescence Method / V.G. Povarov, T.N. Kopylova, M.A. Sinyakova, V.A. Rudko // ACS Omega. – 2021. – V. 6, № 38. – C. 24595–24601.

109. Povarov, V.G. Application of the UNIFAC Model for the Low-Sulfur Residue Marine Fuel Asphaltene Solubility Calculation / V.G. Povarov, I. Efimov, **K.I. Smyshlyaeva**, V.A. Rudko // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – V. 10, № 8. – C. 1017.

110. Rezaee, S. A new experimental method for a fast and reliable quantification of saturates,

aromatics, resins, and asphaltenes in crude oils / S. Rezaee, M. Tavakkoli, R. Doherty, F.M.Vargas // *Petroleum Science and Technology*. – 2020. – V. 38, № 21. – C. 955–961.

111. Rodriguez, S. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 3, visbroken oils / S. Rodriguez, E.N. Baydak, F.F. Schoeggel, S.D. Taylor, G. Hay, H.W. Yarranton // *Fuel*. – 2019. – V. 257. – C. 116079.

112. Rogel, E. Effect of precipitation time and solvent power on asphaltene characteristics / E. Rogel, M. Moir // *Fuel*. – 2017. – V. 208. – C. 271–280.

113. Rubin-Pitel, S.B. Patent 0183575 US. Fuel Components From Hydroprocessed Deasphalted Oils / S.B. Rubin-Pitel, C.H. Kar, K.S. Fruchey // *Applied*: 27.12.2016. Published: 29.06.2017.

114. Sabbah, H. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes // *Energy & Fuels*. – 2011. – V. 25, № 4. – C. 1597–1604.

115. Saitova, A. Evaluation and comparison of thermodynamic and kinetic parameters for oxidation and pyrolysis of Yarega heavy crude oil asphaltenes / A. Saitova, S. Strokin, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2021. – V. 297. – C. 120703.

116. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg / P. Scherrer. – 1912. – C. 387–409.

117. Schönborn, A. Aqueous solution of ammonia as marine fuel // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*. / A. Schönborn. – 2021. – V. 235, № 1. – C. 142–151.

118. Shirokoff, J.W. Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction / J.W. Shirokoff, M.N. Siddiqui, M.F. Ali // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11, № 3. – C. 561–565.

119. Siddiqui, M.N. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions / M.N. Siddiqui, M.F. Ali, J. Shirokoff // *Fuel*. – 2002. – V. 81, № 1. – C. 51–58.

120. Singh, I.D. Storage stability of visbroken residual fuel oils: Compositional studies / I.D. Singh, M.P. Kapoor, V. Ramaswamy // *Fuel*. – 1991. – V. 70, № 2. – C. 195–199.

121. **Smyshlyaeva, K.I.** Influence of Asphaltenes on the Low-Sulphur Residual Marine Fuels' Stability / **K.I. Smyshlyaeva**, V.A. Rudko, V.G. Povarov, A.A. Shaidulina, I. Efimov, R.R. Gabdulkhakov, I.N. Pygay, J.G. Speight // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2021. – V. 9, № 11. – C. 1235.

122. **Smyshlyaeva, K.I.** Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability / **K.I. Smyshlyaeva**, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov // *Fuel*. – 2022. – V. 328. – C. 125291.

123. **Smyshlyaeva, K.I.** Description of the stability of residual marine fuel using ternary phase diagrams and SARA analysis / **K.I. Smyshlyaeva**, N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko // *E3S Web of Conferences*. – 2021. – V. 266. – C. 02006.

124. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum* / J.G. Speight, CRC Press, 2006.

125. Speight, J.G. *Heavy Oil Recovery and Upgrading* / J.G. Speight, CRC Press – Taylor & Francis Group. – 2019. – 821 c.

126. Speight, J.G. *Refinery Feedstocks* / J.G. Speight, CRC Press – Taylor & Francis Group. – 2021. – 356 c.

127. Srivastava, S.P. *Fuels and fueladditives* / J. Srivastava, S.P. Hancsok, J. Wiley-е изд., New Jersey. – 2014. – 364 c.

128. Stankiewicz, A.B. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations / A.B. Stankiewicz, M.D. Flannery, N.Q. Fuex, G. Broze, J.L. Couch, S.T. Dubey, S. Iyer // *Third International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production*. – 2002.

129. Stratiev, D. Investigation on Visbreaking-Residue and Finished Fuel Oil Product Closed Cup Flash Point / D. Stratiev // *Petroleum & Coal*. – 2009. – V. 51, № 4. – C. 277–281.

130. Stratiev, D. Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion / D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, R. Nikolova, M. Mitkova, K. Stanulov // *Fuel*. – 2014. – V. 123. – C. 133–142.
131. Stratiev, D. Impact of oil compatibility on quality of produced fuel oil during start-up operations of the new residue ebullated bed H-Oil hydrocracking unit in the LUKOIL Neftohim Burgas refinery / D. Stratiev, I. Shishkova, A. Nedelchev, E. Nikolaychuk, I. Sharafutdinov, R. Nikolova // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 143. – C. 213–218.
132. Stratiev, D. Colloidal stability and hot filtration test of residual fuel oils based on visbreaking and ebullated bed residue H-Oil hydrocracking / D. Stratiev, I. Shishkova, N. Ivanova, A. Veli, R. Nikolova, M. Mitkova // *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*. – 2019. – V. 20, № 2. – C. 169–188.
133. Stratiev, D. Challenges in characterization of residual oils. A review / D. Stratiev, I. Shishkova, I. Tankov, A. Pavlova // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 178. – C. 227–250.
134. Sultanbekov, R. Research of the Influence of Marine Residual Fuel Composition on Sedimentation Due to Incompatibility / R. Sultanbekov, S. Islamov, D. Mardashov, I. Beloglazov, T. Hemmingsen // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2021. – V. 9, № 10. – C. 1067.
135. Sultanbekov, R. Exploring of the Incompatibility of Marine Residual Fuel: A Case Study Using Machine Learning Methods / R. Sultanbekov, I. Beloglazov, S. Islamov, M. Ong // *Energies*. – 2021. – V. 14, № 24. – C. 8422.
136. Sultanbekov, R. The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage / R. Sultanbekov, M. Nazarova // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 121. – C. 01015.
137. Sultanbekov, R. Studies of mixing high viscosity petroleum and pyrolysis resin to improve quality indicators под ред. V. Litvinenko, / R. Sultanbekov, M. Nazarova // *CRC Press*. – 2019. – C. 97–102.
138. Sultanbekov, R.R. Determination of compatibility and stability of residual fuels before mixing in tanks / R.R. Sultanbekov, I.A. Shammazov, A.M. Schipachev // *Petroleum Engineering*. – 2021. – V. 19, № 3. – C. 128.
139. Thomson, H. Natural gas as a marine fuel / H. Thomson, J.J. Corbett, J.J. Winebrake // *Energy Policy*. – 2015. – V. 87. – C. 153–167.
140. Trejo, F. Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD / F. Trejo, J. Ancheyta, T.J. Morgan, A.A. Herod, R. Kandiyoti // *Energy & Fuels*. – 2007. – V.21, № 4. – C. 2121–2128.
141. Vatti, A.K. Asphaltene Aggregation in Aqueous Solution Using Different Water Models: A Classical Molecular Dynamics Study / A.K. Vatti, A. Caratsch, S. Sarkar, L.K. Kundarapu, S. Gadag, U.Y. Nayak // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5, № 27. – C. 16530–16536.
142. Vedachalam, S. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options / S. Vedachalam, N. Baquerizo, A.K. Dalai // *Fuel*. – 2022. – V. 310. – C. 122243.
143. Vermeire, M. B. Everything you need to know about marine fuels. Published by Chevron Global Marine Products. – M.B. Vermeire // 10.03.2022 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chevronmarineproducts.com>.
144. Vráblík, A. Rapid Models for Predicting the Low-Temperature Behavior of Diesel / A. Vráblík, R. Velvarská, K. Štěpánek, M. Pšenička, J.M. Hidalgo, R. Černý // *Chemical Engineering & Technology*. – 2019. – V. 42, № 4. – C. 735–743.
145. Vráblík, A. Microscopy as a Reliable Tool for the Evaluation of Marine Fuels Stability / A. Vráblík, K. Jaklová, N. Bringlerová, D. Schlehöfer, R. Černý // *Paliva*. – 2020. – C. 60–65.
146. Vráblík, A. Comparative Study of Light Cycle Oil and Naphthalene as an Adequate Additive to Improve the Stability of Marine Fuels / A. Vráblík, D. Schlehöfer, J.K. Dlasková, J.M. Hidalgo Herrador, R. Černý // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7, № 2. – C. 2127–2136.

147. Wang, L. T. Visbreaking of heavy oil with high metal and asphaltene content / L.T. Wang, Y.Y. Hu, L.H. Wang, Y.K. Zhu, H.J. Zhang, Z.B. Huang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – V. 159. – C. 105336.
148. Warren, B.E. X-ray diffraction in random layer lattices / B.E. Warren // *Physical Review*. – 1941. – V. 59, № 9. – C. 693–698.
149. Weiss, W. Patent 11421166 US. Process for the production of fuels of heavy fuel type from a heavy hydrocarbon-containing feedstock using a separation between the hydrotreatment stage and the hydrocracking stage / W. Weiss. – Applied: 04.11.2014. Published: 05.05.2016.
150. Witt, M. Characterization of Asphaltenes Precipitated at Different Solvent Power Conditions Using Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) and Laser Desorption Ionization (LDI) Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) / M. Witt, M. Godejohann, S. Oltmanns, M. Moir, E. Rogel // *Energy & Fuels*. – 2018. – V. 32, № 3. – C. 2653–2660.
151. Wohaib, M. Patent 11421166 US. Environment-friendly marine fuel / M. Wohaib, T.F. Pruitt. – Applied: 18.10.2016. Published: 26.04.2018.
152. Wojcieszuk, M. Effect of Alternative Fuels on Marine Engine Performance / M. Wojcieszuk, Y. Kroyan, M. Larimi, O. Kaario, K. Zenger // *SAE Technical Paper*. – 2019. – C. 1–9.
153. Wulff, G. Über die Kristallröntgenogramme / G. Wulff // *Physikalische Zeitschrift*. – 1913. – V. 14. – C. 217–220.
154. Xing, H. Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives / H. Xing, C. Stuart, S. Spence, H. Chen // *Sustainability*. – 2021. – V. 13, № 3. – C. 1213.
155. Yan, Y. Storage Stability of Products from Visbreaking of Oilsands Bitumen/ Y. Yan, G.H. Prado, A. Klerk // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34, № 8. – C. 9585–9598.
156. Yang, X. Alternative Fuels in Ship Power Plants / X. Yang, Z. Yang, H. Wen, V. Gorbov, V. Mitienkova // Singapore: Springer Singapore. – 2021.
157. Yen, T.F. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction/ T.F. Yen, J.G. Erdman, S.S. Pollack // *Analytical Chemistry*. – 1961. – V. 33, № 11. – C. 1587–1594.
158. Yoo, B.Y. Economic assessment of liquefied natural gas (LNG) as a marine fuel for CO₂ carriers compared to marine gas oil (MGO) / B.Y. Yoo // *Energy*. – 2017. – V. 121. – C. 772–780.
159. Zagashvili, Y. Small-Scaled Production of Blue Hydrogen with Reduced Carbon Footprint / Y. Zagashvili, A. Kuzmin, G. Buslaev, V. Morenov // *Energies*. – 2021. – V. 14, № 16. – C. 5194.
160. Zhang, Y. Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis / Y. Zhang, M. Siskin, M.R. Gray, C.C. Walters, R.P. Rodgers // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34, № 8. – C. 9094–9107.
161. Zhao, S. Comparative evaluation on the thermal behaviors and kinetics of combustion of heavy crude oil and its SARA fractions / S. Zhao, W. Pu, B. Sun, F. Gu, L. Wang // *Fuel*. – 2019. – V. 239. – C. 117–125.
162. Zhou, D. Investigating the Compatibility of Various Components in Marine Low-Sulfur Fuel Oil by Molecular Dynamics Simulations / D. Zhou, H. Wei, S. Xue, Y. Qiu, S. Wu, H. Yu // *Journal of Chemistry*. – 2021. – C. 1–10.
163. Zincir, B. Investigation of environmental, operational and economic performance of methanol partially premixed combustion at slow speed operation of a marine engine / B. Zincir, C. Deniz, M. Tunér // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – V. 235. – C. 1006–1019.
164. Zojaji, I. Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy / I. Zojaji, A. Esfandiarian, J. Taheri-Shakib // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 289. – C. 102314.
165. Zuo, P. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications / P. Zuo, S. Qu, W. Shen // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 34. – C. 186–207.
166. Pytherm. Calculation programm // 15.09.2021 [Электронный ресурс]. URL: <https://github.com/PsiXYZ/pytherm>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ЗАЯВКА НА ПАТЕНТ

Форма № 94 ИЗ,ПМ,ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение



«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

18.03.2022	W22014642	2022107125
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

<p>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ <small>(дата регистрации)</small> <small>оригинала документа или копии</small></p>	<p>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</p>	<p>ВХОДЯЩИЙ №</p>
<p>(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на японскому фазе</p>		
<p><input type="checkbox"/> (86) <small>регистрация заявки интеллектуальной собственности в области интеллектуальной собственности</small></p> <p><input type="checkbox"/> (87) <small>патент и заявки интеллектуальной собственности интеллектуальной собственности</small></p> <p><input type="checkbox"/> (96) <small>патент европейской заявки и заявки от заявки</small></p> <p><input type="checkbox"/> (97) <small>патент в области публикации европейской заявки</small></p>	<p>АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>(полный адрес, включая в том числе или исключительные адреса)</small> 190106, Санкт-Петербург, 21 линия, 8.0., д. 2, Патентно-лицензионный отдел (190106, Saint-Peterburg, 21 linija, V.O., d. 2)</p> <p>Телефон: 3288484 Факс: Адрес электронной почты: patent@fips.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>(зачисляется при подаче заявки на секретное изобретение)</small></p>	
<p>ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение</p>	<p>в Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация</p>	
<p>(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ СТАБИЛЬНОЕ НИЗКОСЕРИСТНОЕ ОСТАТОЧНОЕ СУДОВОЕ ТОПЛИВО</p>		
<p>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (физическое или юридическое (последнее – при наличии физического лица для взаимодействия юридического лица (составляя уведомление) (индивидуальное, юридическое или место нахождения, включая страну и почтовый ящик)) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский горный университет (<i>Federalnoe gosudarstvennoe budzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovanija Sankt-Peterburgskij gornyj universitet</i>) 190106, Россия, г. Санкт-Петербург, 8.0., 21 линия, д. 2 (190106, Rossiya, g. Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, d. 2)</p>	<p>ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ</p> <p>ОГРН 1 02 78 00 50759 1</p> <p>КПП</p> <p>ИНН</p> <p>СНИЛС</p> <p>ДОКУМЕНТ (серия, номер)</p> <p>КОД СТРАНЫ (если он используется) RU</p>	
<p><input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является:</p> <p><input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование)</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input checked="" type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту заказчик работ (указать наименование)</p> <p>Министерство науки и высшего образования РФ Контракт от 03.03.2020 № 075-03-2020-127/1</p>		
<p>(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ (указывается фамилия, имя, отчество физического лица – при наличии лица, юридического или индивидуального (последнее – при наличии физического лица) лица, выполняющего функции представителя для заявителя при подаче заявки на его заявки в федеральной службе по интеллектуальной собственности или являющегося исполнителем или заказчиком)</p>		
<p><input type="checkbox"/> патентный поверенный <input checked="" type="checkbox"/> представлять по доверенности <input type="checkbox"/> представлять по закону</p>		

Общее количество документов в листах	30	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система
Количество платежных документов	1	

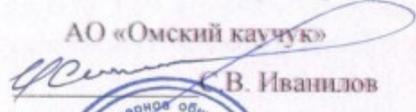
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
АКТ О ВНЕДРЕНИИ (ИСПОЛЬЗОВАНИИ) РЕЗУЛЬТАТОВ КАНДИДАТСКОЙ
ДИССЕРТАЦИИ

Утверждаю

Генеральный директор

АО «Омский каучук»

 С.В. Иванюлов

«_____» _____ 2022 г.



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации -
Смышляевой Ксении Игоревны
по научной специальности (1.4.4, Физическая химия)

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: С.В. Сергеев, главный инженер АО «Омский каучук»;

Члены комиссии: В.А. Лозанов, главный технолог АО «Омский каучук»;

А.А. Душин, к.т.н., заместитель директора производственно-технического департамента АО «ГК «Титан».

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Особенности фазообразования в растворах многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов различного генезиса»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в инновационной деятельности АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан») при разработке темы **«Разработка отечественных депрессорно-диспергирующих присадок для производства зимних и арктических дизельных и судовых топлив»** в виде:

- экспериментальных данных по исследованию фазообразования в составах многокомпонентных углеводородных смесей в процессе получения дизельных и судовых топлив;
- рекомендаций по синтезу функциональных веществ, в том числе с участием асфальтенов в качестве модификаторов низкотемпературных свойств дизельных и судовых топлив.

Использование указанных результатов позволит, ориентируясь на полученные результаты экспериментальных исследований, выпускать новые виды функциональных присадок к дизельным и судовым топливам.

Результаты использовались при выполнении НИР:
Договор о выполнении НИР № 21039хд от 05.04.2021 «Научное сопровожде-
ние комплекса перспективных работ по переработке углеводородных и тех-
ногенных ресурсов АО «ГК «ТИТАН».

Председатель комиссии

Главный инженер АО «Омский каучук» _____ С.В. Сергеев

Члены комиссии:

Главный технолог АО «Омский каучук» _____ В.А. Лозанов

Заместитель директора
производственно-технического
департамента АО «ГК «Титан», к.т.н. _____ А.А. Душин