

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ И ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ОСТАТОЧНОГО СУДОВОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. Mingrui Liu<sup>1,\*</sup>, Zunzhao Li<sup>1</sup>, Haibo Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Liaoning Provincial Key Laboratory of Marine Fuel Oil Preparation Technology,  
Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co. Ltd., Dalian, Liaoning, 116045 China

<sup>2</sup> Liaoning Branch, Fuel Oil Sales Co., LTD, SINOPEC, Dalian, Liaoning, 116602 China

\*E-mail: liumingrui.fshy@sinopec.com

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.

После доработки 23 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 ноября 2023 г.

Получены и использованы в производстве остаточного судового топлива три типа продуктов каменноугольной смолы: легкая каменноугольная смола I, легкая каменноугольная смола II и гидрогенизированная каменноугольная смола. Для минимизации затрат применен метод линейной оптимизации. Свойства полученных продуктов соответствовали требуемым критериям. Кроме того, для определения стабильности топлива был использован новый аналитический метод градиентных свойств. Анализ углеводородного состава и механизма взаимодействия смолы с асфальтеном показал, что основными компонентами каменноугольной смолы, влияющими на стабильность мазута, являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и смола. Конденсация ПАУ и смолы в асфальтены и усложнение структуры асфальтенов приводит к отложению нефтепродуктов при нагревании. Гидрогенизация позволяет эффективно снижать содержание ПАУ и объем образования массивных асфальтенов, предотвращая флокуляцию и отложение топлива при старении в топливных цистернах.

**Ключевые слова:** каменноугольная смола, судовое топливо, стабильность, асфальтен, отложение

**DOI:** 10.31857/S0028242123050131, **EDN:** RZGEPY

### Сокращения

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды;

LHSV – часовая объемная скорость жидкости.

По мере бурного развития мировой морской торговли возрастает потребление судового топлива. Однако объемы производства нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) малосернистого топлива для морских судов не соответствует потребностям рынка. Поэтому была разработана технология смешивания, которая в перспективе удовлетворяла бы потребность рынка судового топлива за счет превращения части промышленного отработанного масла в судовую мазут [1]. Наиболее распространенным и дешевым способом получения остаточного судового топлива с содержанием серы до 0.50 мас. % на НПЗ и бункеровочных станциях

является селективное смешение остаточного и дистиллятного компонентов топлива [2–4]. Благодаря передовой технологии очистки различные виды доступного сырья могут быть смешаны для производства тяжелого судового топлива, а это обеспечивает значительный потенциал роста технологии смешивания. Было проведено большое количество экспериментов и испытаний по поиску наиболее дешевого состава смеси [5–7]. До сих пор поиск более подходящего и недорогого сырья остается основным для снижения производственных затрат. Существует много типов недорогих компонентов, не содержащих углеводородную основу; однако главной проблемой смесового остаточного судового топлива остается предотвращение образования отложений при его хранении, транспортировке и использовании [8–10].

Фактически на рынке судового топлива в качестве сырья применяются разновидности индустриального масла [11]. Тем не менее, каменноугольная смола, являющаяся низкокачественным углеводородным сырьем, не может быть непосредственно использована в смешанном остаточном судовом топливе. Она представляет собой сложную смесь углеводородов, получаемую пиролизом, карбонизацией и газификацией угля [12], и может быть разделена на несколько фракций в зависимости от температуры их сухой перегонки. Эти фракции подвергают дистилляции или гидрогенизации с получением продуктов каменноугольной смолы, содержащих большое количество асфальтенов, являющихся наиболее сложными полидисперсными объектами исследований в аналитической химии [13]. Как указано в работе Sun с сотр. [14], нерастворимые асфальтены каменноугольной смолы состоят в основном из ароматических, фенольных и гетероатомных соединений. Микроскопическое изучение структуры асфальтенов, полученных из более чем 100 сортов угля и нефти, выявило большое разнообразие их молекулярной морфологии, относящейся к пери- и ката-конденсированным полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) [15]. К настоящему времени был предложен новый технический метод производства остаточного судового мазута путем смешивания каменноугольной смолы или ее компонентов для повышения выхода судового топлива и снижения производственных затрат.

В данном исследовании разработаны и использованы в качестве нового сырья в остаточном судовом топливе RMG 180 несколько продуктов из каменноугольной смолы. Была изучена стабильность остаточного судового топлива и рассмотрен механизм стабильности путем анализа химических свойств этих продуктов. Цель исследования – определить влияние асфальтенов на седиментационную устойчивость малосернистого остаточного судового топлива. Кроме того, представлен новый метод обеспечения этой устойчивости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходное сырье и методы.** Каменноугольная смола, легкая нефтяная фракция и нефтяной остаток получены на нефтеперерабатывающем заводе Panjin (провинция Ляонин, Китай). Легкую камен-

ноугольную смолу I получали фракционированием при средних температурах, отстаиванием, промывкой и последующим сбором плавающей на поверхности воды легкой нефтяной фракции. Легкая каменноугольная смола II была получена экстракцией и фракционированием среднетемпературной смолы I. Гидрогенизованную каменноугольную смолу получали гидрокрекингом остатков в кипящем слое. Процесс гидрогенизации осуществлялся последовательно в двух реакторах, разработанных Фушуньским Научно-исследовательским институтом нефтехимии Sinopec. Диапазон температур в первом реакторе составлял 300–320°C, а во втором реакторе – 360–390°C. Давление в реакторе составляло 15 МПа, объемное соотношение водород/нефть – 600, а часовая объемная скорость жидкости (LHSV) – 0.3–0.5 ч<sup>-1</sup>.

Свойства и интервал перегонки исходного сырья представлены в табл. 1. Все свойства сырья и образцов смесей были проверены с использованием методов, описанных в стандарте ISO 8217:2015 «Нефтепродукты – Топливо (класс F) – Технические характеристики судового топлива». Анализ плотности проводился на плотномере DMA4599M производства Anton Paar, Австрия. Анализ кинематической вязкости проводился с помощью ручных приборов для измерения вязкости T11137-2, предоставленных компанией Dalian Far East Prosperity Co., Ltd., Китай. Анализ температуры вспышки и застывания проводился с помощью автоматических тестеров температуры вспышки Optiflash 412 и облачности и застывания HCP852 производства Herzog, Германия соответственно. Элементный состав углерода, водорода, серы и азота был проанализирован при помощи анализатора Vario EL 309 производства компании Element, Германия. Углеродный остаток был исследован методом микроуглеродного остатка (микрометод) и золы на оборудовании NMC 445 Normalab, Германия. Кислотность измеряли с помощью прибора 905 Titrando Metrohm, Швейцария. Теплотворная способность определялась с помощью калориметров C5001 ИКА, Германия. Микрофотографии получены при 10-кратном увеличении на микроскопе Axioskop 2 plus с оптикой ICS. Состав углеводородов в соответствии со стандартом NB/SH/T 0509-2010 анализировали с помощью тонкослойного хроматографического анализатора SF-16 A Shanfen

Таблица 1. Свойства сырья

Свойство	Легкая каменноугольная смола I	Легкая нефтяная фракция	Легкая каменноугольная смола II	Нефтяной остаток	Каменноугольная смола	Гидрогенизированная каменноугольная смола
Плотность (при 20°C), г/см <sup>3</sup>	0.9397	0.8974	1.0233	1.0323	1.0653	0.8920
Кинематическая вязкость (при 50°C), мм <sup>2</sup> /с	22.57	9.28	24.88	51340	32.60	3.40
Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	140	136	70	222	141	150
Зола, мас. %	0.079	0.007	0.009	0.123	0.150	0.010
Вода, мас. %	1.1	<0.03	1.2	<0.03	2.6	0.06
Углерод, мас. %	84.66	84.61	83.08	86.15	82.22	86.81
Водород, мас. %	10.55	11.84	8.68	10.59	8.53	11.89
Азот, мас. %	0.34	1.20	0.63	0.73	0.85	0.0478
Сера, мас. %	0.13	0.49	0.17	0.49	0.23	0.011
Остаточный углерод, мас. %	1.73	1.72	2.51	16.30	6.31	0.07
Кислотное число, мг КОН/г	0.03	0.76	0.15	0.92	0.29	0.04
Температура застывания, °C	27	30	24	45	27	12
Теплотворная способность, ккал/кг	10056	10480	9376	10182	9051	10250
Дистилляция (ASTM-D7169), °C						
ИВР (начальная температура кипения)	161.2	164.2	142.6	397.0	170.0	51.0
Температура (извлекаемая масса 10%), °C	242	254.6	209.0	495.2	227.2	126.0
Температура (извлекаемая масса 50%), °C	361.6	381.8	348.8	611.4	367.2	296.2
Температура (извлекаемая масса 90%), °C	492.8	545.8	620*	>750	731.4	>540

\* Температура, при которой извлекаемая масса составляет 89.5%.

Analytical Instruments (Zibo) Co., Ltd., Китай. Имитированная дистилляция была исследована с помощью анализатора сырой нефти AC Analytical Controls, Нидерланды.

Предварительно обработанную каменноугольную смолу получали обезвоживанием, фильтрованием и диспергированием высокоскоростным смесителем. Обезвоживание проводили при помощи перегонки при атмосферном давлении. Образец нефти массой 3 кг помещали в герметичный сосуд из нержавеющей стали и нагревали его до 120°C при регулируемом флегмовом числе 1 : 5. Обезвоживание завершалось при повышении температуры до 150°C, после чего в образец добавляли отделенную легкую нефтяную фракцию. Фильтрацию проводили с использованием сетчатого фильтра 200–800 меш при температуре 150°C и давлении возду-

ха 0.1–0.4 МПа. Каменноугольная смола полностью измельчалась и диспергировалась в небольшой высокоскоростной режущей машине DE400-1-4, Nantong Clare Mixing Equipment Co., Ltd., Китай.

#### Приготовление судового мазута RMG 180.

Перед экспериментами по смешиванию остаточную нефть предварительно нагревали до 80°C не менее 30 мин; остальное сырье предварительно нагревали до 60°C в течение 30 мин. Каждый образец сырья перед использованием хорошо встряхивали. Сырье в определенном процентном соотношении загружали в химический стакан объемом 500 мл и непрерывно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин при температуре 60°C.

Для максимального снижения затрат образцы смесей остаточного судового топлива RMG 180

**Таблица 2.** Состав образцов смесей тяжелого судового мазута RMG 180

Исходное сырье	Соотношение, %				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Легкая каменноугольная смола I	25	–	26	15	15
Легкая нефтяная фракция	17	35	–	28	28
Легкая каменноугольная смола II	25	25	25	–	–
Нефтяной остаток	33	40	34	35	35
Каменноугольная смола	–	–	–	22	22*
Гидрогенизированная каменноугольная смола	–	–	15	–	–

\* Предварительно обработанная каменноугольная смола.

были точно рассчитаны так, чтобы все их свойства соответствовали стандарту ISO 8217:2015. Для расчета оптимального результата можно использовать функцию многофакторной оптимизации при низкой стоимости. Минимальное значение функции стоимости принимается как

$$Y = \min \left( \sum_{i=1}^n P_i x_i \right),$$

где  $Y$  – стоимость судового топлива;  $P_i$  – рыночная цена  $i$ -го сырья;  $x_i$  – процентное содержание  $i$ -го сырья.

Смешанная вязкость судового топлива может быть представлена моделью двойного логарифмического модуля:

$$\begin{cases} v_{i,50} = 19.20 + 33.5 \lg \lg(\mu_{i,50} + 0.85) \\ v_m = \sum_{i=1}^n x_i v_{i,50} \\ \mu_m = 10^{\frac{10 v_m - 19.20}{33} \times 5} - 0.85 \end{cases},$$

где  $v_{i,50}$  – коэффициент вязкости, соответствующий каждому сорту нефти;  $\mu_{i,50}$  – вязкость каждого сорта нефти при 50°C;  $\mu_m$  и  $v_m$  – вязкость и коэффициент вязкости судового топлива соответственно.

Согласно исследованию Чернышевой [16], суммирование двойных логарифмов вязкости компонентов приближенно допустимо. Для упрощения последующего расчета использовали двойную

логарифмическую модель для преобразования нелинейной зависимости вязкости в линейную зависимость. Затем оптимизировали целевую функцию линейным программированием.

Предельными условиями для решения целевой функции являются следующие:

$$\begin{cases} 120 \leq \mu_m \leq 180 \\ \rho_m = \sum_{i=1}^n \rho_i x_i \leq 987 \\ S_m = \sum_{i=1}^n S_i x_i \leq 0.48 \\ CR_m = \sum_{i=1}^n CR_i x_i \leq 18 \\ W_m = \sum_{i=1}^n W_i x_i \leq 0.5 \\ AV_m = \sum_{i=1}^n AV_i x_i \leq 2.5 \\ Ts_m = \sum_{i=1}^n Ts_i x_i \leq 0.1 \end{cases},$$

где  $\rho_m, S_m, CR_m, W_m, AV_m$  и  $Ts_m$  представляют собой плотность, содержание серы, количество остаточного углерода, содержание воды, кислотное число и общее количество осадка смешанного топлива, соответственно, тогда как  $\rho_i, S_i, CR_i, W_i, AV_i$  и  $Ts_i$  являются теми же свойствами  $i$ -го сырья соответственно.

Состав образцов смесей остаточного судового топлива RMG 180, полученного с использованием вышеуказанного сырья, представлен в табл. 2.

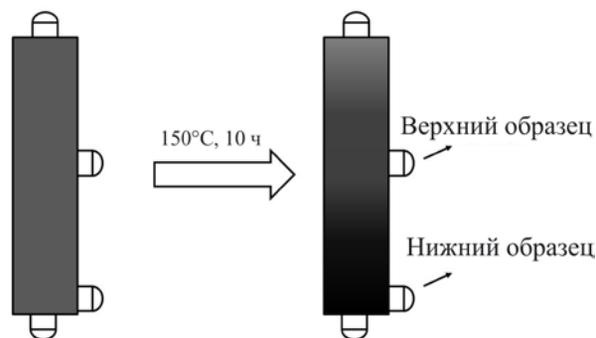


Рис. 1. Пробирка, используемая для метода определения градиентной вязкости.

**Оценка стабильности.** Метод градиентных свойств представляет собой новый подход к оценке свойств остаточного судового топлива, особенно плотности, путем моделирования реальной среды хранения в судовой топливной цистерне. Существующий стандарт ISO 8217:2015 не предоставляет четкого метода оценки стабильности. В предыдущей работе [17] при помощи этого метода исследована корреляция изменения градиентных свойств между сортами топлива быстрого старения и сортами топлива длительного старения с помощью большого количества корреляционных данных по составным маслам и смешанным продуктам. Доказано, что изменения градиентных свойств остаточного судового топлива, хранившегося в цистерне в течение 45 суток при температуре 70°C, в целом согласуются с таковыми после быстрого старения в пробирке градиентного старения, выдержанной при температуре 150°C в течение 10 ч. Таким образом, в данном исследовании метод градиентных свойств был принят для долгосрочного прогнозирования стабильности судового мазута. Образец помещали в специальную пробирку (рис. 1) и оставляли при температуре 150°C на 10 ч. Затем образец разделяли на две части и отбирали отдельно верхнюю и нижнюю части. Для каждой части образца определяли вязкость, плотность, общий осадок и кислотное число.

Кроме того, оценивали чистоту и совместимость остаточного топлива посредством испытания ме-

тодом пятна в соответствии со стандартом ASTM D 4740-19. Оборудование для точечных испытаний было изготовлено самостоятельно в соответствии с этим стандартом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ свойств топлива.** Согласно табл. 1, фракция легкой каменноугольной смолы I характеризовалась низкой плотностью и высокой влажностью. Легкая каменноугольная смола II продемонстрировала высокую плотность, высокое содержание воды и низкую теплотворную способность, что может неблагоприятно влиять на характеристики сгорания. Нефтяной остаток используют для увеличения вязкости продукта, но его высокая плотность требует определенного внимания. Каменноугольная смола характеризуется высокой плотностью, но низкой теплотворной способностью. Большой интервал перегонки каменноугольной смолы показал, что ее состав был относительно сложным.

Все взятые по отдельности компоненты с вышеперечисленными показателями не подходили для производства судового топлива. Однако после гидрирования гидрогенизированная каменноугольная смола продемонстрировала низкую плотность и высокую теплотворную способность, а значит стала пригодной для производства топлива. Приведенный выше анализ показывает, что некоторые неподходящие свойства, такие как плотность и содержание воды, должны быть оптимизированы путем смешивания.

Другие свойства топлива, представленные в табл. 1, такие как дистилляция и содержание углерода, могут дополнительно указывать на его пригодность для смешивания. Углеводородный состав топлива оказывает большое влияние на седиментационную устойчивость компаундированного малосернистого остаточного судового топлива [18]. Он отражает структурные особенности асфальтенов, способных образовывать осадок при изменении углеводородного состава топлива. Некоторые исследователи предлагали прогнозировать неустойчивость сортов остаточного судового топлива по их групповому углеводородному составу [19, 20].

Смола является составной частью нефти, а общепринятых аналитических методов и опреде-

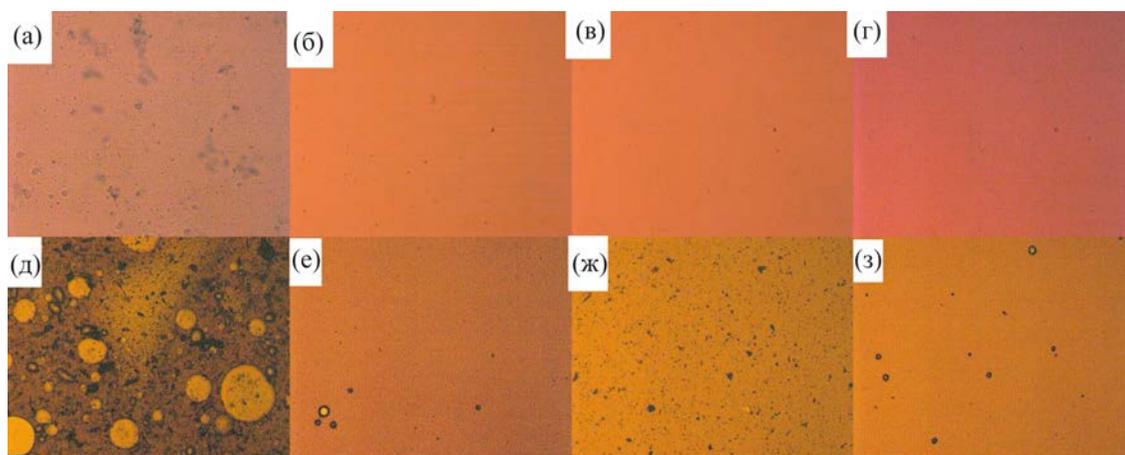
**Таблица 3.** Состав углеводородного сырья, мас. %

Группа	Легкая каменноугольная смола I	Легкая нефтяная фракция	Легкая каменноугольная смола II	Каменноугольная смола	Гидрогенизированная каменноугольная смола
Парафины	27.4	29.5	7.2	6.4	29.6
Циклоалканы	14.5	15.1	8.4	3.6	19.7
Всего ароматических углеводородов	33.4	27.1	33.6	38.2	50.7
Смола	24.7	28.3	50.8	51.8	0.0

лений для нее в глобальном масштабе не существует. Структура смолы очень сложна, поскольку она образована конденсированными структурами, состоящими из множества ароматических колец с короткими боковыми цепями, циклоалканов и гетероциклических колец, содержащих атомы серы, азота и кислорода. Они связаны с короткими алкильными фрагментами (такими как  $-CH_2-CH_2-$  и др.). В дистиллятном масле смола в основном является бициклической, а в вакуумном остатке – высокоплавкой. Смола, содержащаяся в нефти, может легко образовывать углеродистый шлак при сгорании, а это вызывает износ и засорение машин. При нагревании или окислении при нормальной температуре смола может превращаться в асфальтены и даже образовывать нефтяной кокс, нерастворимый в нефти при высоких температурах. Кроме того, смола содержит атомы кислорода, поэтому ей свойственна сильная полярность. Смешивание смолы с другими слабополярными веществами приводит к расслаиванию из-за полярной несовместимости [21, 22]. Следовательно, контроль содержания смолы в топливе может эффективно улучшить его стабильность. В табл. 3 представлены результаты анализа углеводородного состава сырья. Каменноугольная смола и легкая каменноугольная смола II содержат большое количество смолы, что делает их непригодными для смешивания. Предполагается, что гидрогенизированная каменноугольная смола является качественным компонентом смеси благодаря небольшому содержанию смолы. Боль-

шое количество ПАУ в каменноугольной смоле гидрогенизируется с образованием циклоалканов и моноциклических ядер [23], а циклоалканы гидрогенизируются дополнительно с получением парафинов. Таким образом, плотность, вязкость и температура застывания этих образцов значительно снижаются. Кроме того, парафин имеет высокую теплоту сгорания, что повышает эффективность получения энергии при сжигании мазута [24]. Видно, что содержание парафинов и циклоалканов и общее количество ароматических углеводородов гидрогенизированной каменноугольной смолы повышаются соответствующим образом, а смола не обнаруживается. Легкая каменноугольная смола I и легкая нефтяная фракция имеют более высокое содержание парафинов. Однако, по некоторым данным, следует учитывать их влияние, особенно в случае топлива, содержащего значительное количество высокомолекулярных парафинов, на образование асфальтено-смоло-парафиновых отложений [25]. Таким образом, анализ молекулярной структуры показывает, что гидрогенизированная каменноугольная смола является лучшим сырьем, при этом следует оценивать объем добавки легкой каменноугольной смолы II и каменноугольной смолы для использования в смешанных продуктах.

На рис. 2 представлены микрофотографии каждого исходного сырья. Они показывают, что легкая каменноугольная смола I имеет много пятен, которые могут способствовать термической стратификации. Что касается стабильности, то, если при



**Рис. 2.** Микрофотографии сырья: а – легкая каменноугольная смола I; б – легкая нефтяная фракция; в – легкая каменноугольная смола II; г – нефтяной остаток; д – каменноугольная смола; е – гидрогенизированная каменноугольная смола; ж – обезвоженная каменноугольная смола; з – предварительно обработанная каменноугольная смола.

смешивании используется легкая каменноугольная смола I, это влияет на качество остаточного судового топлива RMG 180. Таким образом, количество легкой каменноугольной смолы I в образцах смесей подлежит расчету и строгому контролю. Каменноугольная смола имеет очевидные черные отложения и белые капли воды, это указывает на то, что она содержит больше примесей и влаги и не подходит для смешивания с мазутом. По сравнению с исходной каменноугольной смолой гидрогенизированная смола не только характеризуется превосходными свойствами, но и содержит меньше твердых примесей. Хотя небольшое количество твердых частиц по-прежнему осаждается при смешивании, регулирование доли некачественного сырья при смешивании может значительно снизить образова-

ние осадков и улучшить качество мазута. На рис. 2з и 2е показано, что удаление воды и примесей улучшило чистоту каменноугольной смолы; что касается физических свойств, то оно предотвращает отложение твердых примесей и плохую совместимость, вызванную присутствием воды. Однако вопрос о том, повлияет ли химическое осаждение, формируемое макромолекулами, на стабильность мазута в термической среде, требует дальнейшего экспериментального исследования.

**Анализ стабильности.** Основные свойства образцов смесей, приведенные в табл. 4, демонстрируют, что смеси № 1–4 соответствуют стандарту ISO 8217:2015. Если данные показатели принять за эталон оценки, то образцы № 1–4 можно считать продуктами, удовлетворяющими техническим тре-

**Таблица 4.** Свойства образцов смесей

Свойства	Целевые значения	№ образца				
		1	2	3	4	5
Плотность (при 20°C), г/см <sup>3</sup>	≤0.9876	0.9875	0.9863	0.9865	0.9870	0.9866
Кинематическая вязкость (при 50°C), мм <sup>2</sup> /с	≤180	138.91	155.43	153.51	124.09	126.80
Зольность, мас. %	≤0.10	0.06	0.05	0.07	0.09	0.07
Остаточный углерод, мас. %	≤18.00	6.7	7.5	7.5	7.8	7.7
Общий осадок, мас. %	≤0.10	0.0471	0.0246	0.0725	0.0921	0.0883
Температура застывания, °C	≤30	27	30	27	30	30
Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	≥60	128	135	138	110	109
Кислотное число, мг КОН/г	≤2.5	1.48	1.67	1.20	1.60	1.57
Содержание серы, мас. %	≤0.50	0.32	0.41	0.30	0.40	0.39

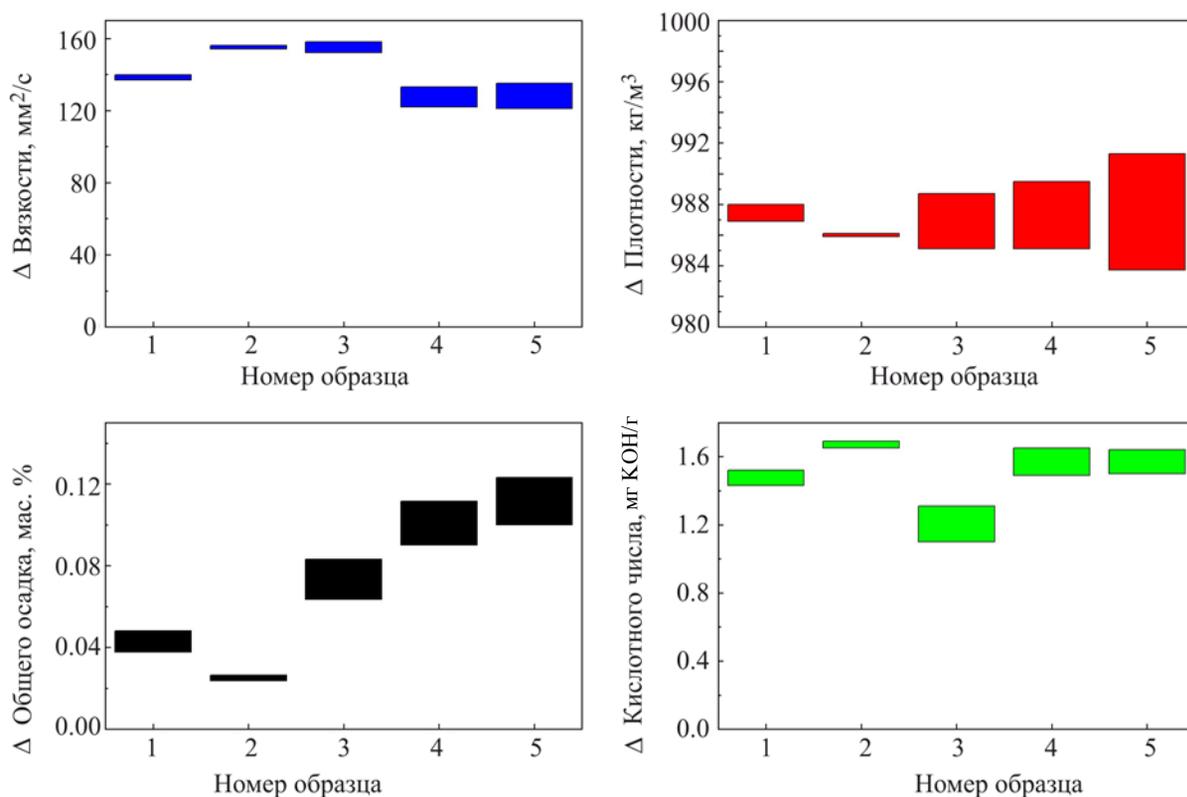


Рис. 3. Различия в градиентных свойствах пяти сортов смешанного топлива.

бованиям. Однако их способность сохранять хорошую стабильность при хранении и транспортировке важна для вывода о хорошем качестве судового мазута.

Для исследования возможности непосредственного смешивания с судовым мазутом каменноугольной смолы, в образце № 4 смолу заменили на предварительно обработанную каменноугольную смолу. Результатом такой замены стал образец № 5. Качество пяти образцов судового топлива оценивали методом градиентных свойств. На рис. 3 показаны различия в градиентных свойствах этих смесей. Каждая площадь означает разницу между верхним и нижним образцом одного и того же свойства. Чем больше площадь, тем легче расслоение мазута. Кроме того, если верхняя или нижняя граница выходит за установленные пределы, то соответствующий образец также можно считать некачественным мазутом. После ускоренного старения образец № 2 показал наименьшие площади по каждому свойству, и ни одна граница не вышла

за указанный предел. Образец № 4 был худшим, так как наибольшие площади характеризовались различиями по всем четырем свойствам (рис. 3); в то же время значения плотности и общей седиментации этого образца превышали верхний установленный предел. После ускоренного старения различия в свойствах нефти увеличились, а это означало, что явления расслоения и отложения, по-видимому, происходили из-за аккумуляции тепла в помещении, что влияло на качество и безопасность топлива. Продолжительность хранения топлива в отапливаемом помещении судна может составлять не менее 45 суток. Свойства образцов № 1, 2 и 3 находились в приемлемом диапазоне, поэтому они считались квалифицированными продуктами. В процессе смешивания образца № 5 смесь представляла собой неньютоновскую жидкость, в которой можно было наблюдать множество крупных и вязких агломератов. Из-за большого количества смолоподобных веществ в каменноугольной смоле она имела плохую текучесть.

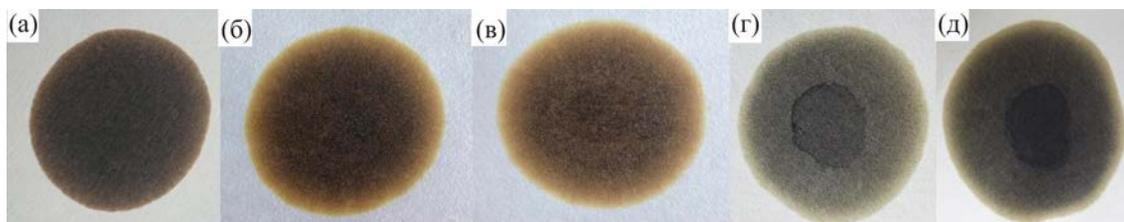


Рис. 4. Испытание исследуемых образцов методом пятна: а–д – образцы № 1–5.

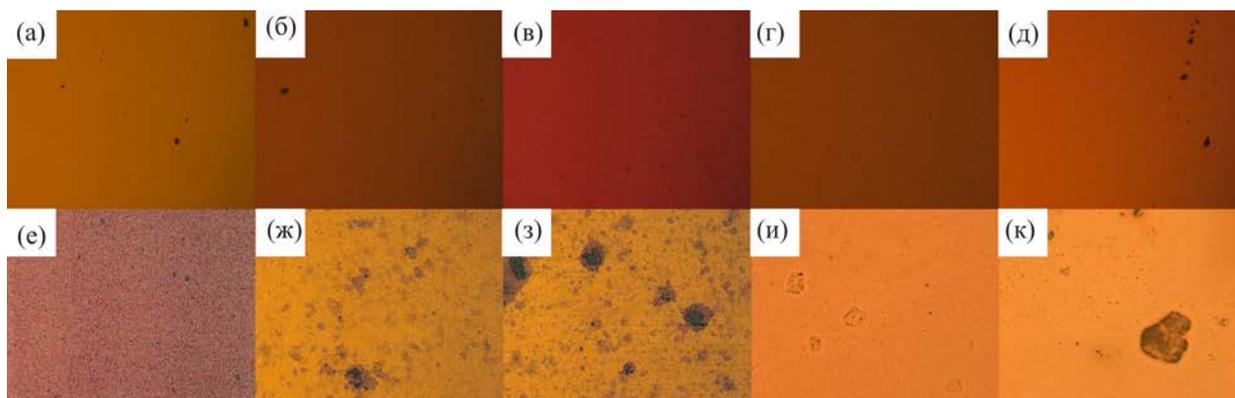


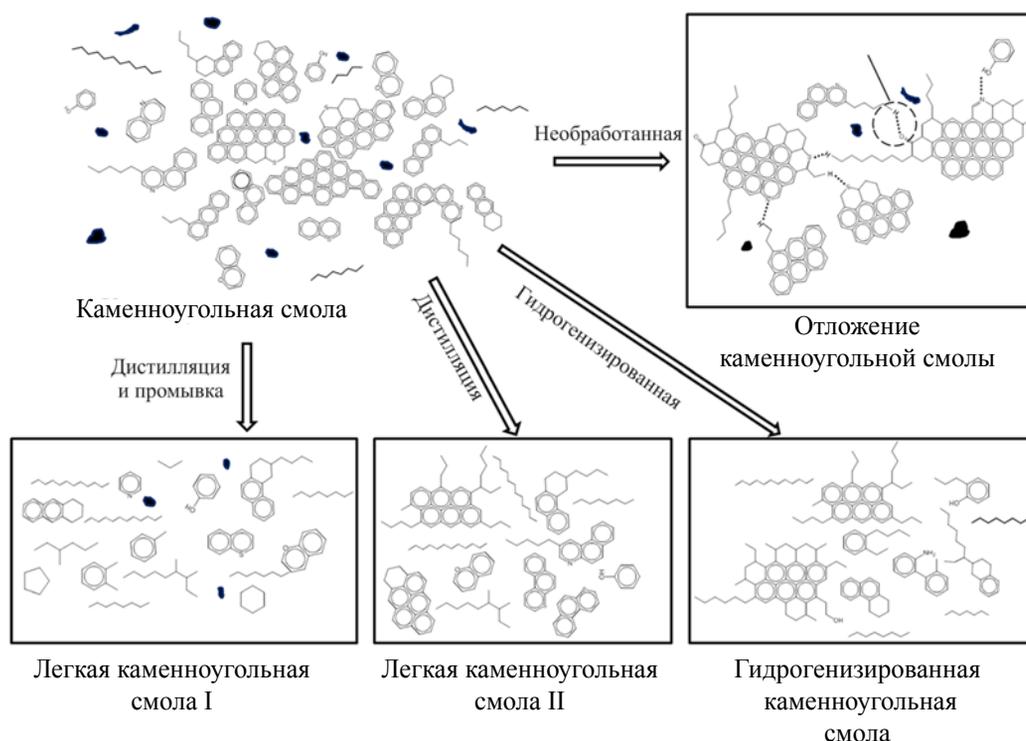
Рис. 5. Микрофотографии верхнего и нижнего уровней образцов при градиентном тарении: а – № 1, верхний; б – № 1, нижний; в – № 2, верхний; г – № 2, нижний; д – № 3, верхний; е – № 3, нижний; ж – № 4, верхний; з – № 4, нижний; и – № 5, верхний; к – № 5, нижний.

Совместимость пяти образцов проверяли испытанием методом пятна (рис. 4). Согласно полученным результатам, пятна образцов № 1 и № 2 были равномерными благодаря небольшому объему добавленной легкой каменноугольной смолы. Образец № 3 имел едва заметное внутреннее ядро, а его уровень совместимости также был приемлемым. Четкие видимые внутренние ядра наблюдались у образцов № 4 и № 5; их уровень совместимости превысил уровень 4, что указывает на их плохую совместимость. Этот результат согласуется с результатом, полученным методом градиентных свойств.

На рис. 5 представлены микрофотографии исследованных образцов (по табл. 3) в процессе градиентного старения в пробирках, подтверждающие приведенные выше результаты. Небольшие пятна наблюдаются в образцах № 1 и № 2, но в основном в образце № 4. Образец № 3, содержащий гидрогенизированную каменноугольную смолу, был лучше образца № 4. Таким образом, наилучший и наихудший уровни стабильности наблюдались у образцов

№ 2 и № 4 соответственно. Образцы № 1 и № 3 показали результаты, удовлетворяющие техническим требованиям.

**Механизм.** Оценка стабильности необходима для обеспечения безопасного применения в качестве судового топлива и его безопасного хранения во время плавления, особенно при использовании каменноугольной смолы. На рис. 6 представлено схематичное изображение структур каменноугольной смолы, легкой каменноугольной смолы I, легкой каменноугольной смолы II и гидрогенизированной каменноугольной смолы. Каменноугольная смола характеризуется большим количеством ПАУ (с боковыми цепями или без них) и гетероциклическими кольцами, содержащими кислород, серу и азот. Например, молекулы асфальтенов содержат сопряженный углерод, который может иметь ПАУ в качестве ядра, образуя архитектуру острова или архипелага. Архитектура архипелага характеризуется двумя или более сопряженными ядрами с алифатическими цепями [26]. С точки зрения молекулярных механизмов, ответственных за само-



**Рис. 6.** Схематичное изображение структур каменноугольной смолы, легкой каменноугольной смолы I, легкой каменноугольной смолы II и гидрогенизированной каменноугольной смолы.

агрегацию асфальтенов, а также за распределение электронов, в ароматических кольцах появляются силы электростатического взаимодействия и активируются гетероатомы ароматического ядра или алифатических боковых цепей молекул асфальтенов [27]. После окисления ПАУ адсорбируются и объединяются друг с другом за счет большого количества водородных связей и других межмолекулярных сил, что приводит к непрерывной конденсации и осаждению смол и асфальтенов, разрушая устойчивость, присущую системе. Pereira с сотр. [28] утверждали, что смола играет определенную роль как в стабильности, так и в нестабильности асфальтенов. Факторы, определяющие способность молекул смолы стабилизировать асфальтеновые частицы – наличие слабых связей с гетероатомами (такими как ОН, S и N), водородные связи и силы ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами смолы. Слабая сила взаимодействия между молекулами смолы может привести к стабилизации

асфальтенов и предотвратить образование осадка. В случае нагрева при хранении значительное количество смолы расплавляется, что изменяет молекулярную структуру и ухудшает стабильность системы. Следовательно, добавление каменноугольной смолы к жидкому топливу может легко привести к нестабильности системы. Однако, свойства продуктов каменноугольной смолы претерпевают изменения после фракционирования, промывки водой и т.д. Несмотря на то, что смолы по-прежнему содержат некоторое количество твердых остатков и влаги, легкая каменноугольная смола I имеет в составе больше парафина, поэтому ее плотность относительно ниже, а теплотворная способность довольно высока. Легкая каменноугольная смола II после фракционирования из среднетемпературной каменноугольной смолы также содержит большое количество ПАУ. Из-за малого содержания парафина теплотворная способность этой фракции низкая, а плотность высокая. Тем не менее, низкая

цена и вязкость легкой каменноугольной смолы II являются основными причинами ее использования производителями.

Стабильность нефтяной системы подчиняется аналогичному правилу фазового растворения. Асфальтены с более высокой ароматичностью требуют для растворения большего количества ароматических растворителей (смола и ароматических соединений) [29]. Если асфальтены плохо совместимы с ароматическими компонентами, то они будут склонны к флокуляции. Особенность фракций термически деструктированного происхождения – более высокое содержание асфальтенов по сравнению с нефтяными фракциями, не подвергавшимися термической обработке; кроме того, изменяется молекулярная структура асфальтенов. Из-за таких изменений в структурах нефтяной системы нарушается баланс устойчивости. Асфальтены становятся центрами коагуляции и вызывают седиментацию, изменяя углеводородный состав системы. При увеличении содержания ароматических соединений в судовом топливе асфальтены легче конденсируются в системе в условиях термического старения [19, 30]. Хранение судового топлива в обогреваемой цистерне вызывает увеличение молекулярной массы асфальтенов термодеструктивного происхождения, и повышает склонность к коагуляции и седиментации с течением времени, а также к образованию отложений в камере сгорания двигателя [18]. Потеря алкильных замещающих групп способствует образованию крекинг-асфальтенов и остаточных отложений в комплексе асфальтенов. Из-за высокой энергии комплекса асфальтенов скорость их образования значительно выше, что приводит к конденсации асфальтенов и нестабильности мазута [31–33].

В присутствии водорода и катализатора в каменноугольной смоле снижается содержание серы и азота, значительно расширяется интервал перегонки, снижается количество толуола и остаточного углерода, а также происходит насыщение примесей, таких как оксигенаты, моноолефины и диолефины. Большое количество ПАУ в каменноугольной смоле гидрогенизируется с образованием циклоалканов и ароматических углеводородов, а циклоалканы дополнительно подвергаются гидро-раскрытию с получением парафина. Эти изменения улучшают стабильность каменноугольной смолы и

снижают содержание серы и ароматических соединений. Поскольку гидрогенизация вызывает разрушение структуры ПАУ и увеличение содержания парафинов, плотность и вязкость сильно снижаются, а свойства нефти оптимизируются. Таким образом, гидрогенизированная каменноугольная смола является высококачественным сырьем для остаточного судового топлива.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукты, получаемые из каменноугольной смолы, такие как легкая каменноугольная смола I, легкая каменноугольная смола II и гидрогенизированная каменноугольная смола, могут использоваться для производства остаточного судового топлива. Разработанный метод градиентных свойств позволяет быстро прогнозировать стабильность нефтепродуктов при длительном хранении. Путем сравнения нескольких образцов смесей показано, что каменноугольная смола, очищенная физическими методами, не может быть использована непосредственно для смешивания. В гидрогенизированной каменноугольной смоле наблюдается уменьшение содержания смол и может быть подавлена флокуляция асфальтенов, что улучшает ее стабильность. Стабильные судовые топливные продукты могут быть получены путем смешивания этих исходных материалов в соответствующей пропорции. По анализу углеводородного состава и стабильности можно сделать вывод, что ПАУ и смолы после нагревания легко конденсируются, а это приводит к флокуляции и осаждению топливных продуктов. Гидрогенизация каменноугольной смолы заметно снижает содержание ПАУ и увеличивает содержание предельных углеводородов, нафтеновых и ароматических углеводородов, что позволяет повысить стабильность нефти и оптимизировать ее свойства.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Департамента науки и технологий Sinoprec (Грант № 121032).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Mingrui Liu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2401-5170>

Haibo Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1070-1623>

Zunzhao Li, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6579-4943>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li D., Li Z., Li W., Liu Q., Feng Z., Fan Z. Hydrotreating of low temperature coal tar to produce clean liquid fuels // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 100. P. 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.007>
2. Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я., Битиев Г.В., Красильникова Л.А., Юсовский А.В., Никульшин П.А. Получение низкосернистого высоковязкого судового топлива гидрорепереработкой нефтяных остатков // *Химия и технология топлив и масел.* 2018. № 6. С. 3–6. [Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Vinogradova N.Ya., Bitiev G.V., Krasil'nikova L.A., Yusovskii A.V., Nikul'shin P.A. Production of low-sulfur high-viscosity marine fuel by hydrotreatment of oil residues // *Chem. Technol. Fuels. Oils.* 2019. V. 54. № 6. P. 669–675. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00974-1>].
3. Гуляева Л.А., Лобашова М.М., Митусова Т.Н., Шмелькова О.И., Хавкин В.А., Никульшин П.А. Получение низкосернистого судового топлива // *Химия и технология топлив и масел.* 2019. № 6. С. 32–36. [Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Mitusova T.N. Production technology for low-sulfur high-viscosity marine fuels // *Chem. Technol. Fuels. Oils.* 2019. V. 54. № 6. P. 759–765. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00984-z>].
4. Vedachalam S., Baquerizo N., Dalai A.K. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options // *Fuel.* 2022. V. 310. P. 122243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122243>
5. Benajes J., Molina S., García A., Belarte E., Vanvolsem M. An investigation on RCCI combustion in a heavy duty diesel engine using in-cylinder blending of diesel and gasoline fuels // *Appl. Therm. Eng.* 2014. V. 63. № 1. P. 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.052>
6. Lv D., Yuchi W., Bai Z., Bai J., Kong L., Guo Z., Yan J., Li W. An approach for utilization of direct coal liquefaction residue: Blending with low-rank coal to prepare slurries for gasification // *Fuel.* 2015. V. 145. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.075>
7. Sun X., Liang X., Shu G., Yu H., Liu H. Development of surrogate fuels for heavy fuel oil in marine engine // *Energy.* 2019. V. 185. P. 961–970. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.085>
8. Stratiev D., Shishkova I., Tankov I., Pavlova A. Challenges in characterization of residual oils. A review // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 178. P. 227–250. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>
9. Sultanbekov R.R., Nazarova M.N. Preserving the quality of petroleum products when mixed in tanks. In: *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources.* Litvinenko V., Ed., CRC Press, 2019. V. 2. P. 914–919. <https://doi.org/10.1201/9781003014638-57>
10. Vráblík A., Velvarská R., Štěpánek K., Pšenička M., Hidalgo J. M., Černý R. Rapid models for predicting the low-temperature behavior of diesel // *Chem. Eng. Technol.* 2019. V. 42. № 4. P. 735–743. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800549>
11. Zhang Z., Lv J., Li W., Long J., Wang S., Tan D., Yin Z. Performance and emission evaluation of a marine diesel engine fueled with natural gas ignited by biodiesel-diesel blended fuel // *Energy.* 2022. V. 256. P. 124662. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124662>
12. Ma Z.-H., Li S., Dong X.-Q., Li M., Liu G.-H., Liu Z.-Q., Liu F.-J., Zong Z.-M., Cong X.-S., Wei X.-Y. Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars // *Fuel.* 2023. V. 334. P. 126637. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126637>
13. Chacón-Patiño M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: Selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 1. P. 314–328. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03281>
14. Sun M., Li Y., Sha S., Gao J., Wang R., Zhang Y., Hao Q., Chen H., Yao Q., Ma X. The composition and structure of *n*-hexane insoluble-hot benzene soluble fraction and hot benzene insoluble fraction from low temperature coal tar // *Fuel.* 2020. V. 262. P. 116511. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116511>
15. Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 31. P. 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
16. Чернышева Е.А., Пискунов И.В., Капустин В.М. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешения сырья (обзор). 2021. Т. 60. № 1. С. 3–20. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010050> [Chernysheva E.A., Piskunov I.V., Kapustin V.M. Enhancing the efficiency of refinery crude oil distillation process by optimized preliminary feedstock blending (review) //

- Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010053>].
17. Liu M., Xiang X., Zhang H., Xue Q. Study on stability of heavy marine fuel oil via gradient viscosity method // Pet. Process. Petrochem. 2015. V. 46. P. 96–100. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2399.2015.11.020>
  18. Smyshlyaeva K.I., Rudko V.A., Kuzmin K.A., Povorov V.G. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability // Fuel. 2022. V. 328. P. 125291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>
  19. Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils // Fuel. 2017. V. 188. P. 530–543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
  20. Abdellatif T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Ali Abdelkareem M., Kamil M., Olabi A.G. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review // Fuel. 2021. V. 291. P. 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>
  21. Chambrion P., Bertau R., Ehrburger P. Effect of polar components on the physico-chemical properties of coal tar // Fuel. 1995. V. 74. № 9. P. 1284–1290. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00096-N](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00096-N)
  22. Jin L., Cao Q., Li J., Dong J. Sulfur removal in coal tar pitch by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by trichloroacetic acid and ultrasonic waves // Fuel. 2011. V. 90. № 11. P. 3456–3460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.047>
  23. Han X., Kulaots I., Jiang X., Suuberg E.M. Review of oil shale semicoke and its combustion utilization // Fuel. 2014. V. 126. P. 143–161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.045>
  24. Avci M., Yazici M.Y. Experimental study of thermal energy storage characteristics of a paraffin in a horizontal tube-in-shell storage unit // Energ. Convers. Manage. 2013. V. 73. P. 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.030>
  25. Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Пискунов И.В., Усманов М.Р. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 577–586. <https://doi.org/10.31857/S002824212005010X> [Glagoleva O.F., Kapustin V.M., Piskunov I.V., Usmanov M.R. Controlling the aggregative stability of feedstock blends and petroleum products // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 971–978. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090108>].
  26. Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiere B., Baraille I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior // Pet. Sci. 2019. V. 16. № 3. P. 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>
  27. Deng M., Cao X., Tang B., Yuan Y. Revealing self-aggregation mechanism of asphaltenes during oxidative aging using quantum mechanical calculations // J. Mol. Liq. 2023. V. 371. P. 121063. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121063>
  28. Pereira J.C., López I., Salas R., Silva F., Fernández C., Urbina C., López J.C. Resins: the molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes // Energy Fuels. 2007. V. 21. № 3. P. 1317–1321. <https://doi.org/10.1021/ef0603333>
  29. Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Kirilov K., Nikolaychuk E., Ivanov A., Sharafutdinov I., Veli A., Mitkova M., Tsaneva T. Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 12. P. 7836–7854. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01822>
  30. Ali S.I., Awan Z., Lalji S.M. Laboratory evaluation experimental techniques of asphaltene precipitation and deposition controlling chemical additives // Fuel. 2022. V. 310. P. 122194. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122194>
  31. Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Nikolova R., Mitkova M., Stanulov K., Sharpe R., Russell C. A., Obryvalina A., Telyashev R. Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion // Fuel. 2014. V. 123. P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.043>
  32. Li S., Liu C., Que G., Liang W. Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition // J. Petrol. Sci. Eng. 1999. V. 22. № 1–3. P. 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00055-2)
  33. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 1. P. 449–454. <https://doi.org/10.1021/ef700477a>