



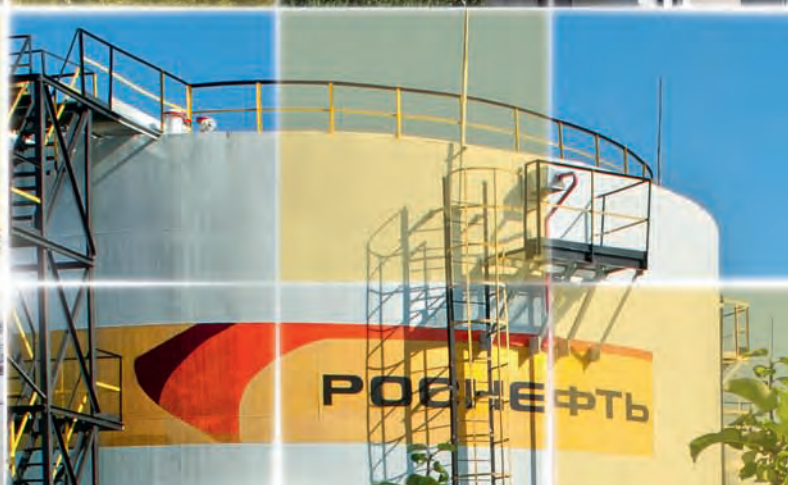
# МИР НЕФТЕПРОДУКТОВ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

входит в перечень ВАК  
WORLD OF PETROLEUM PRODUCTS



СРЕДНЕВОЛЖСКОМУ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ  
ИНСТИТУТУ ПО НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ — 65 ЛЕТ



Инновационные достижения и разработки АО «СвНИИ НП», реализуемые и планируемые к внедрению

8

Развитие инженерно-технологического сопровождения процессов переработки нефти

26

Нефть — объект исследований. Аналитические решения

42

Получение современных марок дорожных битумов в условиях углубления переработки нефти на Сызранском НПЗ

67



### *Уважаемые коллеги, дорогие ветераны!*

*От всей души поздравляю вас с 65-летним юбилеем Средневолжского научно-исследовательского института по нефтепереработке!*

*65 лет — возраст зрелости, позволяющий не только подводить некоторые итоги, но и намечать творческие и научные планы на перспективу. За прошедшие годы пройден длинный путь становления и развития. На сегодняшний день институт — значимый отраслевой корпоративный научно-исследовательский и инжиниринговый центр Компании ПАО «НК «Роснефть»», базовый по научно-техническому сопровождению и разработке технологических процессов получения нефтепродуктов нового качества. Современные реалии диктуют новые подходы к нашей работе. Но я, как руководитель, уверен, что новые вызовы — это новые возможности для развития и научного поиска. Институт гибко и оперативно подстраивается под изменения в экономике, проводя диверсификацию производственного портфеля, реализуя новые программы испытаний нефтепродуктов и развивая комплексную систему импортозамещения, налаживая в текущих заданных условиях взаимодействие с партнерами и заказчиками. И в настоящее время, несмотря на трудности, институт продолжает выполнять поставленные Компанией задачи, как в части развития бизнес-проектов, так и в отношении обязательств перед партнерами.*

*Основой успеха и научной опорой института все эти годы является высококвалифицированный кадровый состав. Мы продолжаем выстраивать и улучшать систему работы с молодыми специалистами, привлекая талантливую молодежь и развивая тесное сотрудничество с вузами региона, поддерживаем стремление научных кадров в продолжении обучения. Комплекс этих важных мер является обоснованной гарантией и залогом возможностей института и в дальнейшем решать сложные научные и технические задачи, стоящие перед Компанией и страной.*

*Дорогие друзья, искренне желаю вам благополучия, стабильности, творческого подхода к работе, новых научных и производственных успехов! С юбилеем!*

*Дорогие друзья, искренне желаю вам благополучия, стабильности, творческого подхода к работе, новых научных и производственных успехов! С юбилеем!*

Генеральный директор АО «СвНИИНП» А. К. Карпухин

Научно-технический журнал  
«МИР НЕФТЕПРОДУКТОВ»

Scientific and technical journal  
"WORLD OF PETROLEUM PRODUCTS"

#### Учредитель

Воскресенская Кристиана Александровна  
Журнал зарегистрирован Государственным комитетом Российской Федерации по печати — свидетельство № 018580 от 5 марта 1999 г.

#### Founder

Voskresenskaia Kristiana Aleksandrovna  
Journal registered in the State Committee of the Russian Federation for Press — Certificate No. 018580 of March 5, 1999.

#### Издатель

© ООО ЦОП «Профессия»  
Генеральный директор Огай А. И.  
Шеф-редактор Воскресенская К. А.  
Помощник шеф-редактора Безель М. Г.  
Компьютерная верстка издательства  
Периодичность выпуска журнала 6 номеров в год

#### Publisher

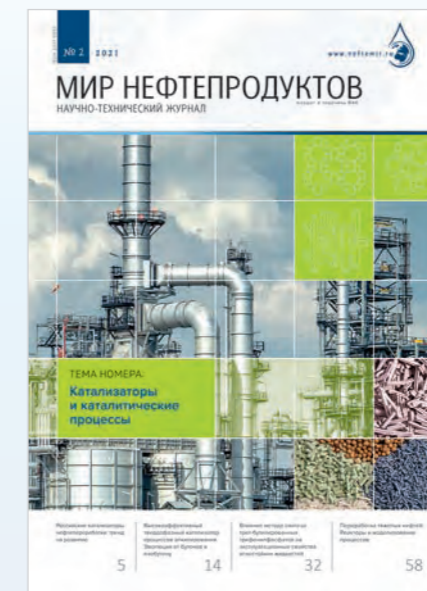
EPC "Professiya"  
CEO Ogay A. I.  
Chief editor Voskresenskaia K. A.  
Chief editor assistant Bezel M. G.  
Computer page makeup by publishing house  
Frequency: monthly issues, 6 volumes per year

#### Контакты

190031, Российская Федерация, Санкт-Петербург,  
Спасский пер., д. 2/44  
e-mail: info@neftemir.ru  
Цена журнала — свободная  
Материалы, поступившие в редакцию, подлежат обязательному рецензированию  
Заявленный тираж 1000 экз.  
© ЦОП «Профессия», 2020. Все права защищены. Никакая часть издания не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.  
Оформление, перевод: © ЦОП «Профессия», 2020

#### Contacts

190031, Russian Federation, St. Petersburg,  
Spasskii per. 2/44  
e-mail: info@neftemir.ru  
© EPC "Professiya", 2020. All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form by photoprinting, microfilm or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this magazine, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.  
Design, translation © EPC "Professiya", 2020



Журнал по решению ВАК Минобрнауки России включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук».  
Журнал включен в Российский индекс научного цитирования.

# СОДЕРЖАНИЕ

- 4 Карпухин А. К.  
Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке: достижения науки во благо производства
- 8 Шейкина Н. А.  
Инновационные достижения и разработки АО «СвНИИНП», реализуемые и планируемые к внедрению
- 14 Радченко Л. А., Моршанская Ю. А., Бескова А. В., Жумлякова М. А., Лейметер Т. Д.  
Опыт разработки отечественных пакетов присадок к гидравлическим маслам для промышленного оборудования и техники
- 20 Димитриева Н. В., Гаврилова И. А., Воронина А. В., Куликова И. А., Шейкина Н. А., Тыщенко В. А.  
Разработка состава и технологии получения синтетического компонента основы гидравлических масел для специальной техники
- 26 Тюкилина П. М., Плешакова Н. А., Маркова М. Г., Куликов И. В., Овсянников С. Ю., Тульчинский М. Э., Федоров И. И., Трусов О. А.  
Развитие инженерно-технологического сопровождения процессов переработки нефти
- 35 Тюкилина П. М., Маркова М. Г., Кириллова Е. В., Трусов О. А., Чернобровин К. А., Болдинов В. А.  
Оценка эффективности реактивации катализаторов гидроочистки
- 42 Занозина И. И., Бабинцева М. В., Гарина Н. Ю., Занозин И. Ю., Карпухин А. К.  
Нефть — объект исследований. Аналитические решения
- 48 Баклан Н. С., Тимофеева Г. В., Носова Е. В., Хорошев Ю. Н., Лукша С. В., Гунякова О. В.  
Исследование новых макропористых катализаторов в процессе алкилирования фенола олигомерами этилена
- 54 Алехин В. С., Цедербаум В. Г., Першин А. Б.  
Эффективный экстрагент в технологии очистки фенолсодержащих сточных вод
- 59 Поздняков В. В., Липатова В. М., Егоров А. Г., Тюкилина П. М.  
Возможность получения перспективных дорожных битумов марок РГ в условиях реализации проекта строительства установки ЭЛОУ-АВТ-6 «Башнефть-Уфанефтехим»
- 67 Поздняков В. В., Паршукова О. Р., Родина Н. А., Тюкилина П. М., Соловьев Р. Е.  
Получение современных марок дорожных битумов в условиях углубления переработки нефти на Сызранском НПЗ
- 74 Занозина И. И., Бабинцева М. В., Гарина Н. Ю., Занозин И. Ю., Кузнецов В. Г., Карпухин А. К.  
Физико-химическая характеристика образцов нефти Тагульского месторождения

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Капустин В. М. – д-р техн. наук, профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, Россия

## РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Караханов Э. А. – д-р хим. наук, профессор, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Башкирцева Н. Ю. – д-р техн. наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Винокуров В. А. – д-р хим. наук, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, Россия

Гришин Н. Н. – д-р техн. наук, профессор, 25-й ГосНИИ химмотологии МО РФ, Москва, Россия

Егзарьянц С. В. – д-р хим. наук, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Ершов М. А. – канд. техн. наук, генеральный директор Центра мониторинга новых технологий, Москва, Россия

Золотов В. А. – д-р техн. наук, профессор, 25-й ГосНИИ химмотологии МО РФ, Москва, Россия

Локтев А. С. – д-р хим. наук, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, Россия

Лысенко С. В. – д-р хим. наук, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Максимов А. Л. – член-корреспондент РАН, д-р хим. наук, ИНХС им. А. В. Топчиева РАН, Москва

Митусова Т. Н. – д-р техн. наук, профессор, АО «ВНИИ НП», Москва, Россия

Рудяк К. Б. – д-р техн. наук, профессор, генеральный директор ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия

Серёгин Е. П. – д-р техн. наук, 25-й ГосНИИ химмотологии МО РФ, Москва, Россия

Соловьянов А. А. – д-р хим. наук, профессор, ВНИИ «Экология», Москва, Россия

Спиркин В. Г. – д-р техн. наук, профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, Россия

У Вэй – профессор, Институт химии, химической технологии и материаловедения Хэйлунцзянского университета, Харбин, КНР

Цветков О. Н. – д-р техн. наук, ИНХС им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Чернышева Е. А. – канд. хим. наук, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, Россия

Чудиновских А. Л. – д-р техн. наук, генеральный директор АО фирма «НАМИ-ХИМ», Москва, Россия

Ярославов А. А. – д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

# CONTENTS

- 4 Karpukhin A. K.  
The Central Volga Research Institute on Petroleum Refining: Achievements of Science for the Benefit of Production
- 8 Sheykina N. A.  
Innovative Achievements and Developments of JSC “MidVolgaNIINP”, Implemented and Planned for Implementation
- 14 Radchenko L. A., Morshanskaya Yu. A., Beskova A. V., Zhumlyakova M. A., Leimeter T. D.  
Experience in Developing Domestic Packages of Additives to Hydraulic Oils for Industrial Equipment and Machinery
- 20 Dimitrieva N. V., Gavrilova I. A., Voronina A. V., Kulikova I. A., Sheikina N. A., Tyshchenko V. A.  
Development of the Composition and Technology for Obtaining a Synthetic Component of the Basis of Hydraulic Oils for Special Equipment
- 26 Tyukilina P. M., Pleshakova N. A., Markova M. G., Kulikov I. V., Ovsyannikov S. Yu., Tulchinsky M. E., Fedorov I. I., Trusov O. A.  
Development of Engineering and Technological Support of Oil Refining Processes
- 35 Tyukilina P. M., Markova M. G., Kirillova E. V., Trusov O. A., Chernobrovin K. A., Boldinov V. A.  
Evaluation of the Reactivation Efficiency of Hydrotreating Catalysts
- 42 Zanozina I. I., Babintseva M. V., Garina N. Yu., Zanozin I. Yu., Karpukhin A. K.  
Oil is an Object of Research. Analytical Solutions
- 48 Baklan N. S., Timofeeva G. V., Nosova E. V., Khoroshev Yu. N., Luksha S. V., Guniakova O. V.  
Investigation of New Macroporous Catalysts in the Process of Phenol Alkylation by Ethylene Oligomers
- 54 Alekhin V. S., Tsederbaum V. G., Pershin A. B.  
Extraction of Phenol from Phenolcontaining Waters when Using Extractants
- 59 Pozdnyakov V. V., Lipatova V. M., Egorov A. G., Tyukilina P. M.  
The Possibility of Obtaining Promising Road Bitumenes of PG Grades under the Conditions of the Project for the Installation of AVT-6 PJSC “Bashneft-Ufaneftekhim”
- 67 Pozdnyakov V. V., Parshukova O. R., Rodina N. A., Tyukilina P. M., Solov'ev R. E.  
Obtaining Modern Brands of Road Bitumen in the Conditions of Deepening Oil Refining at the JSC “SNPZ”
- 74 Zanozina I. I., Babintseva M. V., Garina N. Yu., Zanozin I. Yu., Kuznetsov V. G., Karpukhin A. K.  
Physical-chemical Characteristics of Oil Samples of the Tagulskoye Field

## EDITOR-IN-CHIEF

Prof. V. M. Kapustin – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

## EDITORIAL COUNCIL

Prof. E. A. Karakhanov – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

## EDITORIAL BOARD

Prof. N. Yu. Bashkirceva – Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E. A. Chernishova – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

A. L. Chudinovskikh – Firm Nami-Chim Ltd, Moscow, Russia

S. V. Egazar'yants – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

M. A. Ershov – New Technologies Watch Center, CEO, Moscow, Russia

N. N. Grishin – 25th State Research Institute of MD of Russian Federation, Moscow, Russia

Prof. A. S. Loktev – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

Prof. S. V. Lysenko – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Prof. RAS A. K. Maksimov – A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

Prof. T. N. Mitusova – All-Russian Research Institute of Oil Refining, Moscow, Russia

Prof. K. B. Rudyak – RN-CIR, CEO, Moscow, Russia

Prof. E. P. Seregin – 25th State Research Institute of MD of Russian Federation, Moscow, Russia

Prof. A. A. Solov'yanov – All-Russian Research Institute of Ecology, Moscow, Russia

V. G. Spirkin – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

O. N. Tsvetkov – A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

V. A. Vinokurov – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

Prof. Wu Wei – Institute of Chemistry, Chemistry technology and Materials Science, Heilongjiang University, People's Republic of China

Prof. A. A. Yaroslavov – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Prof. V. A. Zolotov – 25th State Research Institute of Chemmotology of MD of the Russian Federation, Moscow, Russia

Карпунин А. К.  
 (АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»  
 (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск)  
 E-mail: sekr@sni.rosneft.ru

## СРЕДНЕВОЛЖСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ: ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ ВО БЛАГО ПРОИЗВОДСТВА

УДК 061.6:665.6

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-4-7

В 2023 г. Средневожскому научно-исследовательскому институту по нефтепереработке (СвНИИ НП) исполняется 65 лет. Все эти годы коллектив института решает сложные задачи, стоящие перед отраслью; формирует научные идеи; разрабатывает современные технологии получения высококачественных нефтепродуктов, смазочных материалов, присадок и битумов. Точкой отсчета в новейшей истории института можно считать 2007 г., когда он вошел в структуру ПАО «НК «Роснефть». Направление научно-технологической деятельности институту задала программа инновационного развития Компании, направленная на создание и внедрение на нефтеперерабатывающих заводах современных технологий и выход на достижение лидирующих позиций как на российском рынке, так и в экспортных поставках нефтепродуктов. С 2016 г. институт входит в научный блок ПАО «НК «Роснефть», приоритетной задачей которого является разработка собственных современных технологий с целью обеспечить конкурентоспособность и технологическую независимость Компании, а также укрепить технологический суверенитет в условиях неблагоприятной внешней конъюнктуры. Взаимная интеграция институтов в Блоке помогает реализовать самые сложные проекты и нацелена на решение важнейших задач, поставленных Компанией.

Разработанная СвНИИ НП стратегия развития на 2023–2030 гг. направлена на сохранение и укрепление позиций института как крупного отраслевого корпоративного научно-исследовательского и инжинирингового центра. В ней отражены главные направления работы, к которым относятся:

– развитие научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) и внедрение новых технологий и продуктов в рамках целевых инновационных проектов (ЦИП), реализуемых в Компании;

– участие в проектах федерального значения и программах импортозамещения, в том числе в рамках Министерства образования и науки РФ;

– интеграция научно-технического потенциала для обеспечения бизнеса нефтепродуктов, катализаторов и присадок Компании;

– расширение научно-технологического сопровождения битумного бизнеса Компании (в рамках созданного специализированного института по битумным вяжущим);

– развитие направления независимой оценки и мониторинга эффективности катализаторов нефтепереработки для их дальнейшего применения на технологических объектах Компании;

– повышение эффективности инженерно-технологического сопровождения процессов нефтепереработки, нефтехимии и газопереработки;

– развитие собственного производства смазочных материалов и технологических жидкостей.

Одно из традиционных направлений научной деятельности института — создание смазочных материалов и присадок к маслам и топливам для различного оборудования и техники. В настоящее время в институте продолжается реализация одной из наиболее востребованных стратегических инициатив по снижению зависимости предприятий ПАО «НК «Роснефть» от импортных смазочных материалов. За последние пять лет с момента начала запуска программы в 2015 году специалистами СвНИИ НП выданы рекомендации по импортозамещению более 130 наименований зарубежных масел и смазок на предприятиях Компании (свыше 50 наименований — только за последние два года). Наибольший процент подобранных в рамках этой программы отечественных аналогов приходится на продукцию ПАО «НК «Роснефть»; доля других компаний и альтернативных производителей сма-

зочных материалов в программе импортозамещения составляет не более 20 %.

Не менее важной стратегической составляющей является инновационная деятельность института. Так, специалистами СвНИИ НП разработаны и запатентованы первые в России отечественные технологии производства пакетов присадок для энергосберегающих гидравлических масел уровня HLP и HVLP с отечественной высокоиндексной загущающей присадкой. Масла с разработанными пакетами присадок получили одобрение к применению ведущими производителями техники — Bosch Rexroth и Danieli. Разработаны и внедрены в производство пакеты присадок и бустеры для моторных масел уровня API SL/CF и API SN/CF. Значимым проектом инновационного направления стала работа по оптимизации рецептуры и совершенствованию технологии производства модернизированного масла для компрессоров воздуха высокого давления K4-20м.

На сегодняшний день в рамках развития инновационной деятельности в институте реализуется несколько важных перспективных проектов, в том числе по разработке пакета присадок для моторных масел стационарных газовых двигателей. Необходимость внедрения данного проекта обусловлена тем, что для стационарных газовых двигателей, эксплуатируемых на объектах нефтегазовой отрасли, ЖКХ, сельского хозяйства, предприятиях энерго- и теплоснабжения (в том числе в удаленных районах страны), пакеты присадок приобретаются исключительно за рубежом, т. е. эффективное функционирование указанных отраслей промышленности полностью зависит от импорта смазочных материалов. Это направление особенно актуально в настоящее время, когда поставки импортных пакетов присадок ограничены или полностью прекращены в связи с санкционной политикой ряда стран, проводимой против РФ. Параллельно с этим реализуется перспективный проект по разработке бесцинкового пакета присадок к гидравлическим маслам уровня ZF HLP/ ZF HVLP, в том числе для применения в компрессорных маслах уровня VDL. В ближайшее время запущается новый инновационный проект — разработка технологии получения компрессорных масел на основе полигликолей для высоконагруженных компрессорных установок.

Еще одно основное научное подразделение института, созданное с нуля два десятка лет назад и имеющее сегодня особый статус в Компании, — Специализированный институт по развитию технологий битумных вяжущих (СИ БИТ). Сегодня подразделение, выросшее на базе отдела битумов, обладает уникальными компетенциями в области органических битумных вяжущих (немодифицированных и модифицированных полимерами) и технологий переработки тяжелых нефтяных остатков при производстве битумов. Лаборатории СИ БИТ оснащены самым современным испытательным



оборудованием в области исследования битумных вяжущих. Соответствие СИ БИТ всем необходимым критериям, предъявляемым Федеральным дорожным агентством к специализированным испытательным центрам, подтверждено дипломом Росавтодора, полученным в 2022 г. по результатам проведенных межлабораторных испытаний. С этим ведомством СвНИИ НП поддерживает постоянную связь. СИ БИТ активно участвует в разработке проектов национальных стандартов РФ, выполняемых Техническим комитетом по стандартизации ТК 418, а также выдает предложения по их доработке. В 2019–2021 гг. специалистами СИ БИТ были разработаны технологические решения для производства новых марок битумных вяжущих PG-классификации по ГОСТ 58400.1–2019 и ГОСТ 58400.2–2019 применительно к производственным площадкам Компании. Новые стандарты, в основе которых заложена всемирно известная система объемного проектирования асфальтобетона SUPERPAVE (от Superior Performance Pavements — «покрытия с превосходными свойствами»), кардинально меняют подходы к требованиям и методам испытаний битумных материалов, учитывая климатические условия эксплуатации дороги, а также транспортные нагрузки. Институтом уже сегодня разработаны рецептуры модифицированных битумных вяжущих для дорог с нормальными, тяжелыми и экстремально тяжелыми условиями грузонапряженности. Им выданы технологические решения, позволяющие Компании выполнить постановку на производство этих новых супервяжущих.

СИ БИТ проводит мониторинг работы всех битумных производств ПАО «НК «Роснефть» и оказывает технологическую поддержку в решении производственных задач. Так, в 2022 г. выполнено инженерно-технологическое сопровождение опытных пробегов на восьми нефтеперерабатывающих заводах Компании. Результат этих усилий — успешное внедрение новых технологий, сокращение операционных издержек, подтверждение возможности выработки новых видов продукции.

Направление инженерно-технологического сопровождения (ИТС) процессов переработки нефти было создано в институте в конце 1990-х гг. ИТС процессов нефтепереработки, или мониторинг, — это не просто фиксация параметров, но глубокий анализ работы процесса в рамках всей технологической цепочки переработки нефти, с разработкой рекомендаций по повышению его эффективности за счет выявления и реализации эксплуатационных резервов, с возможностью экстраполяции опыта работы передовых производств на аналогичные установки. Подразделения ИТС включают процессы первичной переработки нефти, гидроочистки, риформинга, изомеризации, каталитического крекинга, производства октаноповышающих добавок (оксигенатов), сернокислотного алкилирования, замедленного коксования и висбрекинга, битумов, смазочных масел и получения серы. В блок ИТС также входит специализированное направление мониторинга химико-технологической защиты промышленного оборудования и систем оборотного водоснабжения. Профильный отдел по коррозии занимается вопросами химико-технологической защиты оборудования всех НПЗ Компании, как и водоподготовкой. В объем данного направления входят мониторинг процесса антикоррозионной защиты оборудования атмосферных и вакуумных колонн установок ЭЛОУ — АТ (АВТ), разработка рекомендаций по корректировке параметров процесса обессоливания нефти и системы антикоррозионной защиты и применению нового оборудования и приборов, позволяющих более эффективно контролировать технологический процесс, а также обеспечение необходимой нормативной и методической документацией.

Рекомендации по оптимизации технологических процессов, выданные специалистами СвНИИ НП, реализуются в инвестиционных проектах развития НПЗ, позволяя внедрять новые технологии, катализаторы, технологическое оборудование. Сегодня блок ИТС института выполняет инженерное сопровождение работы большинства технологических объектов 16 НПЗ ПАО «НК «Роснефть»». Он задействован во всех основных текущих производственных вопросах обеспечения эффективности переработки нефти, выдает рекомендации по расширке «узких мест», проводит ревизию оборудования установок и осмотры внутренних устройств колонн и реакторов, осуществляет технологические аудиты. Специалисты СвНИИ НП являются ключевыми участниками профильных сообществ Компании — сетевых групп по процессам нефтепереработки и качества нефтепродуктов для обмена лучшими практиками.

Динамично развивается новое направление института — группа мониторинга систем оборотного водоснабжения. Буквально за три года специалисты этого подразделения провели технологические аудиты систем оборотного водоснабжения всех НПЗ Компании, разработав планы мероприятий. Они обеспечивают безусловное повышение эффективности стабилизационной обработки воды

и работы систем оборотного водоснабжения наших предприятий.

Очень востребована сегодня работа подразделения независимой оценки и испытаний катализаторов. Ведь применение эффективных катализаторов — ключевой элемент в повышении эффективности каталитических гидропроцессов облагораживания нефтяного сырья. В настоящее время специалистами СвНИИ НП завершены испытания промышленного катализатора гидрокрекинга производства «РН-Кат», выпущенного для загрузки установки гидрокрекинга «Башнефть-Уфанефтехим». Результаты испытаний и выполненных прогнозных расчетов в условиях работы установки гидрокрекинга «Башнефть-Уфанефтехим» показывают, что промышленный образец РН-5651 «РН-Кат» демонстрирует способность при переработке сырья обеспечить отборы ценных топлив (бензин и дизтопливо) на уровне лучших мировых аналогов. Высокая эффективность катализатора гидрокрекинга собственного производства ПАО «НК «Роснефть»» исключает зависимость НПЗ от зарубежных поставок катализаторов. Следует отметить, что завершена серия пилотных испытаний перспективных катализаторов изомеризации легких бензиновых фракций на двух видах промышленного сырья. Результаты сравнения активности и селективности и стабильности образцов катализаторов изомеризации показали высокую эффективность отечественных низкотемпературных катализаторов, что позволит организовать в дальнейшем перевод всех установок изомеризации НПЗ Компании, работающих на импортных хлорированных каталитических системах, на высокоэффективные отечественные сульфат-циркониевые катализаторы.

Нельзя обойти вниманием и одно из основных направлений деятельности СвНИИ НП — аналитическое сопровождение процессов нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии. Результаты его работы востребованы при производственном планировании на НПЗ Компании, при проектировании новых технологических комплексов на стадии разработки технико-экономических обоснований, а также в рамках реализации научно-исследовательских работ (НИР) подразделениями института. На протяжении ряда десятилетий, кроме проведения лабораторных исследований образцов нефти с коммерческих узлов учета НПЗ Компании, специалистами отдела оценки качества нефти и нефтепродуктов (ООКНИН) выполняются комплексные исследования нефти и газовых конденсатов различных месторождений страны — от Ставропольского, Краснодарского края, Ингушетии, Чечни до Красноярского края, Заполярного круга и Сахалина. Весомый вклад в решение проблем хлоридной коррозии технологического оборудования предприятий нефтедобычи и нефтепереработки внесен специалистами ООКНИН в рамках реализации проекта разработки «Способа подготовки проб нефтепромысловых химических реагентов для определения хлорор-

ганических соединений» (Патент на изобретение № 2790059) и «Методики измерений массовых долей хлорорганических соединений в химических реагентах методом газовой хроматографии» (МИ-43, Свидетельство об аттестации № 251.0010/RA.RU.311866/2022).

Наличие уникальных инструментальных методов и высококвалифицированного персонала позволяет комплексно подходить к вопросу оценки потенциала нефти как традиционных, так и высоковязких (ВВН) и сверхвязких (СВН) образцов, а также изучения состава и свойств исходных объектов, узких и целевых фракций, полученных на лабораторных установках ректификации вплоть до 600 °С (остаток выше 600 °С). Внедрение метода имитированной дистилляции на основе применения системы двух газовых хроматографов дает возможность прогнозировать кривую ИТК до 750 °С для последующего сопоставления с результатами физической разгонки. В ООКНИН наработана и постоянно пополняется база знаний, предмет которой — качество перерабатываемого в Компании нефтяного сырья.

С 2005 г. по настоящее время на базе ООКНИН успешно функционирует испытательный центр «Нефть, нефтепродукты и химреагенты» с широким приборно-методическим обеспечением и перечнем объектов испытаний, аккредитованный в Национальной системе аккредитации и включенный в Национальную часть реестра ИЛ ЕАЭС.

В рамках импортозамещения и разработки собственных продуктов новое развитие получает опытно-экспериментальное производство института (ОЭП). В ОЭП отрабатываются технологии производства разрабатываемых институтом масел, пакетов присадок с последующей передачей их для крупнотоннажного производства на маслозаводы, а также производится малотоннажная продукция. Собственное производство института включает в себя выпуск индустриальных (ИГП, ИЛС, ИГС и др.) и электроизоляционных масел, масел и жидкостей рабоче-консервационных, технологических, огнестойких, а также присадок и реагентов-ингибиторов. ОЭП выпускает более 30 наименований различных масел и присадок, в том числе уникальные индустриальные масла с высоким классом чистоты, которые не уступают по качеству импортным аналогам. За короткий срок освоены технологии производства масла К4-20 для компрессоров высокого давления, пакета присадок РН-П-ИГС для гидравлических масел, масла МДПН-С2 для погружных насосов, работающих на больших глубинах в жестких условиях, и т. д.

Особое внимание в институте, как и в ПАО «НК «Роснефть»» в целом, уделяется развитию кадровой политики. Ведь именно высококвалифицированные

специалисты — основа научно-технического прогресса в любой отрасли. Ведется работа по закреплению и адаптации молодых кадров, поддержке научной карьеры под руководством опытных наставников. Только за последний год число сотрудников, проходящих обучение в аспирантурах ведущих вузов страны, выросло вдвое. Как молодые, так и опытные специалисты нацелены на максимальную самореализацию, чему способствует и участие в корпоративных программах обучения. Одно из последних достижений молодых ученых института — призовое место в XVII Межрегиональной научно-технической конференции молодых специалистов ПАО «НК «Роснефть»» в секции «Научные и экспериментальные исследования». Два года подряд АО «СвНИИ НП» становится призером Всероссийского конкурса «100 лучших товаров России».

В ближайших планах института — продолжение программы по импортозамещению сырьевых составляющих, дальнейшая диверсификация производственного портфеля. В приоритете и развитие цифровизации во всех сферах деятельности, а также автоматизация передачи и обработки данных, поступающих с заводов. Мы рассчитываем создать собственный программный продукт, который позволит агрегировать параметры технологической работы установок и лабораторной аналитики заводских служб. Успешная деятельность СвНИИ НП невозможна без научной и производственной кооперации с нашими партнерами — корпоративными и отраслевыми институтами, институтами РАН, ведущими вузами страны, промышленными производствами.

На пороге значимой даты институт принимает вызовы времени и достойно на них отвечает — собственными разработками и технологиями. Наличие в команде СвНИИ НП высококвалифицированных специалистов по фундаментальным наукам и прикладным научным дисциплинам позволяет решать задачи отраслевого инжиниринга и развивать новые технологии на высоком уровне. Сегодня институт занимается не только научными исследованиями, но и выполняет задачи инженерно-технологического сопровождения процессов нефтепереработки (а с недавних пор и газопереработки, и нефтехимии); проводит аналитическую работу с применением комплекса уникального лабораторного оборудования и широкой методической базы. Все решаемые специалистами задачи продиктованы текущими производственными потребностями как предприятий ПАО «НК «Роснефть»», так и нефтяной отрасли в целом. При этом слаженная и эффективная работа всего коллектива служит тем фундаментом, на который опирается корпоративная наука.

Шейкина Н. А., канд. хим. наук  
 (АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск)  
 E-mail: SheykinaNA@sni.rosneft.ru

## ИННОВАЦИОННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ АО «СВНИИ НП», РЕАЛИЗУЕМЫЕ И ПЛАНИРУЕМЫЕ К ВНЕДРЕНИЮ

**Ключевые слова:** научно-исследовательский институт, инновационное развитие, целевой инновационный проект, импортозамещение, продукты нефтепереработки и нефтехимии, внедрение.

АО «СвНИИ НП» (Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке) осуществляет инновационную деятельность по направлению «Наука в нефтепереработке и нефтехимии» в составе ПАО «НК «Роснефть» (далее — «Компании»). В компетенции института — разработка и внедрение новых технологий для решения ключевых производственных задач в соответствии со стратегией развития Компании.

В статье приводятся итоги научной деятельности института в связи с 65-летним юбилеем со дня его основания. Рассматриваются основные перспективные задачи, требующие решений, и состояние научного потенциала института.

УДК 061.6:665.6

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-8-14

Сегодня НК «Роснефть» занимает лидирующие позиции по разработке и внедрению передовых технологий и инноваций. Активное и последовательное инновационное развитие Компании выражается в постоянном создании, совершенствовании и внедрении новейших передовых технологий и оборудования, адаптации и использовании передового опыта, повышении качества управления и контроля над бизнес-процессами, а также в непрерывном росте компетенции специалистов.

Программа инновационного развития НК «Роснефть», направленная на создание и внедрение новых технологий, осуществляется на базе корпоративных научно-исследовательских институтов, которые обладают необходимым научно-техническим потенциалом для решения поставленных ключевых научных и производственных задач в интересах Компании.

Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке — один из научных центров, который осуществляет свою инновационную деятельность по направлению «Наука в нефтепереработке и нефтехимии» в составе крупнейшей нефтяной компании «Роснефть».

Вхождение института в структуру Компании открыло широкие возможности для дальнейшего развития научного потенциала и инновационной деятельности благодаря обновлению материально-технической

базы и повышению научно-технического уровня сотрудников. Исторически сложилось так, что одним из важнейших направлений в деятельности института стала разработка научных основ и технологий производства смазочных материалов, присадок к маслам и топливам. В настоящее время институт сохраняет свои лидирующие позиции среди предприятий нефтеперерабатывающей отрасли по разработке и совершенствованию как технологии получения, так и ассортимента смазочных материалов и присадок к ним.

К крупным научным достижениям института за последнее десятилетие следует отнести разработки технологий получения новых уникальных дефицитных масел специального назначения; гидравлических, энергетических, электроизоляционных масел на нефтяной и синтетической основах; технологических жидкостей для оборудования различных отраслей промышленности.

Чтобы обеспечить работоспособность погружного насосного оборудования глубинных скважин нефте-, газодобывающих компаний РФ, в институте был разработан ассортимент отечественных электроизоляционных масел МДПН, МДПН-С, МДПН-С2, которые не уступают импортным аналогам, выпускаемым компанией REDA. Все масла прошли промышленные испытания на оборудовании крупных нефтедобывающих предприятий — АО «Самаранефтегаз»,

АО «Томскнефть» ВНК, ООО «РН-Ставропольнефтегаз» — и имеют допуск к производству и применению; составы масел защищены патентами РФ. Разработанные масла соответствуют требованиям методических указаний «Единые технические требования к УЭЦН, ШСНУ, НКТ и другому оборудованию для добычи нефти» № П1-01.05М-0005, Версия 6.00, и вырабатываются под брендом «МДПН», принадлежащим институту как производителю.

В контексте более широкого применения сложной техники и возросших требований потребителей, специалистами института разработана линейка масел РН-И-Г-С-(д), предназначенных для гидравлических систем прецизионного промышленного оборудования. Гидравлические масла, включающие сбалансированную композицию присадок, обеспечивают предотвращение накопления частиц загрязнений в системе, фильтруемость масла через фильтры сверхтонкой очистки 3–5 мкм и менее, в том числе и с водой. Гидравлические масла РН-И-Г-С-(д) испытаны и допущены к применению в оборудовании АО «АвтоВАЗ», применяются на предприятиях ПАО «Горно-металлургическая компания „Норильский никель“», «Волжский трубный завод», «Мотовилихинские заводы» и др.

Рассматривая в качестве приоритета повышение надежности и эффективности специальной техники, в результате фундаментальных и прикладных исследований в области гидрогенизационных процессов специалисты института сформировали новый научный подход к созданию маловязких гидравлических масел для автономных гидроприводов систем управления специальной техники. С помощью этого подхода были созданы рецептуры масел МГ-5-Б, МГ-7-Б, МГ-10-Б с гарантийными сроками хранения и эксплуатации гидравлических систем ракетно-космической техники (РКТ) в течение 15–20 лет и более, разработаны и внедрены инновационные технологии их производства. Эффективность предложенного подхода подтверждена промышленным освоением производства масел МГ-7-Б, МГ-10-Б АО «НПЦ Спецнефтьпродукт» из основы, полученной в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», и применением разработанных гидравлических масел в изделиях специальной техники на протяжении 30 лет. Масло МГ-5-Б производится специалистами института по запросу одного из ведущих предприятий ГК «Роскосмос» АО «РКЦ «Прогресс»».

В основу комплекса инновационных работ по разработке нефтяного компрессорного масла К4-20, применяемого в высоконагруженных поршневых компрессорах воздуха высокого давления (ВВД), выполненного по поручению Компании, заложены результаты оригинальных исследований в области процесса гидрирования при высоких давлениях высоковязкого сырья, моделирования продуктов программируемого углеводородного состава при разработке основы компрессорного масла. В процессе разработки компрессорного масла К4-20 на



основе химмотологического анализа были определены ключевые требования к компрессорным маслам 4-й эксплуатационной группы и разработан новый рецептурно-технологический вариант формирования комплекса эксплуатационных свойств масла, включающий сбалансированную композицию присадок, которая синергетически совмещена с уникальным химическим составом основы. Результатом научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-промышленных работ является разработка нового состава и технологии производства нефтяного масла К4-20 (СТО 00151911-005-2010 с изм. 1–4).

В целях расширения ассортимента компрессорных масел 4-й эксплуатационной группы, применяемых в современных воздушных компрессорах, в 2019–2021 гг. специалистами института разработано синтетическое компрессорное масло К4-20м (СТО 00151911-001-2019). Благодаря положенному в основу комплексному химмотологическому подходу, включающему усовершенствованную технологию и натурные испытания, подтвержден не только требуемый ресурс эксплуатации компрессоров ВВД, но и получена разрешительная документация на применение масла в наиболее ответственном компрессорном оборудовании. Производство и поставка линейки компрессорных масел — нефтяного К4-20 (вырабатывается и поставляется с 2012 г.) и синтетического К4-20м — организовано на производственной площадке института.

Учеными института предложен новый научный подход к разработке конкурентоспособного пакета присадок к минеральным гидравлическим маслам уровня HLP, основанный на оптимизации рецептурных и технологических факторов и заключающийся в оценке степени синергизма индивидуальных присадок в смеси и коллоидной стабильности смазочных материалов. Полученные при этом аналитические зависимости были использованы при разработке рецептуры и технологии производства первого отечественного пакета присадок РН-П-ИГС для получения современных гидравлических масел уровня HLP. Разработанный пакет присадок заменяет импортные пакеты присадок компаний Afton и Lubrizol. Пакет поставлен на производство

на площадке института. С 2019 г. производство масла И-Г-С-100 в АО «АНХК» для потребностей ПАО «Горно-металлургическая компания „Норильский никель“» налажено с использованием разработанного пакета присадок.

Институтом разработана технология прямого алкилирования 2-гидроксibenзойной (салициловой) кислоты олигомерами этилена в реакторе проточного действия, внедрение которой позволит сократить количество технологических стадий процесса производства алкилсалициловых кислот по сравнению с технологией, применяемой в настоящее время в ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» (ООО «НЗМП»). Кроме того, внедрение технологии позволит снизить затраты на производство и себестоимость АСК и алкилсалицилатных присадок, а также повысить их качество. Экономический эффект проекта достигается за счет более высокого качества моющих присадок, необходимых для получения моторных и гидравлических масел премиального уровня.

С 2010 г. в институте развивается направление по разработке присадок к моторным топливам. Были разработаны способ синтеза, композиция и технология производства антикоррозионной присадки РН-АТ-8.002, обеспечивающей эффективную антикоррозионную защиту топливной аппаратуры автомобилей, а также емкостей и трубопроводов для хранения и перекачки бензинов, содержащих оксигенатные добавки. Разработана и освоена технология получения антистатической присадки АСП-3, предназначенной для обеспечения пожаробезопасности нефтепродуктов путем повышения удельной объемной электропроводности и снижения статической электризации светлых и углеводородных растворителей. Коммерческая наработка антистатической присадки АСП-3 осуществляется в опытных условиях института.

В период с 2019 г. и по настоящее время накопленный в институте опыт позволяет сфокусировать инновационную деятельность специалистов на диктуемых временем наиболее важных для Компании проектах и определить в качестве приоритетных следующие направления:

- проведение прикладных исследований, обеспечивающих разработку и внедрение новых видов смазочных материалов с целью расширения ассортимента выпускаемых смазочных материалов в Компании;
- создание целевой линейки отечественных конкурентоспособных пакетов присадок для снижения доли закупок импортных пакетов присадок; улучшения качества и снижения себестоимости выпускаемых масел;
- импортозамещение смазочных материалов для оборудования нефтепереработки, нефтедобычи за счет собственных разработок в целях исключения зависимости от нарастающих санкционных рисков и возможных ограничений, связанных с поставкой импортных смазочных материалов.

Последнее пятилетие было успешным для нашего института во всех направлениях его деятельности. В рамках выполнения Стратегии развития присадочного бизнеса и реализации программы импортозамещения специалистами института успешно завершены научные исследования по разработке первого отечественного пакета присадок РН-АР-4.001 для гидравлических масел уровня HVLP. Впервые в РФ результатом работы по созданию собственного пакета присадок явилось получение одобрения ведущего международного производителя сложного гидравлического оборудования Bosch Rexroth. В настоящий момент НК «Роснефть» — единственная отечественная компания, которая имеет одобренный Bosch Rexroth пакет для производства гидравлических масел. Пакет присадок РН-АР-4.001 поставлен на производство в АО «СвНИИ НП».

Расширяется научно-техническое сотрудничество института с ведущим производителем смазочных материалов Компании и крупнейшим производителем присадок в России ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Развитие системы услуг, целенаправленное улучшение качества работ позволили институту не только увеличить объем выполняемых работ, но и внести свой вклад в развитие масляного бизнеса ООО «НЗМП», реализацию перспективных проектов по производству присадок, пакетов присадок. Одно из серьезных достижений совместной деятельности ученых института и специалистов завода — разработка инновационной технологии производства синтетических сульфонов кальция, позволяющей получать высококачественные моющие присадки к смазочным маслам с высокими антиокислительными, антикоррозионными и противоизносными свойствами. В настоящее время наработанные нейтральные и среднещелочные синтетические сульфонаты кальция в составе пакета К-150 в судовом масле для дизельных двигателей марки М-14Г2ЦС успешно прошли лабораторно-стендовые испытания. Разработанная технология базируется на отечественном сырье, требует минимального аппаратного оснащения и планируется к внедрению в ООО «НЗМП» в целях расширения ассортимента выпускаемой продукции завода за счет производства линейки синтетических сульфонов различного уровня щелочности.

Совместно с ООО «НЗМП» разработан отечественный многофункциональный пакет присадок РН-SL для моторных масел премиального уровня для бензиновых двигателей. Компоненты отечественного производства, входящие в состав пакета РН-SL, обеспечивают надежную работу двигателя, очищают и устраняют существующие отложения и предотвращают образование новых, продлевая срок службы двигателя и автомобиля в целом. В апреле 2022 г. в ООО «НЗМП» была наработана первая промышленная партия пакета присадок РН-SL и приготовлена опытная партия моторного масла Rosneft Magnum Maxtec 5W-40 с пакетом присадок РН-SL. Тогда же

были проведены квалификационные испытания, на основании которых была оформлена разрешительная документация по допуску в промышленное производство ООО «НЗМП» пакета присадок РН-SL по ТУ 38.4011215-2015. Применение отечественного пакета присадок РН-SL и синтетических сульфонов в качестве моющих присадок к современным смазочным маслам позволит Компании выпускать моторные масла, соответствующие более жестким требованиям международных стандартов SAE и API, а также снизить импортозависимость Компании от зарубежных поставок пакетов присадок и расширить внутренний рынок сбыта масел.

Используя свой опыт, теоретические и практические знания, специалисты института организуют и проводят испытания моторных масел, получают одобрения от производителей техники. Так, проведены моторные испытания в двигателях ПАО «КАМАЗ» и ПАО «Автодизель» опытных партий моторных масел уровня API CI-4/SL (Rosneft Diesel 3 10W-40 и 15W-40 с пакетом присадок Комплексал 7323 и бустером Комплексал 7324) и в двигателях АО «АВТОВАЗ» масел Роснефть Maximum (5W-40, 10W-40) API SL/CF с пакетом присадок РН-SL; Rosneft Magnum Maxtec (5W-30, 5W-40, 10W-40) API SL/CF с пакетом присадок Комплексал-7323; Rosneft Magnum Ultratec (5W-40, 10W-40) API SN, SM/CF с пакетом присадок РН-SL и бустером РН-АР-9.001. Получены соответствующие заключения и рекомендации к применению.

Институт продолжает осуществлять взаимодействие с ведущими конструкторскими бюро и предприятиями ракетно-космической отрасли России АО «РКЦ «Прогресс», АО «ГКНПЦ имени М. В. Хруничева», АО «ГРЦ Макеева» в области разработки составов и технологий производства маловязких гидравлических масел для перспективной РКТ, оформления протоколов гарантийных обязательств на применение масел в изделиях РКТ и сопровождения эксплуатации масел. С опорой на разработанную учеными института методологию прогнозирования продолжительности эксплуатации маловязких гидравлических масел для автономных гидроприводов систем управления РКТ, основанную на комбинации результатов лабораторного искусственного старения с данными натурной эксплуатации, были проведены (совместно с АО «ВНИИ НП») исследования и испытания, обосновывающие увеличение до 30 лет гарантийных сроков хранения и эксплуатации гидравлического масла МГ-7-Б для новых изделий ракетной техники.

В целях организации работы по снижению зависимости от импорта смазочных материалов АО «СвНИИ НП» совместно с ООО «РН-Смазочные материалы» с 2015 г. на постоянной основе проводят работы по импортозамещению смазочных материалов. По итогам выполненных работ выданы рекомендации по импортозамещению смазочных материалов на более чем десяти нефтеперерабатывающих предприятиях Компании: НК НПЗ, АЗП, СНПЗ, ННК,

КНПЗ, АНХК, АНПЗ ВНК, РН-Комсомольский НПЗ, РНПК, РН-Туапсинский НПЗ и НЗМП. Выданы заключения о возможности замещения более 200 марок импортных масел и 70 марок пластичных смазок на продукты производства Компании, среди которых особое место занимают гидравлические масла Rosneft Gidrotec уровня HLP и HVLP с разработанным в институте пакетом присадок РН-П-ИГС.

В настоящее время в условиях беспрецедентных западных санкций в отношении России институт продолжает работу по замещению импортных материалов отечественными продуктами, а также решает задачи, связанные с созданием технологий производства конкурентоспособных смазочных материалов для импортного оборудования, применяемого на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях Компании. Для его эксплуатации и сервисного обслуживания вплоть до 2022 г. ежегодно закупались масла и смазки европейских и американских производителей, таких как Mobil, Shell, BP, CASTROL, FUCHS, CHEVRON, Kluber и др. Сокращение объема поставок масел перечисленных компаний и создавшийся дефицит масел в ближайшей перспективе могут привести к снижению эксплуатационного ресурса ответственного оборудования и выводу его из строя. В целях минимизации данных рисков в институте были инициированы научно-исследовательские работы по разработке синтетических компрессорных масел на полигликолевой основе, потребителями которых являются предприятия нефтепереработки и нефтегазодобычи Компании. Разработка ассортимента и технологии производства отечественных синтетических компрессорных масел для винтовых компрессоров позволит организовать в Компании их собственное промышленное производство.

В связи с отсутствием в РФ отечественных технологий получения пакетов присадок, равно как и самих отечественных пакетов присадок для моторных масел, применяющихся в стационарных газовых двигателях, для беззольных индустриальных масел в Компании высокоперспективными считаются реализуемые институтом инновационные проекты по созданию пакетов присадок к индустриальным маслам.

Специалисты АО «СвНИИ НП» приступили к разработке первого отечественного пакета присадок для применения в выпускаемых Компанией моторных маслах линейки Rosneft Energotec. Разрабатываемый пакет присадок позволит перевести производство моторных масел полностью на отечественные компоненты и заменить не только пакет Infineum M7280, но и пакет Infineum M7290, который применяется в моторных маслах для автомобильной техники, работающей на газе.

В то же время специалистами института реализуются работы по разработке первого отечественного пакета присадок для беззольных (не содержащих металлы) индустриальных масел, которые применяются в гидросистемах тяжело нагружен-

ного промышленного и станочного оборудования с числовым программным управлением, термопластавтоматов, в подвижной технике и на морских судах в узлах, работающих в условиях высоких температур и давлений. Кроме того, применение беззольных пакетов присадок будет отвечать постоянно повышающимся нормам экологических требований для гидравлических и компрессорных масел. Пакет присадок будет разработан для использования в промышленных маслах линейки Rosneft Gidrotec ZF HLP, Rosneft Gidrotec ZF HVLP (гидравлические масла) и Rosneft Compressor VDL (компрессорные масла), выпускаемых Компанией. Решение поставленных перед институтом задач позволит создать отечественные пакеты присадок на уровне импортных аналогов, развить производство пакетов присадок на заводах Компании.

Одно из базовых направлений деятельности института — выполнение работ, связанных с проведением регулярного мониторинга основных технологических установок с применением принятых в науке и практике критериев оценки их эффективности. Опираясь на разработанные в институте методологические подходы, специалисты института, в частности, осуществляют мониторинг технологических процессов производства масел. Учет рекомендаций по управлению режимом экстракции с учетом углеводородного состава сырья позволил повысить стабильность работы установок деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации, гидроочистки, отборов целевых продуктов нормируемого качества в «НЗМП», «АНХК», «Башнефть-Новойл».

Приведенные в статье результаты наиболее значимых работ были достигнуты под руководством д-ра техн. наук В. А. Тыщенко, А. К. Карпухина, канд. хим. наук Н. А. Шейкиной специалистами отдела масел института канд. техн. наук М. А. Жумляковой, Л. А. Радченко, И. А. Гавриловой, Г. В. Тимофеевой, А. В. Шейкиным, И. Г. Ларионовой, М. С. Ереминым, канд. техн. наук А. В. Бесковой, Н. В. Димитриевой, канд. хим. наук Н. С. Баклан, А. В. Тарасовым, О. Н. Соколовой, В. Е. Медведевой, канд. техн. наук И. А. Куликовой, Т. И. Наумовой, И. А. Гусевой, Ю. А. Моршанской, О. М. Кошевой при участии специалистов отдела оценки качества нефти и нефтепродуктов, руководимого д-ром техн. наук И. И. Занозиной.

С 2002 года в институте активно развивается научно-техническое направление в области получения нефтяных битумов и переработки тяжелых нефтяных остатков. За 21 год активной деятельности специалистами института (д-ром техн. наук П. М. Тюкилиной, Л. В. Зиновьевой, канд. хим. наук В. А. Погуляйко, канд. техн. наук А. А. Андреевым, канд. хим. наук Ж. Р. Поповой, канд. хим. наук В. В. Поздняковым, А. Г. Егоровым, О. С. Фалиной и др.) выполнен большой объем научных и опытно-конструкторских работ, направленных на повышение качества дорожных битумов и отработку технологий получения новых марок битумных вяжущих по передовым российским и зарубежным стандартам качества.

За это время, совместно с коллегами из других институтов и Компании, получено 8 патентов РФ на изобретения, опубликовано 28 научных статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, включая 4 в зарубежных изданиях, 21 тезис докладов в сборниках научных конференций. В 2021 г. систематизированные данные по основным результатам выполненных исследовательских работ опубликованы в книге «Производство нефтяных дорожных вяжущих» (авторы П. М. Тюкилина, А. А. Гуреев, В. А. Тыщенко).

Разработаны технологии производства дорожных битумов по СТО Автодор 2.1-2011 (2013–2014 гг.); оптимизированы технологии получения кровельных битумов и полимерно-битумных вяжущих материалов (2008–2009 гг.), корпоративные стандарты на битумы нефтяные дорожные БНД-Роснефть, СТО 001151911-004-2009 на битумы улучшенного качества, проект стандарта на битумные основы для производства компаундированных дорожных битумов.

На основе накопленного опыта и компетенций в 2018 г. по решению Компании на базе АО «СвНИИ НП» для проведения прикладных исследований, направленных на расширение ассортимента выпускаемых нефтяных битумов, разработку и внедрение новых битумных продуктов, моделирование процессов нефтепереработки для каждого НПЗ с целью адаптации промышленной технологии производства битумов к возможным изменениям качества исходного сырья, был образован Специализированный институт по развитию технологий битумных вяжущих и асфальтобетонов (СИ БИТ) как центр аккумуляции компетенций Компании в сфере битумных материалов. СИ БИТ укомплектован высококвалифицированным персоналом и оснащен современным лабораторным оборудованием, позволяющим выполнять широкий спектр исследовательских работ по битумной тематике, в том числе по новым актуальным направлениям в дорожной отрасли последних лет по методологии SuperPave, отраженных в ГОСТ Р 58400.1–2019 и ГОСТ Р 58400.2–2019.

Основные потребители услуг СИ БИТ — нефтеперерабатывающие заводы ПАО «НК «Роснефть»», в состав которых входят битумные производства, а также ООО «РН-Битум». Специалистами специализированного института накоплен опыт выполнения работ не только для внутренних заказчиков, но и для сторонних организаций: ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ООО «Битумная Евразийская Компания», корпорации «Техниколь», Хабаровского НПЗ, ЗАО «Мягкая кровля», ООО «Битумное производство».

За последнее время силами СИ БИТ были разработаны и внедрены в производство на битумных производствах Компании 11 технологий для получения нефтяных дорожных битумов и три технологии для кровельных битумов по действующим стандартам. Ведутся работы по постановке на производство технологий согласно ГОСТ Р 58400.1–2019 (2020–2023 гг.).

Сфера деятельности и компетенции СИ БИТ позволяют активно участвовать в обсуждении проектов национальных стандартов по битумным вяжущим, разрабатываемых Техническим комитетом по стандартизации № 418 «Дорожное хозяйство». Представители института принимают активное участие с пленарными докладами в конференциях и семинарах, посвященных тематике битумных материалов и их использования в строительстве. В 2019 г. заключены соглашения о сотрудничестве с отраслевыми федеральными институтами ФДА «Росавтодор» (РосдорНИИ) и ГК «Автодор» (АвтодорИнжиниринг), позволяющие обмениваться накопленным опытом в сфере битумных вяжущих и дорожного строительства.

За годы существования института здесь сложились научные школы в области гидрогенизационных процессов, получения базовых масел, смазочных материалов, нефтехимических продуктов, в том числе присадок и синтетических масел, в сфере получения нефтяных битумов и переработки тяжелых нефтяных остатков, аналитического сопровождения технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Ученые института, которые внесли существенный вклад в теорию и практику отраслевой науки, создание и практическое внедрение отечественных смазочных материалов, битумов, разработку системы и методов испытаний — это д-р техн. наук К. М. Бадыштова, д-р техн. наук Т. Н. Шабалина, д-р техн. наук В. В. Григорьев, д-р техн. наук К. В. Прокофьев, д-р техн. наук В. А. Тыщенко, д-р хим. наук С. В. Котов, канд. техн. наук Э. Б. Иванкина, канд. техн. наук А. А. Чесноков, канд. хим. наук Д. Е. Дискина, канд. техн. наук Н. И. Григорьева, канд. техн. наук А. П. Козловцев, канд. техн. наук Г. В. Суровская, канд. техн. наук С. В. Тюмкин, канд. техн. наук О. П. Ушатинская, канд. хим. наук Н. Г. Кожаева, канд. хим. наук В. А. Погуляйко, С. В. Образцов и многие другие.

За 65 лет деятельности института зарегистрировано более 180 патентов и авторских свидетельств на изобретения, продано 25 лицензий, защищено 8 докторских и 38 кандидатских диссертаций; опубликован ряд монографий, справочников, тематических обзоров; выпущено более 1530 статей и научных докладов участников съездов, симпозиумов, конференций. Многие разработки ученых и молодых специалистов института удостоены наградами различного ранга: медалями Всероссийского выставочного центра, дипломами и премиями Совета Министров РФ, им. академика Губкина, авиастроителя А. А. Микулина, Правительства РФ, Министерства обороны России, Минэнерго, ПАО «НК «Роснефть» и др.

В 2021 г. диплом лауреата Всероссийского конкурса «100 лучших товаров России» был присвоен продукту собственной разработки «Антистатическая присадка АСП-3». В настоящее время постоянными потребителями присадки являются более 30 предприятий по всей России. Дипломантом конкурса стал

также продукт разработки института «Пакет присадок РН-П-ИГС» для гидравлических масел уровня HLP и HVLP, успешно используемый в маслах Компании взамен импортных пакетов присадок. За указанные достижения институт удостоен почетного знака «Отличник качества» Российской Федерации и права его использования на паспортах качества выпускаемой продукции, что существенно повысило имидж АО «СвНИИ НП» и Компании в целом.

Высокому научному уровню разработок института, активному накоплению научного потенциала, общему поддержанию и развитию инновационного процесса способствуют тесное взаимодействие института с научными центрами Академии наук России, российскими вузами, малыми и средними инновационными предприятиями, а также развитие международного сотрудничества, постоянная целенаправленная работа по подготовке собственных научных кадров. Планируя свое развитие в долгосрочной перспективе, институт стремится сформировать надежный кадровый резерв и уже сегодня активно сотрудничает с вузами в подготовке инженерных и научных кадров по специальностям, востребованным в АО «СвНИИ НП».

В институте реализуются программы профессиональной переподготовки специалистов, повышения квалификации собственных научных кадров в рамках системы подготовки аспирантов и докторантов в соответствии со Стандартом НК «Роснефть» «Об организации работ над кандидатскими и докторскими диссертациями».

#### Выводы

Таким образом, в последнее десятилетие в составе нефтяной компании «Роснефть» научному коллективу СвНИИ НП удалось решить ряд специализированных задач, разработав собственные импортозамещающие продукты и технологии, направленные на развитие технологической независимости Компании и укрепление технологического суверенитета в условиях неблагоприятной внешней конъюнктуры.

Краткий анализ тематик научных работ института показывает, что в указанный период значительно увеличился объем научных исследований в области разработки смазочных материалов, пакетов присадок к маслам и топливам, получения нефтяных битумов и переработки тяжелых нефтяных остатков; кроме того, расширился диапазон решаемых задач. При этом заметно возросли глубина исследований и практический выход, заключающийся во внедрении результатов научной деятельности института.

Активная позиция Компании и руководства института, высокий научно-технический уровень сотрудников, прочные связи с другими корпоративными научно-исследовательскими и проектными институтами, широкая кооперация с предприятиями промышленности обеспечивают востребованность СвНИИ НП в настоящее время и позволяют ему выступать в роли организации по научному инициированию, реализации и внедрению новых инновационных разработок.



Sheykina N. A.

(JSC "Middle Volga Oil Refining Research Institute" (JSC "MidVolgaNIINP"), Novokuybyshevsk)

### Innovative Achievements and Developments of JSC "MidVolgaNIINP", Implemented and Planned for Implementation

**Keywords:** research institute, innovative development, target innovative project, import substitution, oil refining and petrochemical products, implementation.

#### Abstract

JSC "MidVolgaNIINP" (Middle Volga Research Institute for Oil Refining) carries out its innovative activities in the

direction of "Science in oil refining and petrochemistry" as part of a complex of research and design institutes of Rosneft. Institute specialists conduct scientific research in the field of development of lubricants, additive packages for oils and fuels, production of oil bitumen and processing of heavy oil residues. The priority direction of scientific and technical activity of the Institute is the import substitution of lubricants and additives to them.

This article presents the results of the scientific activities of the Institute in connection with the 65th anniversary of its foundation. The main long-term tasks requiring solutions and the state of the scientific potential of the institute are considered.

Радченко Л. А.<sup>1</sup>; Моршанская Ю. А.<sup>1</sup>; Бескова А. В.<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Жумлякова М. А.<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Лейметер Т. Д.<sup>2</sup>, канд. техн. наук

(<sup>1</sup> АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»

(АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск; <sup>2</sup> ООО «РН-Смазочные материалы», Рязань)

E-mail: radchenkola@sni.rosneft.ru

## ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПАКЕТОВ ПРИСАДОК К ГИДРАВЛИЧЕСКИМ МАСЛАМ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ТЕХНИКИ

**Ключевые слова:** пакет присадок, гидравлические масла, квалификационные испытания, тестовые испытания, одобрение OEM.

Представлены исследования по разработке пакетов присадок для современных гидравлических масел уровня HLP и HVLP. Разработанные пакеты присадок успешно прошли квалификационные испытания на соответствие требованиям международного стандарта DIN 51524-2,3 и получили одобрение ведущих мировых производителей гидравлического оборудования фирм Danieli и Bosch Rexroth.

УДК 665.765-404.038.1

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-14-20

#### Введение

АО «СвНИИ НП» с 1969 г. является отечественным центром по разработке и усовершенствованию технологии и ассортимента гидравлических масел различного поколения для промышленного оборудования. Высококвалифицированные специалисты института осуществляют техническое сопровождение и авторский надзор за применением масел потребителями.

В институте разработаны гидравлические масла трех поколений: в 1970-е гг. — серии ИГП, в 1990-е — серии И-Г-С(д) [1] и в 2010 г. — РН-И-Г-С(д) [2], которые до настоящего момента успешно применяются на многих предприятиях страны [3]. Процесс производства

этих масел протекает по традиционной технологии и заключается в последовательном смешении функциональных присадок с базовой основой.

В связи с возросшими требованиями к качеству смазочных материалов и прогрессом в области машиностроения высокотехнологичное производство масел в настоящее время осуществляется с применением многофункциональных пакетов присадок. Применение пакета присадок позволяет значительно упростить технологический процесс производства масел за счет оптимизации схем установок компаундирования масел, уменьшения потерь при транспортировке, затаривания и дозировки присадок, а также понизить содержа-

ние присадок и повысить качество масел за счет синергизма действия компонентов.

В России для производства современных гидравлических масел использовали пакеты присадок зарубежного производства. Чтобы обеспечить конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках смазочных масел, а также снизить зависимость отечественных производителей горюче-смазочных материалов от зарубежных производителей присадок, в рамках программы по импортозамещению в 2013 г. в АО «СвНИИ НП» начались масштабные научно-исследовательские работы по созданию первого отечественного пакета присадок к гидравлическим маслам для промышленного оборудования. Цель работы заключалась в создании пакетов присадок и смазочных масел с максимальным использованием отечественных компонентов, способных заместить импортные аналоги. При этом руководствовались принципом преимущественного использования присадок собственного производства ПАО «НК „Роснефть“».

#### Основная часть

В рамках выполнения работы с целью исследования процессов, протекающих в маслах на уровне наноразмерных структур, и регулирования межмицеллярных взаимодействий для создания синергетических эффектов была разработана методика измерения размера мицелл присадок и пакетов присадок, основанная на динамическом рассеивании света на лазерном анализаторе [4]. На основе теоретических и эксплуатационных закономерностей коллоидной химии тщательно подбирались синергетические сочетания функциональных присадок и их количественные соотношения для достижения высокой эффективности и коллоидной стабильности пакета присадок.

Разработанный пакет присадок должен был обеспечивать гидравлическим маслам высокие противоизносные, антикоррозионные и антиокислительные свойства. Учитывая, что гидравлические масла работают в условиях обводнения, к ним предъявляют также особые эксплуатационные требования, определяющие работу масла в присутствии воды (высокая фильтруемость с водой, гидролитическая стабильность и деэмульгирующие свойства). Достижение требуемого уровня данных показателей — сложная задача, поскольку улучшение одного показателя приводит к снижению другого. Поэтому все компоненты, входящие в состав пакета присадок (противоизносные, антиокислительные, антикоррозионные, диспергирующие и другие присадки), подбирались в сбалансированном соотношении, при котором достигались высокие эксплуатационные свойства масла.

Как следствие, с опорой на огромный опыт в разработке гидравлических масел в 2016 г. был создан и внедрен в производство высокоэффективный пакет присадок РН-П-ИГС, который обеспечивает гидравлическим маслам уровня HLP соответствие



требованиям международного стандарта DIN 51524-2 и находится на уровне импортных аналогов. Разработанный пакет присадок РН-П-ИГС в составе масел РН-И-Г-С(п) успешно прошел квалификационные и тестовые испытания и получил одобрение на применение в оборудовании итальянской фирмы Danieli.

Получен патент на изобретение № 2575171 «Состав и способ получения пакета присадок к гидравлическим маслам и гидравлическое масло, его содержащее», опубликованный 20.01.2016 [5].

В связи с постоянным усовершенствованием гидравлического оборудования каждые пять лет требования к гидравлическим маслам ужесточаются. Современные тенденции в разработке гидравлических масел и пакетов присадок к ним направлены на использование энергосберегающих масел, которые значительно повышают энергоэффективность и КПД работы оборудования за счет увеличения интервалов замены масла, повышения надежности и более высокой и продолжительной защиты оборудования от трения и износа [6].

Поэтому на следующем этапе инновационной деятельности АО «СвНИИ НП» были проведены исследования по разработке пакета присадок для всесезонных энергосберегающих гидравлических масел уровня HVLP.

Энергоэффективность масел достигается за счет применения полимерной вязкостной присадки, которая должна обеспечивать всесезонному гидравлическому маслу высокие вязкостно-температурные свойства и сочетать в себе превосходные характеристики при работе в условиях низких температур, оптимальные свойства фильтруемости и деэмульгируемости, а также отвечать самым строгим требованиям по стойкости к деструкции.

В России в качестве вязкостных присадок для гидравлических масел использовались только импортные компоненты. В связи с этим совместно с ведущим производителем полимеров в России были проведены исследования по разработке и подбору высокоэффективной отечественной вязкостной присадки к всесезонным гидравлическим маслам.

Подбор вязкостной присадки осуществляли по вязкостно-температурным свойствам, стойкости к механической и термоокислительной деструкции, совместимости с другими компонентами масла,



молекулярно-массовому распределению и по особым эксплуатационным свойствам гидравлических масел, отражающим требования DIN 51524-3 и производителей насосного оборудования (ОЕМ): фильтруемости с водой и без воды и гидролитической стабильности в сочетании с многофункциональным пакетом присадок [6].

На основании результатов проведенных исследований была разработана отечественная вязкостная присадка, обеспечивающая в составе гидравлических масел соответствие требованиям DIN 51524-3 и OEM. Кроме того, было установлено ее оптимальное содержание для получения гидравлических масел класса вязкости ISO VG 32 и ISO VG 46, а также выявлены закономерности влияния ее содержания на физико-химические и эксплуатационные свойства масла.

За основу для разработки многофункционального пакета присадок к всесезонным гидравлическим маслам был взят состав пакета присадок PH-П-ИГС, который был модернизирован с целью доведения качественных характеристик гидравлических масел до уровня жестких требований производителей оборудования и достижения его совместимости с вязкостной присадкой. В том числе была проведена замена в его составе импортной многофункциональной присадки отечественным аналогом. Содержание отечественных присадок в рецептуре пакета составило около 95 %.

Таким образом, в 2018 г. были разработаны многофункциональный пакет присадок PH-AP-4.001 и всесезонные гидравлические масла уровня HVLP с отечественной вязкостной присадкой и пакетом присадок PH-AP-4.001.

Разработанные всесезонные гидравлические масла успешно прошли квалификационные испытания на соответствие требованиям международного стандарта DIN-51524-3 и подтвердили высокий уровень качества, соответствующий импортным аналогам ведущих мировых производителей.

Учитывая тот факт, что всё импортное промышленное оборудование из-за гарантийных обязательств и последующего сервисного обслуживания сориентировано только на масла западных нефтяных

компаний, для применения российской продукции необходимо наличие одобрений OEM, подтверждающих соответствие масел требованиям мировых производителей техники [7].

По сравнению с DIN 51524, определяющим минимальные требования к гидравлическим маслам, аттестация масел в соответствии со спецификациями OEM предоставляет значительные преимущества производителям смазочных материалов, которые заключаются в письменном подтверждении соответствия масла требованиям спецификации OEM, выдаче допуска на применение масла в оборудовании OEM, гарантии надежной и бесперебойной работы и, как следствие, увеличению срока службы гидравлического оборудования.

Тестовые испытания масла Rosneft Hidrotec HVLP 46 с разработанным пакетом присадок PH-AP-4.001 было решено проводить в насосе фирмы Bosch Rexroth (Германия). Наличие данных одобрений — приоритетная задача как для производителей гидросистем, так и для потребителей гидравлических масел, поскольку гарантирует работоспособность масел при самых жестких условиях эксплуатации насосного оборудования.

Обязательным требованием для подачи заявки на насосное испытание является прохождение дополнительных квалификационных испытаний масел на соответствие требованиям рейтинговой оценки гидравлических жидкостей по спецификации Bosch Rexroth RDE 90235.

В основе данной спецификации лежат требования международного стандарта DIN51524-2,3, но при этом значительно ужесточены пределы допустимых значений по некоторым показателям качества, таким как термическая и гидролитическая стабильность, совместимость с эластомерами, противокоррозионные, деаэрационные и противопенные свойства.

В независимой иностранной организации были успешно проведены квалификационные испытания опытной партии гидравлического масла Rosneft Hidrotec HVLP 46 с пакетом присадок PH-AP-4.001 на соответствие требованиям спецификации Bosch Rexroth RDE 90235.

Процедура получения одобрения фирмы Bosch Rexroth — одна из наиболее комплексных, сложных, длительных и дорогостоящих в сравнении с другими производителями техники.

С целью экономии затрат на разработку оптимального состава гидравлических масел и повышения шансов на успешное прохождение насосного испытания RFT-APU-CL в Bosch Rexroth перед тестовыми испытаниями была проведена предварительная оценка трибологических свойств опытной партии масла Rosneft Hidrotec HVLP 46 на вибрационном трибометре SRV®3.

Цель трибологических испытаний заключалась в сравнении смазочной способности масла Rosneft Hidrotec HVLP 46 с пакетом присадок PH-AP-4.001 и лабораторных образцов гидравлических масел

с пакетами присадок двух зарубежных производителей, имеющих одобрение фирмы Bosch Rexroth, введенных в концентрациях, рекомендуемых их производителями.

#### Испытания на вибрационном трибометре SRV®3

Испытания на вибрационном трибометре SRV®3 (рис. 1) проводились по специальной методике, имитирующей реальные условия эксплуатации гидравлических жидкостей в насосе Bosch Rexroth. При этом выбор тестовых режимов и расчет их параметров осуществляли в соответствии с режимами и реальными условиями насосного испытания в Bosch Rexroth — RFT-APU-CL.

В качестве испытательных образцов использовали пары трения «шарик — диск», материал сопряженных поверхностей «сталь — сталь» и «нитридное покрытие — нитридное покрытие».

В испытательную камеру помещалась пара трения — шарик диаметром 10 мм в качестве верхнего подвижного образца и диск в качестве нижнего неподвижного образца. Нагруженный шарик совершает осциллирующие горизонтальные перемещения относительно неподвижного диска, вызывая трение и износ под воздействием высокочастотных линейных колебаний. До начала испытания и перед нагружением пары трения в зону контакта подава-



Рис. 1. Трибометр SRV®3 (а), испытательная камера SRV®3 (б)

лась капля испытуемого масла для имитации условий граничной смазки в ходе экспериментов [8].

После окончания экспериментов образцы шариков и дисков тщательно очищали и проводили топографический анализ пятен износа, при котором измеряли профиль поверхности износа в точке трения с помощью конфокального микроскопа и рассчитывали объем износа с помощью программы Leica Mar 6.2 (методом LS-Ebene) [8].

Изображения 3D и профильные диаграммы пятен износа на шариках после испытаний на вибрационном трибометре SRV®3 масла Rosneft Hidrotec HVLP 46 и лабораторных образцов гидравлических масел с импортными пакетами присадок представлены на рис. 2.

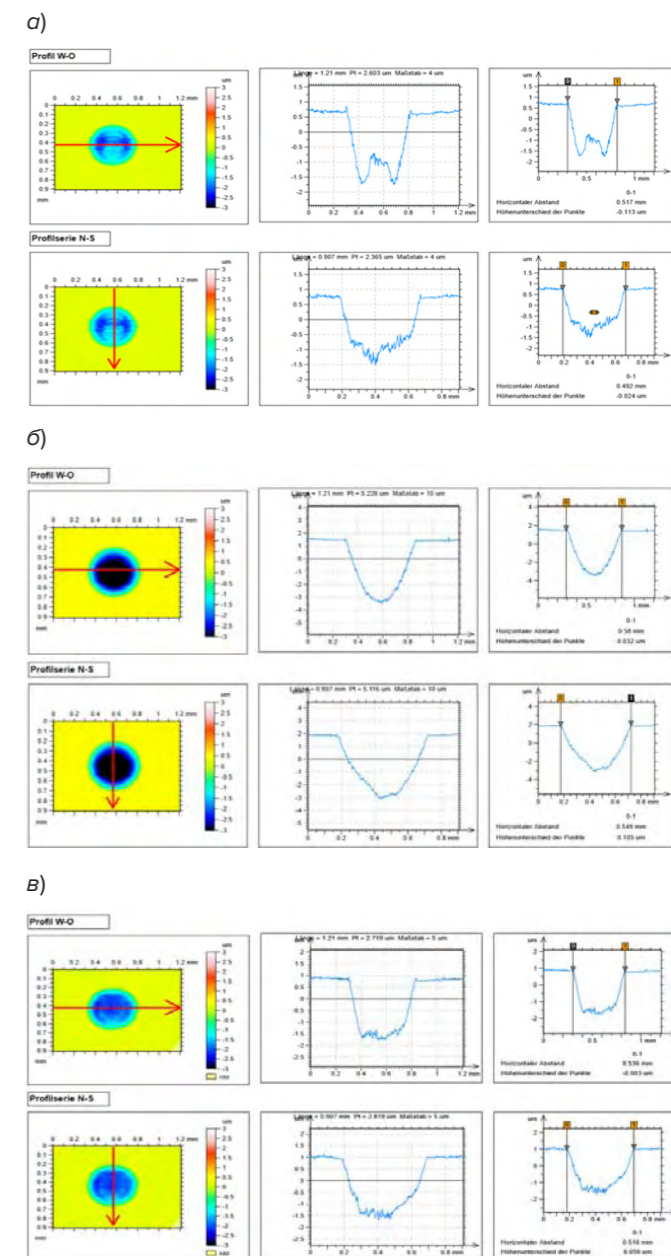


Рис. 2. Изображение 3D и профильные диаграммы пятна износа на шарике после испытания на трибометре SRV®3 масел: Rosneft Hidrotec HVLP 46 с пакетом присадок PH-AP-4.001 (а), с импортным пакетом 1 (б), с импортным пакетом 2 (в)

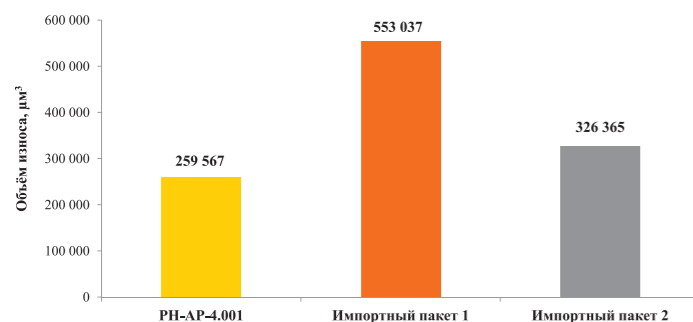


Рис. 3. Объемы износа на шариках после испытаний на трибометре SRV®3

Объемы износа на шариках после испытаний на вибрационном трибометре SRV®3 исследуемых образцов масел приведены на рис. 3.

Из рис. 2 и 3 следует, что самыми высокими противоизносными свойствами обладает гидравлическое масло Rosneft Hidrotec HVLP с пакетом присадок PH-AP-4.001. Снижение противоизносных свойств наблюдается у образца с импортным пакетом 2. Самыми низкими противоизносными свойствами обладает масло с импортным пакетом присадок 1.

Результаты предварительных трибологических испытаний на вибрационном трибометре SRV®3 подтвердили высокие противоизносные свойства гидравлического масла Rosneft Hidrotec HVLP 46.

По итогам предварительных испытаний гидравлическое масло Rosneft Hidrotec HVLP 46 с разработанным пакетом PH-AP-4.001 было направлено на насосное испытание Bosch Rexroth “RFT-APU-CL”.

#### Результаты насосного испытания Bosch Rexroth “RFT-APU-CL”

Насосное испытание Bosch Rexroth “RFT-APU-CL” (Rexroth Fluid Test Axial Piston Units Closed Loop) представляет собой пробег на установке с замкнутым контуром, включающей гидромотор с наклонным блоком цилиндров A6VM60 и насос с наклонным диском A4VG45 (рис. 4). Элементы двигателя (цилиндры и поршни) покрыты азотированным адсорбционным слоем, который представляет собой один из эффективных и распространенных способов поверхностного модифицирования, повышающих износостойкость деталей машин. Поэтому оно нашло наиболее широкое применение в тех случаях, когда основной причиной разрушения сопряженных деталей является сила трения. Однако даже при незначительном износе появляются «жесткие» частицы Fe<sub>2</sub>N, которые могут усилить разрушение хрупкой поверхности, что значительно усложняет процесс испытания и увеличивает риск получения отрицательных результатов.

Пробег жидкости на данном оборудовании осуществлялся в три этапа в течение 510 ч, после чего



Рис. 4. Испытательный блок (тандем «блок — A4VG насос / A6VM двигатель»)

детали двигателя и насоса оценивались на присутствие следов износа или повреждений поверхности. Анализ масла по спецификации Bosch Rexroth проводился до пробега, после каждого этапа и в конце испытания.

По результатам тестовых испытаний выдано заключение Bosch Rexroth, которое подтверждает, что гидравлическое масло Rosneft Hidrotec HVLP 46 успешно прошло все стадии испытания и получило допуск. В результате испытаний были отмечены высокие эксплуатационные показатели продукта по уровню защиты от износа деталей оборудования. Всесезонное гидравлическое масло Rosneft Hidrotec HVLP 46 с пакетом присадок PH-AP-4.001 внесено в рейтинговый лист Bosch Rexroth Fluid Rating List RDE 90245.

Rosneft Hidrotec HVLP 46 — первое российское гидравлическое масло с отечественным пакетом присадок PH-AP-4.001, получившее одобрение мирового лидера в производстве гидравлических насосов компании Bosch Rexroth.

Получен патент на изобретение № 2708887 «Состав и способ получения пакета присадок к гидравлическим маслам и всесезонное гидравлическое масло его содержащее», опубликованный 12.12.2019 [9].

#### Заключение

На основе многолетнего опыта и научной школы в области разработки гидравлических масел, профессионализма коллектива сотрудников, а также оснащённости лабораторий современным оборудованием, позволяющим провести исследования на соответствие требованиям международного стандарта DIN 51524-2,3, в 2016 г. специалисты АО «СвНИИ НП» разработали пакет присадок для гидравлических масел уровня HLP, а в 2018 г. — пакет присадок для всесезонных гидравлических масел уровня HVLP, которые получили одобрение ведущих мировых производителей гидравлического оборудования фирм Danieli и Bosch Rexroth.

На сегодняшний день АО «СвНИИ НП» производит пакет присадок для гидравлических масел

уровней HLP и HVLP, который в 2021 г. был признан одним из «100 лучших товаров России» и используется в линейках масел Rosneft Hidrotec HLP и HVLP, а также ИГП.

В настоящее время специалистами АО «СвНИИ НП» ведутся научные исследования в новом направлении по разработке пакета присадок для моторных масел к стационарным газовым двигателям (ММ СГД), которые включают в себя подбор оптимальной базовой основы к ММ СГД, разработку пакета присадок и ММ СГД, квалификационные испытания на соответствие требованиям OEM и полевые испытания во введенных в эксплуатацию моторах.

#### Список литературы

1. Пат. 1735348 СССР. МПК С10М 161/00, С10М 145/26. Масло для гидравлических систем промышленного оборудования / Радченко Л. А., Чесноков А. А., Антипина Н. А. Оpubл. 23.05.1992.
2. Пат. 2565763 РФ. МПК С10М 161/00 (2006.01), С10М 137/10 (2006.01), С10М 129/10 (2006.01), С10М 129/54 (2006.01), С10Н 40/08 (2006.01). Масло для гидравлических систем промышленного оборудования / Радченко Л. А., Тыщенко В. А., Жумлякова М. А., Бескова А. В. Оpubл. 20.10.2015.
3. Радченко Л. А., Тыщенко В. А., Чесноков А. А. Современное смазочное масло для гидравлических систем промышленного оборудования // Сборник трудов ОАО «СвНИИ НП» «Совершенствование технологий получения нефтепродуктов» / под ред. Т. Н. Шабалиной. Самара: Изд-во ООО «АВГУСТ», 2008. С. 79–83.
4. Бескова А. В., Жумлякова М. А., Радченко Л. А., Барсукова А. И. Влияние различных факторов на размер мицелл алкилсалицилатных присадок в углеводородных средах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 6. С. 29–32.
5. Пат. 2575171 РФ. МПК С10М 157/00 (2006.01), С10М 169/04 (2006.01), С10М 129/04 (2006.01), С10М 129/10 (2006.01), С10М 137/10 (2006.01), С10Н 40/08 (2006.01). Состав и способ получения пакета присадок к гидравлическим маслам и гидравлическое масло, его содержащее / Радченко Л. А., Бескова А. В., Жумлякова М. А., Лейметер Т. Д. Оpubл. 20.02.2016.
6. Радченко Л. А., Моршанская Ю. А., Бескова А. В. [и др.]. Исследования по подбору отечественной вязкостной присадки для всесезонных гидравлических масел уровня HVLP // Мир нефтепродуктов. 2020. № 5. С. 58–62.
7. Радченко Л. А., Бескова А. В., Лейметер Т. Д., Жумлякова М. А. Разработка композиции и технологии производства первого отечественного пакета присадок к гидравлическим маслам уровня HLP // Мир нефтепродуктов. 2018. № 6. С. 21–25.
8. Новотны-Фаркаш Ф., Елагина О. Ю., Киякова А. Ю., Колбас Д. О. Оценка смазочной способности моторных масел с помощью вибрационного трибометра SRV®5 // Технологии нефти и газа. 2019. № 6. С. 36–44.
9. Пат. 2708887 РФ. МПК С10М 157/00 (2006.01), С10М 169/04 (2006.01), С10М 129/04 (2006.01), С10М

137/10 (2006.01), С10Н 40/08 (2006.01). Состав и способ получения пакета присадок к гидравлическим маслам и всесезонное гидравлическое масло, его содержащее / Радченко Л. А., Бескова А. В., Тыщенко В. А., Жумлякова М. А. Оpubл. 12.12.2019.

Radchenko L. A.<sup>1</sup>, Morshanskaya Yu. A.<sup>1</sup>, Beskova A. V.<sup>1</sup>, Zhumlyakova M. A.<sup>1</sup>, Leimeter T. D.<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk; <sup>2</sup> LLC “Rosneft-Lubricants”, Ryazan)

#### Experience in Developing Domestic Packages of Additives to Hydraulic Oils for Industrial Equipment and Machinery

**Keywords:** additive package, hydraulic oils, qualification tests, test tests, approval of OEM.

#### Abstract

Based on many years of experience and scientific school in the field of hydraulic oil development, the specialists of JSC “MidVolgaNIINP” in 2016 developed a package of additives PH-П-ИГС for hydraulic oils of the HLP level, in 2018 — a package of additives PH-AP-4.001 for all-season hydraulic oils of the HVLP level. The developed additive packages have passed qualification tests for compliance with the requirements of the international standard DIN 51524 with positive results and have been approved by the world’s leading manufacturers of hydraulic equipment from Danieli and Bosch Rexroth. Currently, JSC “MidVolgaNIINP” produces a package of additives for hydraulic oils of the HLP and HVLP levels, which in 2021 was recognized as one of the “100 best goods in Russia” and is used in the lines of Rosneft Hidrotec HLP, HVLP and ИГП oil lines.

#### References

1. Pat. 1735348 SU. IPC С10М 161/00, С10М 145/26. Oil for hydraulic systems of industrial equipment / Radchenko L. A., Chesnokov A. A., Antipina N. A. Publ. 23.05.1992.
2. Pat. 2565763 RF. IPC С10М 161/00 (2006.01), С10М 137/10 (2006.01), С10М 129/10 (2006.01), С10М 129/54 (2006.01), С10Н 40/08 (2006.01). Oil for hydraulic systems of industrial equipment / Radchenko L. A., Tyschenko V. A., Zhumlyakova M. A., Beskova A. V. Publ. 20.10.2015.
3. Radchenko L. A., Tyschenko V. A., Chesnokov A. A. Modern lubricating oils for hydraulic systems of industrial equipment // Proceedings of JSC “MidVolgaNIINP” “Improvement of Technologies for Obtaining Petroleum Products” / edited by T. N. Shabalina. Samara: Publishing House of LLC “AUGUST”, 2008. Pp. 79–83.
4. Beskova A. V., Zhumlyakova M. A., Radchenko L. A., Barsukova A. I. Influence of various factors on the size of micelles of alkylsalicylate additives in hydrocarbon media // Oil Refining and Petrochemistry. 2013. No. 6. Pp. 29–32.

5. Pat. 2575171 RF. IPC C10M 157/00 (2006.01), C10M 169/04 (2006.01), C10M 129/04 (2006.01), C10M 129/10 (2006.01), C10M 137/10 (2006.01), C10N 40/08 (2006.01). The composition and method of obtaining a package of additives to hydraulic oils and hydraulic oil containing it. Radchenko L. A., Beskova A. V., Zhumlyakova M. A., Leimeter T. D. Publ. 20.02.2016.

6. Radchenko L. A., Morshanskaya Yu. A., Beskova A. V. [et al.]. Studies on the selection of a domestic viscous additive for all-season hydraulic oils of the HVLP level // World of Oil Products. 2020. No. 5. Pp. 58–62.

7. Radchenko L. A., Beskova A. V., Leimeter T. D., Zhumlyakova M. A. Development of composition and production technology of the first domestic package

of additives to hydraulic oils of the HLP level // World of Oil Products. 2018. No. 6. Pp. 21–25.

8. Novotny-Farkash F., Elagina O. Yu., Kilyakova A. Yu., Kolbas D. O. Evaluation of the lubricity of motor oils using a vibrating tribometer SRV® 5 // Technologies of Oil and Gas. 2019. No. 6. Pp. 36–44.

9. Pat. 2708887 RF. IPC C10M 157/00 (2006.01), C10M 169/04 (2006.01), C10M 129/04 (2006.01), C10M 137/10 (2006.01), C10N 40/08 (2006.01). The composition and method of obtaining a package of additives to hydraulic oils and an all-season hydraulic oil containing it / Radchenko L. A., Beskova A. V., Tyschenko V. A., Zhumlyakova M. A. Publ. 12.12.2019.

Димитриева Н. В.<sup>1</sup>; Гаврилова И. А.<sup>1</sup>; Воронина А. В.<sup>1</sup>; Куликова И. А.<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Шейкина Н. А.<sup>1</sup>, канд. хим. наук; Тыщенко В. А.<sup>2</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup> АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск;

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»), Самара

E-mail: dimitrievanv@sni.rosneft.ru

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА ОСНОВЫ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

**Ключевые слова:** гидравлическое масло, синтетический компонент основы масла, гидрирование дитоллилметана, циклоалкановые углеводороды, окислительная стабильность, гарантированные сроки хранения и эксплуатации, технология производства.

Описаны исследования, реализуемые при разработке технологии получения циклоалканового синтетического компонента основы гидравлических масел. Представлены результаты исследований его окислительной стабильности. Установлена возможность использования полученного продукта в качестве компонента основ синтетических масел для специальной техники.

УДК 665.765-404.035.033

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-20-25

### Введение

Стремительное развитие техники, создание перспективных изделий с характеристиками, соответствующими или превышающими характеристики лучших мировых аналогов, диктуют необходимость создания масел нового уровня качества — синтетических. Преимуществами масел на синтетической основе являются отличные вязкостно-температурные характеристики, хорошая низкотемпературная текучесть, высокие антикоррозионные свойства, а также повышенная термоокислительная стабильность

и совместимость с материалами. Поскольку синтетические масла химически стабильны, они дольше сохраняют свои первоначальные характеристики в неблагоприятных условиях эксплуатации. К прочим достоинствам синтетических масел можно отнести повышенную стойкость к деформациям сдвига (благодаря однородности структуры), высокие диспергирующую способность, огнестойкость, химическую инертность и нетоксичность. Немаловажно и то, что синтетическая основа требует введения минимального количества загущающих присадок. Кроме того,

их ресурс значительно превышает ресурс нефтяных масел аналогичного назначения.

Среди многочисленных смазочных материалов особое место отводится маловязким гидравлическим маслам, применяемым в автономных гидроприводах специальной техники. Использование базовой синтетической основы позволяет увеличить гарантии срока хранения и эксплуатации гидравлического масла в изделиях и обеспечить ресурс сохранения качества в течение 20 и более лет.

### Основная часть

В настоящее время в качестве рабочих жидкостей в автономных гидроприводах специальной техники используют разработанные специалистами института гидравлические нефтяные масла МГ-7-Б, МГ-10-Б (ТУ 38.401-58-101-92), вырабатываемые АО «НПЦ «Спецнефтьпродукт» (Москва) с использованием основ, полученных в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (АО «АЗКиОС») из западносибирских нефтей по технологии, включающей процессы гидрирования при высоком давлении. Данные продукты стабильны к воздействию различных факторов, таких как температура, кислород воздуха, радиация, механическое воздействие, вибрация. Они инертны к конструкционным материалам, продуктам износа и старения и способны противодействовать процессам трения и изнашивания. Масла МГ-7-Б, МГ-10-Б имеют допуск к применению в изделиях гарантированной техники АО «ГКНПЦ им. М. В. Хруничева», АО «РКЦ «Прогресс», АО «ГРЦ Макеева».

Разработку новых синтетических гидравлических масел типа МГ-7-Б, МГ-10-Б с длительными гарантированными сроками эксплуатации проводили с использованием научно обоснованного подхода к созданию деароматизированных маловязких гидравлических масел с повышенным ресурсом работы, который заключался в изучении группового углеводородного состава штатного масла МГ-7-Б, обеспечивающего стабильность свойств на протяжении длительного периода эксплуатации, моделирования оптимального углеводородного состава опытного образца синтетического гидравлического масла, проведения сравнительных исследований физико-химических, эксплуатационных характеристик, в том числе антиокислительных свойств, опытного образца и штатного масла.

Как известно, нефтяные гидравлические масла для специальной техники представляют собой смесь изоалкановых и циклоалкановых углеводородов с минимальным содержанием аренов [1–4]. В настоящее время маловязкие изоалкановые масла отечественного и зарубежного производства применяются в качестве компонентов в производстве синтетических масел. Однако в РФ отсутствует производство отечественных циклоалканов, которые можно использовать в качестве синтетического компонента при производстве основы маловязких синтетических гидравлических низкокзастывающих масел. Вовлекаемые в произ-



водство гидравлических масел нефтяные масла нефтяной природы представлены исключительно продуктами зарубежного производства, наиболее востребованными из которых являются нефтяные масла NYNAS NS 3 и HYGOLD 60.

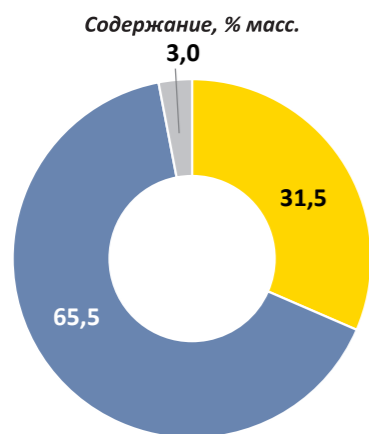
Создание синтетического циклоалканового компонента и разработка технологии его производства являются решением вышеуказанной проблемы.

### Результаты исследований и обсуждение

Особый интерес для исследований представлял синтетический компонент, получаемый гидрированием дитоллилметана (ДТМ). ДТМ производится в России. Он применяется в основном в качестве высокотемпературного теплоносителя, а также реагента в лакокрасочной и химической отраслях промышленности и представляет собой смесь изомеров *o*- и *p*-дитоллилметана.

В нашем случае образец товарного ДТМ использовался в качестве сырьевого компонента в процессе гидрирования с получением циклоалкановых углеводородов.

Гидрирование проводилось в лабораторном реакторе периодического действия. Данная установка позволяет в автоматическом режиме поддерживать постоянное давление в системе, периодически нагнетая необходимое количество водорода, который расходуется в процессе гидрирования. Исходя из требования полного насыщения замещенных моноциклических ароматических колец ДТМ на лабораторной установке выбраны оптимальные условия синтеза и разработан способ получения моноциклоалканового компонента ди-(метилциклогексил)метана методом жидкофазного гидрирования ДТМ при температуре 150–180 °С, давлении водорода 10–25 кгс/см<sup>2</sup> в течение 12–14 ч, с выходом до 98 %, содержанием моноциклоалкана в гидрогензате не менее 99 %, при остаточном содержании аренов менее 1 %масс. Ранее было установлено, что содержание аренов в нефтяных маловязких гидравлических маслах, имеющих оптимальный углеводородный состав и длительные гарантийные сроки хранения и эксплуатации, не превышает 3 %масс. [1–4]. Для отслеживания полноты протекания



■ Изопарафиновые УВ ■ Нафтеновые УВ ■ Ароматические УВ

Рис. 1. Групповой углеводородный состав основы нефтяных масел

реакции гидрирования при ведении процесса отобранные пробы анализировались методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. В результате гидрирования ДТМ был получен стабильный гидрогенизат ДТМ (смесь моноциклоалкановых углеводородов — ди(метилциклогексил)метан) с кинематической вязкостью при 50 °С 3,5 мм<sup>2</sup>/с, при -40 °С — 674 мм<sup>2</sup>/с, температурой застывания -62 °С, температурой вспышки (в закрытом тигле) 124 °С, плотностью при 20 °С 862 кг/м<sup>3</sup>. Конверсия ДТМ составила 98 %масс.

Стабильный гидрогенизат ДТМ использовали в процессе экспериментального моделирования химического состава синтетической основы масел в качестве циклоалканового компонента, а в качестве изоалканового — маловязкие поли-альфа-олефины.

Сравнительные исследования группового углеводородного состава полученной синтетической модельной смеси и основы нефтяных масел (рис. 1, 2)

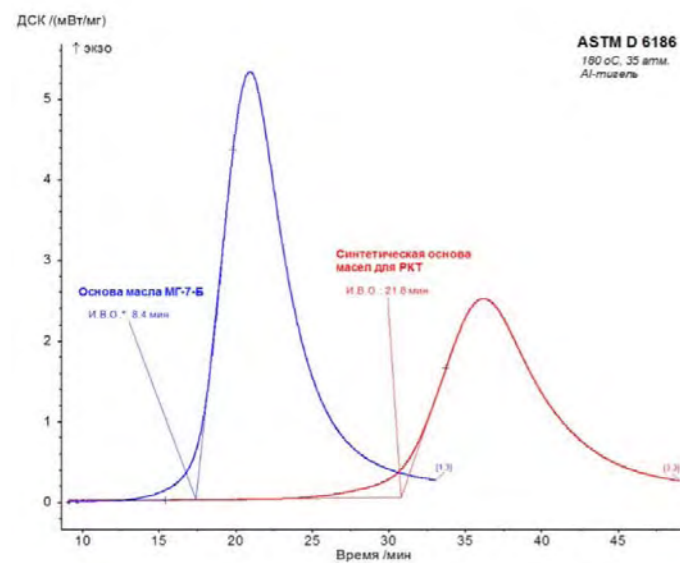


Рис. 3. Кинетические кривые индукционного времени окисления (ИВО) нефтяной и синтетической основ масел

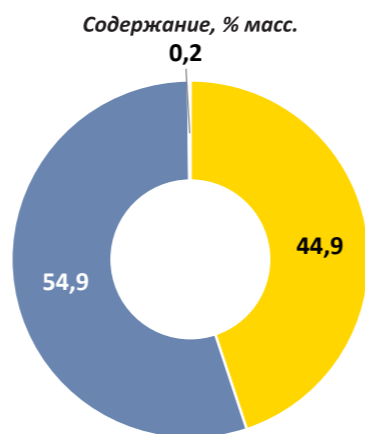
показали, что модельная смесь по содержанию изоалкановых и циклоалкановых углеводородов близка основе нефтяных масел. Содержание ареновых углеводородов в синтетической основе масла значительно ниже, чем в нефтяной основе масла МГ-7-Б, МГ-10-Б (0,2 %масс. против 3,0 %масс.).

Исследования синтетической модельной смеси по основным физико-химическим характеристикам показали ее соответствие всем требованиям соответствующих стандартов. При этом модельная смесь по сравнению с нефтяной основой имеет значительный запас качества по вязкости при отрицательных температурах и температуре вспышки.

С точки зрения ресурса гидравлических масел для специальной техники ключевое значение имеют термоокислительные свойства основы данных масел, которые обуславливают стойкость к образованию отложений, лака и других продуктов окисления, а также коррозии металлов вследствие повышения кислотности. Следует отметить, что термоокислительная стабильность непосредственно связана с химической структурой базовой основы масла и составом применяемых присадок, а также зависит от многих факторов. В первую очередь она является функцией температуры: с повышением последней термоокислительная стабильность масла уменьшается. Наиболее активно масло окисляется в тонком слое, а менее интенсивное окисление происходит в объеме.

В связи с этим одним из первостепенных аспектов проведенной работы являлась всесторонняя оценка окислительных процессов, происходящих как в объеме масла, так и в тонкой пленке.

Сравнительную оценку термоокислительной стабильности «в тонком слое» нефтяной и синтетической основ гидравлических маловязких масел проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) высокого давления по методам ASTM D6186, оценивая индукционное время окисления, т. е. промежуток времени от начала пропускания кислорода через измерительную ячейку до



■ Изопарафиновые УВ ■ Нафтеновые УВ ■ Ароматические УВ

Рис. 2. Групповой углеводородный состав образца синтетической модельной смеси

времени начала окисления образца, и ASTM E2009 по температуре начала окисления. В соответствии с ASTM D6186 исследования проводились в изотермическом режиме при температуре 180 °С, давлении 35 атм, в атмосфере кислорода. Согласно ASTM E2009 испытания проводились в динамическом режиме в интервале температур от 70 до 300 °С, давлении 35 атмосфер, в атмосфере кислорода. При проведении испытания образец помещали в алюминиевый тигель. Полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии кинетические кривые окисления качественно характеризуют термоокислительную стабильность исследованных образцов основ масел.

Фактические результаты исследований показали, что индукционное время окисления образца синтетической основы составило 21,8 мин против 8,4 мин у образца нефтяной основы (рис. 3), что указывает на преимущество синтетической основы перед нефтяной по времени окисления образца. Было установлено, что температура начала окисления синтетической основы с антиокислительной присадкой (в оптимальной концентрации) составила 226 °С. Следовательно, в условиях температур до 200 °С синтетическая основа с антиокислительной присадкой будет обладать высокой термоокислительной стабильностью.

Наряду со стандартизованными методами, интерес представляли научные исследования процесса окисления «в объеме» основ гидравлических масел с участием экспериментальной базы, созданной специалистами Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН). Исследования опирались на опыт изучения нефтяных основ и масел для объемных гидроприводов специальной техники [5].

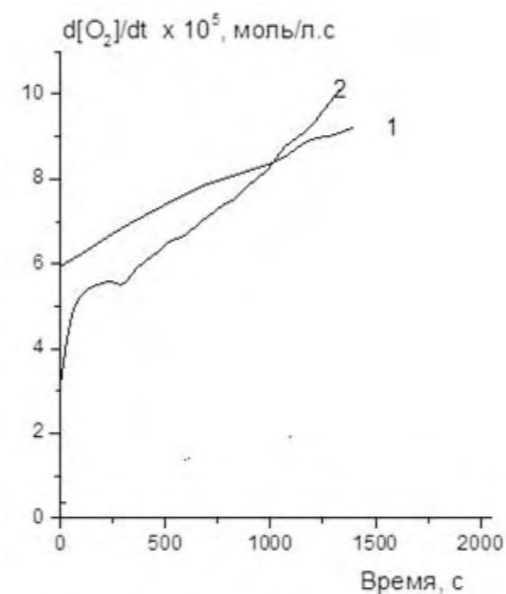


Рис. 4. Зависимости скорости окисления от времени в процессе инициированного окисления основы синтетического масла (кривая 1) и основы нефтяного масла (кривая 2)

Для исследования антиокислительной стабильности использовали метод оценки окисляемости, предложенный ИПХФ РАН. На высокочувствительной дифференциальной манометрической установке, состоящей из окислительной ячейки и измерителя давления, определяли количество кислорода, поглощенного в процессе окисления, в зависимости от времени. Образцы основ и масел окисляли в среде чистого кислорода при 140 °С.

Окисление осуществляли в режиме инициированного окисления. В качестве инициатора использовали дикумилпероксид. Опыты по инициированному окислению проводили при скорости инициирования  $W_i = 4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с). После каждого опыта определяли количество гидропероксидов, накопившихся в образце [5]. О стабильности к окислению испытуемых образцов судили по количеству поглощенного кислорода.

Сопоставление экспериментальных исследований окислительной стабильности основы синтетического масла и основы нефтяного масла МГ-7-Б (рис. 4) показало, что начальная скорость окисления основы синтетического масла больше, чем у основы масла МГ-7-Б, но в ходе процесса скорость окисления у первого растет с меньшим ускорением и через некоторое время становится меньше, чем скорость окисления у второго. По-видимому, это связано с наличием в синтетическом компоненте третичных связей С-Н, которые обеспечивают большую скорость окисления основы, а образующиеся при этом третичные гидропероксиды, напротив, уменьшают скорость вырожденного разветвления.

Сравнительные данные по кинетическим кривым поглощения кислорода в процессе инициированного окисления нефтяного и синтетического масла представлены на рис. 5. Исследованиями было установ-

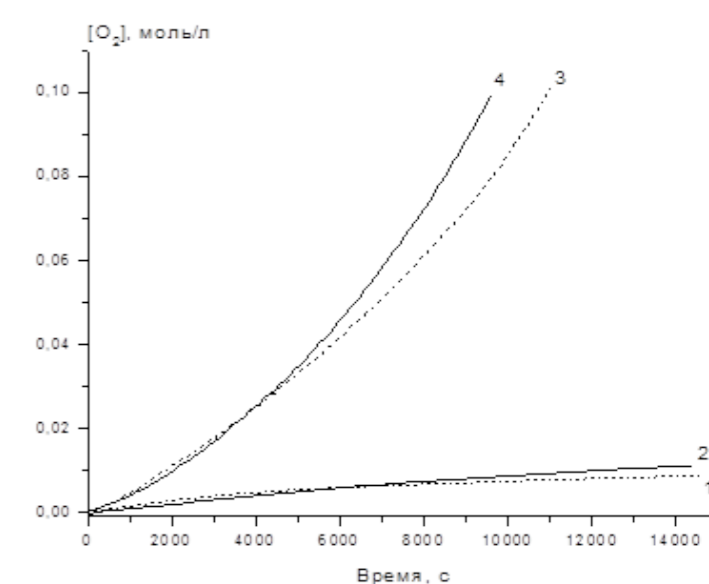

 Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе инициированного окисления при 140 °С и  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) образцов гидравлических масел: синтетического (1, 2) и нефтяного МГ-7-Б (3, 4)



Рис. 6. Блок-схема получения синтетического циклоалканового компонента

лено, что смоделированная основа синтетических масел обеспечивает высокие антиокислительные свойства, а введение в основу антиокислительных присадок полностью подавляет процесс окисления, что означает лучшую окислительную стабильность масла, а значит, более длительные гарантийные сроки хранения и эксплуатации синтетических масел для специальной техники, чем в случае штатного масла МГ-7-Б.

Таким образом, результаты научно-экспериментальных исследований окислительной стабильности подтвердили возможность использования гидрированного ДТМ в качестве компонента в составе синтетического гидравлического масла.

С целью производства синтетического компонента основ гидравлических масел требуемого качества разработана технология его изготовления (рис. 6).

В основе технологии изготовления синтетического компонента лежит процесс жидкофазного гидрирования ДТМ с катализатором «Никель Ренея», предназначенным для гидрирования ароматических соединений. Предварительная подготовка катализатора основана на выщелачивании алюминия из его сплавов и осуществляется специально разработанным для данного процесса способом.

Процесс гидрирования проводится непосредственно в автоклавном реакторе периодического действия с высокоэффективным перемешиванием, оборудованном греющей рубашкой и мешалкой якорного типа с подачей водорода в зону реакции. Температура в зоне реакции поддерживается  $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ , давление поднимают до требуемого уровня (расчетное допустимое избыточное давление в аппарате составляет  $25,0 \text{ кгс/см}^2$ ). Гидрирование ведется до полного отсутствия потребления водорода в зоне реакции, а по завершении процесса гидрирования полученный гидрогенизат подается на стабилизацию.

Результат разработанной технологии — практически полная деароматизация гидрируемого сырья — ДТМ, а также повышение выхода целевой фракции циклоалкановых углеводородов до 95–97 % масс., которые в смеси с поли-альфа-олефинами (изопарафиновыми углеводородами) обладают физико-химическими свойствами, высокой термоокислительной стабильностью и могут использоваться в качестве основы синтетических гидравлических масел для специальной техники.

#### Заключение

Таким образом, исследованиями установлена возможность использования ди(метилциклогексил)метана (смеси моноциклоалкановых углеводородов), получаемого методом жидкофазного гидрирования дитолилметана с применением катализатора «Никель Ренея», в качестве компонента основ маловязких гидравлических синтетических масел. Реализация работы в полном объеме позволит создать новое поколение гидравлических масел для применения в перспективной технике.

Химический состав и свойства полученного продукта указывают на перспективность его использования в качестве компонента маловязких нефтяных масел, в настоящее время закупаемых за рубежом и не представленных в должном объеме на российском рынке в связи с ограничением или отсутствием поставок.

#### Список литературы

1. Тыщенко В. А. Разработка маловязких масел для автономных гидравлических приводов с использованием гидрокаталитических процессов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Москва, 1997. 394 с.
2. Тыщенко В. А. Научные основы создания маловязких гидравлических масел для систем управления ракетно-космической техники: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. Москва, 2007. 392 с.

3. Тонконогов Б. П., Заворотный В. А., Цветков О. Н., Багдасаров Л. Н. Синтетические смазочные материалы: моногр. Части 1–3. М.: Издательский центр РГУНГ (НИИ) им. И. М. Губкина, 2016–2018. 205 с.

4. Пат. 2703538 РФ. МПК C10M 105/04(2006.01), C07C 5/10(2006.01), C10G 65/12(2006.01). Способ получения синтетического компонента основ гидравлических масел для ракетно-космической техники / Тыщенко В. А., Шейкина Н. А., Гаврилова И. А., Дмитриева Н. В., Куликова И. А., Каюткина Н. И., Волгин С. Н., Рудяк К. Б. Опубл. 21.10.2019.

5. Шейкина Н. А. Изучение окисления углеводородов деароматизированных маловязких гидравлических масел: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Самара, 2005. 144 с.

Dimitrieva N. V.<sup>1</sup>, Gavrilova I. A.<sup>1</sup>, Voronina A. V.<sup>1</sup>, Kulikova I. A.<sup>1</sup>, Sheikina N. A.<sup>1</sup>, Tyshchenko V. A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuibyshevsk;

<sup>2</sup> Samara State Technical University, Samara)

#### Development of the Composition and Technology for Obtaining a Synthetic Component of the Basis of Hydraulic Oils for Special Equipment

**Keywords:** hydraulic oil, synthetic component of the oil base, hydrogenation of ditolylmethane, cycloalkane hydrocarbons, oxidative stability, guaranteed shelf life and operation, production technology.

#### Abstract

The rapid development of technology, the creation of promising products with characteristics corresponding to or exceeding the characteristics of the best world analogues, dictate the need to create a new level of quality oils — synthetic. The advantages of synthetic-based oils are excellent viscosity-temperature characteristics, good low-temperature fluidity, high anticorrosive properties, as well as increased thermal-oxidative stability, compatibility with materials. Since synthetic oils

are chemically stable, they retain their original characteristics longer under adverse operating conditions. Other advantages of synthetic oils include increased resistance to shear deformations (due to the uniformity of the structure), high dispersing ability, fire resistance, chemical inertia and non-toxicity. It is also important that the synthetic base requires the introduction of a minimum amount of thickening additives. In addition, their resource significantly exceeds the resource of petroleum oils of a similar purpose.

Among the numerous lubricants, a special place is given to low-viscosity hydraulic oils used in autonomous hydraulic drives of special equipment. The use of a basic synthetic base makes it possible to increase the guarantees of the shelf life and operation of hydraulic oil in products and ensure a quality preservation resource for 20 years or more.

#### References

1. Tyshchenko V. A. Development of low-viscosity oils for autonomous hydraulic drives using hydrocatalytic processes: pHD in Sci. Tech. Thesis: 05.17.07. Moscow, 1997. 394 p.
2. Tyshchenko V. A. Scientific basis for the creation of low-viscosity hydraulic oils for control systems of rocket and space technology: Dr. Sci. Tech. Thesis: 05.17.07. Moscow, 2007. 392 p.
3. Tonkonogov B. P., Zavorotny V. A., Tsvetkov O. N., Bagdasarov L. N. Synthetic lubricants: monograph. Parts 1–3. Moscow: Publishing Center RGUNG (NII) named after I. M. Gubkin, 2016–2018. 205 p.
4. Pat. 2703538 RF. IPC C10M 105/04(2006.01), C07C 5/10(2006.01), C10G 65/12(2006.01). Method for obtaining a synthetic component of the bases of hydraulic oils for rocket and space technology / Tyshchenko V. A., Sheikina N. A., Gavrilova I. A., Dimitrieva N. V., Kulikova I. A., Kayutkina N. I., Volgin S. N., Rudyak K. B. Published 21.10.2019.
5. Sheikina N. A. The study of the oxidation of hydrocarbons dearomatized low-viscosity hydraulic oils: pHD in Sci. Chem. Thesis: 02.00.13. Samara, 2005. 144 p.

Тюкилина П. М.<sup>1</sup>, д-р техн. наук; Плешакова Н. А.<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Маркова М. Г.<sup>1</sup>; Куликов И. В.<sup>1</sup>; Овсянников С. Ю.<sup>1</sup>; Тульчинский М. Э.<sup>1</sup>; Федоров И. И.<sup>1</sup>; Трусов О. А.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИП»), Новокуйбышевск;  
<sup>2</sup> ПАО «НК «Роснефть», Москва  
 E-mail: tukilinapm@sni.rosneft.ru

## РАЗВИТИЕ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

**Ключевые слова:** инженерно-технологическое сопровождение, мониторинг процессов нефтепереработки, ключевые показатели эффективности, химико-технологическая защита оборудования, катализаторы нефтепереработки, система оборотного водоснабжения.

Описан подход к инженерно-технологическому сопровождению процессов переработки нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях ПАО «НК «Роснефть». Представлены результаты технологического мониторинга основных процессов переработки нефти (атмосферно-вакуумная перегонка, риформинг, изомеризация, гидроочистка, каталитический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование, получение элементарной серы, производство битумов), а также химико-технологической защиты оборудования установок, стабилизационной обработки оборотной воды на локальных и централизованных системах оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих предприятий. Приведенные примеры выполненных задач говорят о высокой результативности выстроенной системы инженерно-технологического сопровождения в обеспечении операционной, энергетической и экономической эффективности переработки нефти.

УДК 665.6

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-26-34

Основным вектором технологического развития нефтепереработки Российской Федерации остается повышение глубины переработки НПЗ за счет отказа от производства мазута или его максимального снижения. Это достигается внедрением новых углубляющих процессов — замедленного коксования, гидроконверсии; отчасти висбрекинга тяжелых остатков, каталитического крекинга и гидрокрекинга, — а также интеграцией с нефтехимическими производствами, когда продукция НПЗ используется в дальнейших цепочках переработки нефтехимических заводов (или, наоборот, если полупродукты нефтехимии используют в переработке на НПЗ). Стремление повысить эффективность переработки стимулирует развитие инженерно-технологического сопровождения производственных объектов НПЗ как сервиса, осуществляемого профильными специалистами, служащего в том числе для разработки мер по минимизации операционных затрат при производстве нефтепродуктов, увеличения межремонтных интервалов, с выводом на техническое обслуживание отдельных объектов «по состоянию» (т. е. не в момент, когда это предусмотрено регламентом, а в срок, когда тому или иному объекту действительно требуются обслуживание или ремонт) [1].

Направление инженерно-технологического сопровождения процессов переработки нефти было организовано в Средневолжском научно-исследовательском институте по нефтепереработке в конце 1990-х гг. Сегодня институт осуществляет экспертно-аналитическое и инженерное сопровождение, а также технологический аудит подавляющего большинства действующих и строящихся объектов нефтепереработки ПАО «НК «Роснефть». Сопровождение процессов реализуется комплексно по всей цепочке переработки нефти для предприятий как топливного, так и топливно-масляного профиля (электрообессоливание, атмосферно-вакуумная перегонка нефти, гидроочистка дизельных топлив и вакуумного газойля, риформинг, изомеризация легких бензиновых фракций, каталитический крекинг, производство метил-трет-бутилового эфира, сернокислотное алкилирование, висбрекинг, замедленное коксование, производство битумов, получение серы и серной кислоты). В списке объектов инженерно-технологического сопровождения, осуществляемого институтом, находятся практически все установки производства масел (гидроочистки, депарафинизации, селективной очистки масел, деасфальтизации гудрона), а также блоки оборотного водоснабжения.

В задачи мониторинга технологических установок входят выявление узких мест, недостатков в работе оборудования и технологии процесса, разработка принципиальных технических решений и рекомендаций по их устранению как в оперативном режиме, так и в долгосрочной перспективе, а также обеспечение производства исходными данными для обоснования инвестиционных проектов, разработки и внедрения новых технологий, катализаторов, оборудования и т. п.

Для оценки работы технологических процессов были разработаны ключевые показатели эффективности. Они включают как основные (базовые) показатели, применимые для всех процессов, осуществляющих выпуск продукции (выход целевой продукции, использование проектной мощности, энергопотребление и др.), так и индивидуальные, подходящие для конкретного процесса (такие как эффективность обессоливания нефти, как в случае электрообессоливающих установок (ЭЛОУ), или же содержание фракций, выкипающих при температуре до 360 °С в мазуте — для атмосферного блока атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ)). Подобный мониторинг и анализ ключевых показателей эффективности дают объективную оценку эффективности действующих установок, использования проектных возможностей, применяемых технологий и регламентных норм, а также позволяют определять возможные пути повышения технико-экономических показателей на каждой стадии технологического процесса.

### Атмосферно-вакуумная перегонка нефти

В список объектов инженерно-технологического сопровождения работы первичных процессов переработки нефти, выполняемого СвНИИП, входит более двух десятков установок АВТ и ЭЛОУ, расположенных на НПЗ компании «Роснефть».

Для оценки работы всех установок и возможности ранжирования по технологической эффективности, кроме базовых критериев, применимы индивиду-



альные, как например эффективность обессоливания (для ЭЛОУ); выход фракций, выкипающих до 360 °С в мазуте; выход фракций, выкипающих до 500 °С в гудроне.

Важная работа, выполняемая специалистами института в целях независимой экспертизы, — проведение осмотров внутренних устройств колонного оборудования технологических установок. Так, в 2022 г. по установкам АВТ проведен осмотр 62 аппаратов. Своевременное выявление нарушений эксплуатации оборудования, оценка фактического состояния внутренних устройств позволяют прогнозировать работу как отдельных аппаратов, так и установки в целом. На основании выданных заключений на предприятиях организована работа по замене контактных устройств (отдельных узлов) аппаратов с целью обеспечить устойчивую работу технологических объектов.

### Риформинг

Весомый вклад в повышение селективности процесса каталитического риформинга и увеличение продолжительности рабочего цикла вносит инженерно-технологическое сопровождение эксплуатации современных отечественных катализаторов ПР-81 на 11 установках компании «Роснефть» (табл. 1).

Таблица 1

Показатели промышленной эксплуатации катализаторов ПР-81Д в 2022 г.

Параметры	Значения параметров работы катализатора на установках риформинга						
	6 (3)	2 (12)	5 (9)/(10)	2 (5)	5 (11)	1 (6)	3 (5)
Углеводородный состав стабильного гидрогенизата, %об.:							
парафиновые	58,6	61,0	56,8	56,3	56,7	58,2	58,5
нафтеновые	29,1	29,6	30,7	30,5	30,6	26,8	26,8
ароматические (АУВ)	12,4	9,2	12,4	13,1	12,6	13,8	13,7
Температура на входе в реакторы, °С	486	487	476/472	473	476	470	470
Давление на выходе, кгс/см <sup>2</sup>	20,4	19,3	15,8/16,5	18,0	16,0	16,5	18,0
ОСПС, ч <sup>-1</sup>	1,13	1,28	0,94/0,90	0,91	1,11	0,98	1,12
Концентрация водорода в ВСГ, %об.	82,9	83,3	87,6/87,5	87,5	87,5	85,1	83,7
Содержание ароматических углеводородов в стабильном катализате, %об.	49,8	51,0	52,1/54,5	52,4	54,3	53,8	53,4
Октановое число стабильного катализата, ОЧИ	93,6	94,8	95,7/95,9	95,5	94,6	93,1	94,4

Примечание: ОСПС — объемная скорость подачи сырья; ВСГ — водородсодержащий газ; ОЧИ — октановое число по исследовательскому методу.

Из данных табл. 1 видно, что в зависимости от качества перерабатываемого сырья и технологических режимов ведения процесса катализатор ПР-81 обеспечивает получение риформата с октановым числом по исследовательскому методу 93–96 пунктов. Применение высокоэффективных отечественных катализаторов данной серии при инженерно-технологическом сопровождении важнейших операций — пуска, активации, регенерации — позволяет НПЗ не только обеспечить экономическую эффективность и технологическую устойчивость производства бензинов, но и полностью исключить зависимость от поставок катализаторов риформинга со стороны зарубежных производителей [2–4].

#### Изомеризация

Важнейшая задача, решенная в условиях санкционных запретов поставок зарубежных катализаторов, — перевод установок низкотемпературной изомеризации на отечественный катализатор [5]. Так, в 2022 г. проведена работа по переводу установки Repex (UOP, США) Ачинского НПЗ с импортного катализатора I-82 (UOP) на российский СИ-2, разработанный НПП «Нефтехим». Совместно со специалистами завода и НПП «Нефтехим» сотрудники института приняли участие в сопровождении загрузки, пуска и фиксированного пробега на отечественном катализаторе изомеризации. Результаты пробега на нагрузке реакторного блока изомеризации 80 м<sup>3</sup>/ч при заданном качестве сырья и ВСГ показали, что катализатор СИ-2 обеспечивает выполнение показателей, гарантированных разработчиком. Октановое число изомеризата (дистиллят колонны деизогексанизации, ДИГ) по исследовательскому методу составляет 88,1 пункта, а выход объединенного изомеризата (смесь дистиллята (верх) ДИГ и кубового продукта ДИГ) на сырье секции изомеризации — 97,7 %масс. (в том числе верх ДИГ — 92,15 %масс., куб ДИГ — 5,54 %масс.). При этом режим изомеризации на катализаторе СИ-2,

в отличие от I-82, проводят в условиях повышенной объемной скорости подачи сырья (ОСПС), в 2 раза превышающей ОСПС периода эксплуатации импортного катализатора. Немаловажно и то, что применение СИ-2 позволило полностью исключить подачу хлорирующего агента в реактор, а также использование щелочи для нейтрализации углеводородных газов и последующую необходимость утилизации щелочных отходов [6].

#### Гидроочистка дизельных топлив и вакуумного газойля

Несмотря на общий тренд на декарбонизацию транспортного сектора, сокращение потребления нефтяных топлив не сможет произойти резко. Нефтяное дизельное топливо остается важнейшим из энергоносителей современности и не потеряет потребителей в ближайшей перспективе.

Ключевым результатом повышения операционной эффективности переработки нефти на Новокуйбышевском НПЗ можно признать перевод одной из его установок гидроочистки Л-24-6/3 в режим переработки вторичного сырья, состоящего из легких газойлей установок каталитического крекинга 43-102/1,2 и замедленного коксования (УЗК). Новая схема переработки вторичного сырья на первом потоке установки Л-24-6/3 позволила производить качественное маловязкое судовое топливо ТМС вида А, а также наладить выпуск малосернистого (с содержанием серы не более 10 ppm) дизельного топлива на остальных трех потоках гидроочистки в мягком режиме, обеспечивающем надлежащую длительность межрегенерационных циклов каталитических систем.

Немаловажным результатом эффективной организации технологического инжиниринга можно считать успешную эксплуатацию первой партии реактивированного катализатора гидроочистки дизельного топлива на установке Л-24/7 Сызранского НПЗ. Полученные результаты (табл. 2) показали, что реактивированный катализатор по технологиче-

Таблица 2

Технологические параметры работы свежего и реактивированного катализаторов гидроочистки дизельного топлива

Технологические параметры процесса	Свежий	Реактивированный
Марка катализатора в реакторном блоке гидроочистки	TK-578 BRIM (свежий)	TK-578 BRIM (реактивированный)
Номер текущего рабочего цикла катализатора	1	2
Загрузка по сырью, м <sup>3</sup> /ч	80–86	60–105
Количество вовлечения вторичных компонентов, %масс.	1,1–14,4	4,2–15,2
Давление на входе в реактор, кгс/см <sup>2</sup>	46–47	45–46
Температура входа в реактор, °С	340–350	336–354
Температура выхода из реактора, °С	350–365	349–368
Выход стабильного гидрогенизата, %масс.	97,8	97,8
Содержание серы в г/г, ppm	7,3 (4,7–8,9)	6,1 (2,1–8,9)

ским параметрам не уступает свежему TK-578 BRIM, обеспечивая эффективность гидрообессеривания при более высоких нагрузках установки по сырью. Низкая температура на входе в реактор позволяет прогнозировать длительный межрегенерационный цикл работы катализатора.

Важнейшей задачей сегодня представляется перевод ряда установок гидроочистки в режим депарафинизации для обеспечения производства зимних и арктических дизельных топлив без использования депрессорно-диспергирующих присадок, поставки которых в Россию (как и сырья для их производства) запрещены странами ЕС. Успешные шаги в этом направлении сделаны на Куйбышевском НПЗ и в Рязанской нефтеперерабатывающей компании с переводом установок гидроочистки дизельного топлива в режим депарафинизации. Качественные показатели гидроочищенного компонента дизельного топлива на этих установках позволяют получать ДТ-З-К5 класса 1 по ГОСТ 32511–2013 без использования депрессорно-диспергирующей присадки.

#### Испытания катализаторов нефтепереработки

Ключевой элемент, позволяющий повысить действенность каталитических гидропроцессов облагораживания нефтяного сырья, — применение эффективных катализаторов. Испытания катализаторов гидроочистки топливных и масляных фракций, рафинатов, гача и парафина, а также разработка схем переработки нефтей с применением гидрокаталитических процессов осуществлялись с первых лет деятельности СвНИИ НП [7–11].

Долгое время российские НПЗ эксплуатировали катализаторы зарубежных марок, однако буквально в последние 5–7 лет российское производство сделало значительные шаги в направлении разработки собственных каталитических систем, не уступающих лучшим зарубежным [12]. Так, компания «Роснефть» осуществляет перевод установок гидроочистки своих НПЗ на катализаторы собственного производства (ООО «РН-Кат», г. Стерлитамак). Оценка активности и стабильности катализаторов гидроочистки дизельного топлива РН-4151 и вакуумного газойля РН-5251, выполненная специалистами

СвНИИ НП на пилотных установках с дальнейшим подтверждением в ходе опытно-промышленных пробегов на НПЗ, подтвердила их высокую эффективность (табл. 3).

#### Каталитический крекинг

Каталитический крекинг нефтяного сырья — один из ключевых процессов, определяющих глубину переработки нефти и технико-экономические показатели нефтеперерабатывающего завода. На заводах компании «Роснефть» в настоящее время эксплуатируют десять установок каталитического крекинга (FCC), шесть из которых — в псевдоожиженном слое. Инженерно-технологическое сопровождение всех десяти установок проводят специалисты отдела ИТС каталитического крекинга и оксигенатов СвНИИ НП. Результат работы — внедрение предложенных мероприятий и рекомендаций, направленных на повышение эффективности процесса.

Так, на Куйбышевском НПЗ для перевода бензина каталитического крекинга в классовые виды моторного топлива была реализована схема вывода легкого бензина каталитического крекинга (ЛБКК) FCC на установку риформинга ЛГ-35/11-300. ЛБКК вовлекают в качестве сырья блока гидроочистки установки ЛГ-35/11-300 с целью гидрирования олефинов, после чего направляют в сырье установок Л-35/11-1000 и изомеризации. При этом тяжелый бензин каталитического крекинга вовлекают в сырье установок гидроочистки с выработкой очищенного дизельного топлива. Выполненные мероприятия позволили заводу полностью перерабатывать бензин каталитического крекинга в классовые виды моторного топлива в условиях отсутствия реализации крекинг-бензина на внешнем рынке.

Другой пример обеспечения эффективности работы установки каталитического крекинга, но уже со стационарным слоем катализатора, — это разработанные и реализованные совместно мероприятия по снижению расхода катализатора на установке 43-102-2 Новокуйбышевского НПЗ после одновременной замены большого количества участков пневмотранспорта с повышенной шероховатостью. Благодаря выполнению мероприятий расход катализатора удалось снизить до нормативных значений 1,7 кг/т.

Таблица 3

Сравнение основных технологических параметров работы установки Л-24-8с при работе на катализаторе РН-5251 и зарубежном аналоге

Показатель	РН-5251	Зарубежный аналог
ОСПС, ч <sup>-1</sup>	1,27–1,82	0,92–1,68
Содержание серы в сырье, %масс.	0,85–2,3	0,49–2,1
Температура конца кипения сырья, °С	478–545	479–553
Температура на входе в реактор, °С	320–352	346–367
Давление на входе в реактор, кгс/см <sup>2</sup>	45,6–48,9	45,8–49,2
Концентрация водорода, %об.	86,8–96,3	84,3–89,7
Содержание серы в гидрогенизате, ppm (по массе)	470–2370	480–2120



### Производство серы методом Клауса

В 2021 г. перечень объектов инженерно-технологического сопровождения СвНИИ НП пополнился установками получения элементарной серы. В основу производства технической серы положен процесс CLAUS (Клаус), заключающийся в термическом окислении части сероводорода до диоксида серы и в последующем их каталитическим взаимодействии с образованием серы.

Технологическое сопровождение процесса в 2021–2022 гг. уже принесло свои плоды. Так, по результатам проведенного аудита ООО «РН-Комсомольский НПЗ» была выявлена проектная недоработка блока очистки хвостовых газов, входящего в состав установки получения элементарной серы, выведенного из эксплуатации после двух неудачных попыток пуска. Проведенный анализ причин отклонений позволил выявить и устранить недоработки, изменить ранее принятые проектные решения и выполнить в 2022 г. успешный пуск блока очистки хвостовых газов. Пуск данного блока позволяет существенно снизить выбросы сернистого газа через дымовую трубу и положительно влияет на экологический аспект.

Кроме того, на основе выданных технических решений по результатам проведенного аудита технологической схемы установки другого НПЗ (АО «АНПЗ ВНК») разработана программа его дальнейшей модернизации. Результатом предстоящей модернизации должны стать продление межремонтного пробега установки до двух и более лет, а также повышение устойчивости работы. Часть узлов, показавших свою низкую эксплуатационную надежность, уже модернизирована (крепление разделительной перегородки в совмещенном конденсаторе-генераторе). Реализованные технические решения в настоящее время работают без сбоев.

### Висбрекинг, замедленное коксование и производство битумов

Эффективная переработка гудронов — ключевой показатель глубины переработки нефти. Основные сложности глубокой переработки нефтяных остатков обусловлены высоким содержанием в них асфальтенов. Сырье с высоким содержанием асфальтенов характеризуется низкой степенью конверсии и выхода газа и дистиллятов. Термическое разложение тяжелого сырья сокращает межремонтные циклы работы установок как висбрекинга, так и замедленного коксования. К тому же гудроны с высоким содержанием асфальтенов отличаются значительным количеством натрия, влияющего на скорость отложения кокса (так как его кристаллы, высаживаясь на стенках труб печей, играют роль центров активного коксообразования). Печи — это «сердце» установок замедленного коксования. В них происходит процесс нагрева и частичного крекирования сырья, поступающего в коксовые реакторы. В рамках мониторинга УЗК специалисты СвНИИ НП выполняют прогнозы по остаточному (до ремонта) ресурсу работы змеевиков печей (в зависимости от степени их закоксовывания).

Для увеличения межремонтных пробегов установок проводят оперативное декоксование (ОПД) змеевиков печи. Метод основан на разности коэффициентов линейного расширения кокса и металла труб, что позволяет удалять до 95 % отложений. Это увеличивает длительность работы печи до следующего капитального ремонта [13, 14]. Суть данной процедуры заключается в растрескивании коксовых отложений под воздействием повышенной температуры и высокой массовой скорости конденсата, который используется в процессе раскоксовывания трубопровода. Растрескавшийся кокс поступает в коксовую камеру, завершая таким образом процесс очистки змеевиков. Преимущество этого

метода в том, что, в то время как производится очистка одного потока, другие остаются в работе. Такая технология позволяет не прерывать производственный процесс. При использовании метода ОПД суммарная экономия денежных средств может достигать 500 миллионов рублей в год.

Оперативное декоксование змеевиков установки замедленного коксования гудрона на НПЗ ранее проводили при участии лицензиаров процессов (Foster Wheeler или ABB Lummus). С 2022 г. процедуру на УЗК НПЗ Роснефть выполняют при техническом сопровождении специалистов СвНИИ НП, владеющих методами декоксования этих передовых компаний. Так, например, на Комсомольском НПЗ результаты снижения давления и температур поверхности змеевиков печи показали эффективность проведенной процедуры: снижение температур по змеевикам печи отмечено до уровня, достигаемого только при гидромеханической чистке, перепад давления по змеевику снижен в среднем на 3,3 кгс/см<sup>2</sup> (табл. 4).

На основе имеющихся наработок [15] и мониторинга работы установок переработки тяжелых остатков показано, что оптимизация глубины отбора светлых дистиллятов для сохранения производства битумов на НПЗ с распределением гудронов более легкого нефти на УЗК и висбрекинг может повысить качество вырабатываемых коксов и битумов в условиях углубления переработки нефти. Так, перевод одного вакуумного блока АВТ на мазут тяжелой нефти позволяет получать гудрон для производства дорожных битумов премиального качества и при этом обеспечить производство кокса с пониженным содержанием серы за счет размещения на УЗК гудронов и другого тяжелого остаточного сырья с АВТ большей глубины фракционирования. По мере роста доли тяжелых нефтей в пуле перерабатываемого сырья остро встает вопрос адаптации технологических схем и решений под переработку высоковязких сернистых нефтей [16, 17]. Но даже в случае работы предприятия на малосернистой нефти повышение глубины переработки чревато ухудшением качества производимого малосернистого кокса. Решением проблемы стало введение смолы

пиролиза в реакционные камеры коксования, а также перераспределение асфальта деасфальтизации (АД) в битумное сырье с замещением свободных объемов на гудрон на примере Ангарской нефтехимической компании. Подобное перераспределение структуры сырья выполнено также на Новокуйбышевском НПЗ с вовлечением в сырье битумной установки 35 % асфальта деасфальтизации, что позволило предпринять выпускать высококачественный дорожный битум по ГОСТ 33133–2014 (табл. 5).

Экономический эффект замещения гудрона на АД в сырье битумной установки на АО «НК НПЗ» составил около 7,0 млн руб./мес.

### Мониторинг химико-технологической защиты технологического оборудования

В подавляющем большинстве установок первичной переработки нефти осуществляется химико-технологическая защита конденсационно-холодильного оборудования атмосферных колонн от коррозии с применением эффективных антикоррозионных реагентов (пленочных ингибиторов коррозии и органических нейтрализаторов) и современного технологического и коррозионного мониторинга [18, 19].

В объем осуществляемого специалистами института мониторинга процесса антикоррозионной защиты оборудования атмосферных и вакуумных колонн установок ЭЛОУ и АТ (АВТ) входят обследование блоков ЭЛОУ и АВТ; разработка рекомендаций по корректировке параметров процесса обессоливания нефти и системы антикоррозионной защиты; разработка рекомендаций по применению нового оборудования и приборов, позволяющих более эффективно контролировать технологический процесс; обеспечение необходимой нормативной и методической документацией.

При осуществлении инженерного сопровождения химико-технологической защиты конденсационно-холодильного оборудования атмосферных колонн от коррозии основное внимание уделяется системе дозирования антикоррозионных реагентов, оптимизации их расхода, мониторингу коррозии. Один из

Таблица 4

Результаты изменения температур и перепада давления по змеевику печи УЗК

Номер трубы	Температура после гидромеханической чистки в период КР-2021, °С	Температура перед ОПД, °С	Температура после ОПД, °С	ΔТ после ОПД, °С
10	534	525	508	17
7	547	549	536	13
6	547	575	546	29
5	544	558	538	20
4	540	545	524	21
3	558	603	560	43
2	534	532	522	10
1	590	598	535	63
Перепад давления по змеевику после КР-2021		Перепад давления по змеевику перед ОПД		Перепад давления после ОПД
1,36 МПа		1,63 МПа		1,3 МПа

Результаты исследований товарных образцов битумов с вовлечением в состав сырья АД

Наименование показателя	АД	Норма ГОСТ 33133 на марку БНД 100/130	Товарный битум	Норма ГОСТ 33133 на марку БНД 70/100	Товарный битум
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	71	101–130	111	71–100	75
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	45,6	≥45	45,0	≥47	48,9
Растяжимость при 0 °С, см	0,6	≥4,0	4,8	≥3,7	3,8
Температура хрупкости, °С	–9	≤–20	–23	≤–18	–22
Температура вспышки, °С	285	≥230	290	≥230	294
Изменение массы после старения, %	0,03	≤0,7	0,3	≤0,6	0,2
Изменение температуры размягчения после старения, °С	4,2	≤7	5,7	≤7	6,9

Таблица 5

основных контролируемых параметров при проведении коррозионного мониторинга — содержание общего железа в дренажных водах рефлюксных емкостей на установках первичной переработки нефти, служащее индикатором интенсивности протекания коррозионных процессов. Так, специалистами института в 2022 г. разработана методика определения содержания общего железа в дренажной воде установок первичной переработки нефти. Установлено, что присутствующие в дренажных водах органические соединения могут окрашивать пробу воды, что приводит к снижению точности определения железа фотометрическим методом. В целях устранения мешающего влияния органических веществ, присутствующих в дренажных водах, был подобран состав реагентов для проведения минерализации проб воды и разработана процедура пробоподготовки. Апробация разработанной методики выполнения измерений содержания общего железа в дренажной воде проведена на 15 нефтеперерабатывающих предприятиях «Роснефти».

#### Мониторинг блоков оборотного водоснабжения предприятий нефтепереработки

Расход воды в системах оборотного водоснабжения для производственных процессов составляет сотни миллионов кубических метров в год; при этом количество свежей воды достигает 2,5 м и более на 1 т перерабатываемой нефти [20]. Известно, что оптимальное решение проблемы защиты водных ресурсов и рационального их использования — это создание на предприятиях замкнутых водооборотных технологических циклов, позволяющих предотвратить сброс загрязненных стоков в водные объекты и уменьшить забор свежей воды.

В компании «Роснефть» установлены единые требования к ведению стабилизационной обработки оборотной воды на локальных и централизованных системах оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих и нефтегазохимических предприятий, оценке критериев ее эффективности, а также применению реагентов. Цель выполнения этих требований — обеспечить безопасную и эффективную эксплуатацию систем оборотного водоснабжения применением современных технологий, материалов, оборудования, тиражированием «лучших практик», а также оптимизация затрат на реализацию мер по повышению эффективности их работы.

В перечень инженерно-технологического сопровождения работы систем оборотного водоснабжения (СОВ) входят мониторинг показателей работы водооборотных систем НПЗ и технологические аудиты блоков оборотного водоснабжения, нацеленные на выявление и внедрение лучших практик организации СОВ.

За последние два года удалось добиться таких результатов, как 1) проведение технологических аудитов СОВ 10 НПЗ по единой программе; 2) разработка и реализация планов мероприятий по устранению выявленных недостатков, а значит, безусловное

повышение эффективности стабилизационной обработки воды, работы систем оборотного водоснабжения предприятий и экономической эффективности предприятий в целом за счет улучшения целого ряда показателей: сокращения потребления свежей воды, снижения энергопотребления, уменьшения количества отложений и улучшения теплопередачи, снижения скорости коррозии металла оборудования, а также повышения надежности и сроков службы оборудования в целом.

#### Заключение

Сегодня эффективную переработку нефти невозможно представить без инженерно-технологического сопровождения работы всех процессов. В НК «Роснефть» такой подход реализован командой СвНИИ НП (в составе корпоративных НИИ) под техническим руководством профильных специалистов компании. Сопровождение и экспертная поддержка работы технологических объектов НПЗ позволили уже сегодня успешно реализовать комплекс мер по эффективной эксплуатации мощностей переработки, выполнить импортозамещение катализаторов, обеспечить специалистов «на местах» как практическими оперативными рекомендациями, так и исходными данными для обоснования постановки задач будущих инвестиционных проектов. Приведенные и другие примеры результатов выполненной работы доказали высокую результативность выстроенной системы в обеспечении операционной, энергетической и экономической эффективности переработки нефти. Укрепление и дальнейшее развитие инженерно-технологического сопровождения переработки нефти особенно необходимы сегодня для обеспечения независимости отрасли от зарубежных технологий, материалов и оборудования, сервисного инжиниринга НПЗ.

#### Список литературы

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти // ИТС 30-2021. ИНХС РАН, 2021. 700 с.
2. Плешакова Н. А., Рохманько Е. Н., Салмина И. В. [и др.]. Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных катализаторов риформинга на различных типах сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 6. С. 21–25.
3. Белый А. С., Плешакова Н. А., Рохманько Е. Н. [и др.]. Анализ эффективности применения катализаторов ПР-81А на установках риформинга НПЗ ПАО «НК «Роснефть» // Мир нефтепродуктов. 2018. № 6. С. 25–28.
4. Плешакова Н. А., Рохманько Е. Н., Лаптева А. Ю., Иващенко И. С. Эксплуатация установок изомеризации НПЗ ПАО «НК «Роснефть» (ПАО АНК «Башнефть») // Научный журнал. 2018. № 7 (30). С. 21–22.
5. Шакун А. Н., Федорова М. Л., Карпенко Т. В., Демидова Е. В. Развитие процессов изомеризации парафиновых углеводородов // Мир нефтепродуктов. 2020. № 6. С. 6–14.

6. Ершов М. Ю. Нефтепереработка России в условиях изоляции // Инфотэк. 2022. URL: <https://itek.ru/reviews/neftepererabotka-rossii-v-usloviyah-izolyacii>

7. Плешакова Н. А., Шейкина Н. А., Шабалина Т. Н., Наумова Л. В. Результаты испытания катализатора НКЮ-330 в процессе гидроочистки тяжелого вакуумного газойля ОАО «СНПЗ» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 7. С. 34–36.

8. Шабалина Т. Н., Тыщенко В. А., Плешакова Н. А. Перспективные гидрокаталитические процессы, разработанные в ОАО «СвНИИ НП» // Наука и технологии в промышленности. 2004. № 1. С. 66–67.

9. Плешакова Н. А., Шабалина Т. Н., Тыщенко В. А. [и др.]. Каталитическое гидрооблагораживание масляных фракций нафтено-ароматической нефти // Наука и технологии в промышленности. 2005. № 4. С. 46–50.

10. Плешакова Н. А., Тыщенко В. А., Шайдуллина Л. Г., Голубев А. Б., Селезнев В. Н. Испытание катализатора НКЮ-430 ООО «НЗК» в процессе гидроочистки рафинатов ООО «НЗМП» // Технологии нефти и газа. 2007. № 2. С. 19–23.

11. Плешакова Н. А., Занозина И. И., Шабалина О. Е. [и др.]. Гидрооблагораживание тяжелого вакуумного газойля на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 262–269.

12. Колодин В. С., Давыдова Г. В. Проблемы модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России в условиях санкционного давления // Baikal Research Journal. 2022. Вып. 13. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-modernizatsii-neftepererabatyvayushey-promyshlennosti-rossii-v-usloviyah-sanktsionnogo-davleniya/pdf>

13. Мухамадеев Д. Х., Валявин Г. Г., Запорин В. П. Способы очистки печных труб установок замедленного коксования от коксовых отложений // Нефтегазовое дело. 2014. № 2. С. 166–180. URL: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/MukhamadeevDK/MukhamadeevDK\\_1.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/MukhamadeevDK/MukhamadeevDK_1.pdf)

14. Таушев В. В., Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р. [и др.]. Исследование технологии процесса паровой очистки труб змеевика печи от коксоотложений // Нефтепереработка и нефтехимия. 2022. № 7. С. 11–14.

15. Тюкилина П. М., Андреев А. А., Шейкина Н. А., Тыщенко В. А. Разработки ПАО «СвНИИ НП» в области дорожных битумов межгосударственного стандарта ГОСТ 33133–2014 // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 6. С. 34–38.

16. Тюкилина П. М., Гуреев А. А., Андреев А. А. [и др.]. Технология «двойного компаундирования» в производстве современных дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 5. С. 3–8.

17. Антонов С. А., Матвеева А. И., Пронченков И. А. [и др.]. Особенности химического состава и свойств тяжелой нафтено-ароматической нефти и варианты ее квалифицированной переработки // Химия и технология топлив и масел. № 4. 2022. С. 3–8.

18. Хуторянский Ф. М., Воронина Н. А., Уривская Г. М. Химико-технологическая защита от коррозии атмо-

сферных колонн установок первичной перегонки нефти с применением реагентов «Геркулес» // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 4. С. 29–34.

19. Хуторянский Ф. М., Цветков А. Л. Опыт промышленного применения современных реагентов для химико-технологической защиты установок первичной переработки нефти от коррозии // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2006. № 1. С. 18–23.

20. Абдрахимов Ю. Р., Шарафутдинова Г. М., Хангильдин Р. И., Хангильдина А. Р. Анализ химико-технологических водных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий // Нефтегазовое дело. 2011. № 6. С. 222–253. URL: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov\\_1.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov_1.pdf)

Tyukilina P. M.<sup>1</sup>, Pleshakova N. A.<sup>1</sup>, Markova M. G.<sup>1</sup>, Kulikov I. V.<sup>1</sup>, Ovsyannikov S. Yu.<sup>1</sup>, Tulchinsky M. E.<sup>1</sup>, Fedorov I. I.<sup>1</sup>, Trusov O. A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk; <sup>2</sup> PJSC “Rosneft Oil Company”, Moscow)

#### Development of Engineering and Technological Support of Oil Refining Processes

**Keywords:** engineering and technological support, monitoring of oil refining processes, key performance indicators, chemical and technological protection of equipment, oil refining catalysts, recycling water supply system.

#### Abstract

The approach to engineering and technological support of oil refining processes at the refineries of PJSC “Rosneft Oil Company” is described. The results of technological monitoring of the main processes of oil refining are presented: atmospheric-vacuum distillation, reforming, isomerization, hydrotreating, catalytic cracking, visbreaking, delayed coking, production of elemental sulfur, bitumen production, as well as chemical and technological protection of equipment of installations, stabilization treatment of recycled water on local and centralized systems of recycled water supply of oil refineries. The given examples of completed tasks have shown the high efficiency of the built system of engineering and technological support in ensuring the operational, energy and economic efficiency of oil refining.

#### References

1. Information and technical guide to the best available technologies // Oil Refining. 2021. Vol. 30. 700 p.
2. Pleshakova N. A., Rokhmanko E. N., Salmina I. V. [et al.]. Operating experience of domestic and foreign reforming catalysts on various types of raw materials // Oil Refining and Petrochemistry. 2013. No. 6. Pp. 21–25.
3. Bely A. S., Pleshakova N. A., Rokhmanko E. N. [et al.]. Analysis of the effectiveness of the use of catalysts

PR-81A at the reforming units of the refinery of PJSC NK Rosneft // *World of Oil Products*. 2018. No. 6. Pp. 25–28.

4. Pleshakova N. A., Rokhmanko E. N., Lapteva A. Yu., Ivashchenko I. S. Operation of isomerization units at the refinery of PJSC NK Rosneft (PJSC ANK Bashneft) // *Scientific Journal*. 2018. No. 7(30). Pp. 21–22.

5. Shakun A. N., Fedorova M. L., Karpenko T. V., Demidova E. V. Development of isomerization processes of paraffin hydrocarbons // *World of Petroleum Products*. 2020. No. 6. Pp. 6–14.

6. Ershov M. Yu. Oil refining in Russia under isolation // *Infotek*. 2022. URL: <https://itek.ru/reviews/neftepererabotka-rossii-v-usloviyah-izolyacii>

7. Pleshakova N. A., Sheikina N. A., Shabalina T. N., Naumova L. V. Results of testing the NKYu-330 catalyst in the process of hydrotreatment of heavy vacuum gas oil at OAO SNPZ // *Oil Refining and Petrochemistry*. 2003. No. 7. Pp. 34–36.

8. Shabalina T. N., Tyshchenko V. A., Pleshakova N. A. Promising hydrocatalytic processes developed at OAO SvNIINP // *Science and Technology in Industry*. 2004. No. 1. Pp. 66–67.

9. Pleshakova N. A., Shabalina T. N., Tyshchenko V. A. [et al.]. Catalytic hydrofinishing of oil fractions of naphthenic-aromatic oil // *Science and Technology in Industry*. 2005. No. 4. Pp. 46–50.

10. Pleshakova N. A., Tyshchenko V. A., Shaidullina L. G. [et al.]. Testing of the catalyst NKYu-430 of LLC NZK in the process of hydrotreatment of raffinates of LLC NZMP // *Technologies of Oil and Gas*. 2007. No. 2. Pp. 19–23.

11. Pleshakova N. A., Zanozina I. I., Shabalina O. E. [et al.]. Hydrofining of heavy vacuum gas oil on modified aluminium–nickel–molybdenum catalysts // *Petrochemistry*. 2012. No. 4. Pp. 262–269.

12. Kolodin V. S., Davydova G. V. Problems of modernization of the Russian oil refining industry under sanctions pressure // *Baikal Research Journal*. 2022. Issue 13. No. 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-modernizatsii-neftepererabatyvayuschey-promyshlennosti-rossii-v-usloviyah-sanktsionnogo-davleniya/pdf>

13. Mukhamadeev D. H., Valyavin G. G., Zaporin V. P. Methods of cleaning furnace pipes of delayed coking installations from coke deposits // *Oil and Gas Business*. 2014. No. 2. Pp. 166–180. URL: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/MukhamadeevDK/MukhamadeevDK\\_1.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/MukhamadeevDK/MukhamadeevDK_1.pdf)

14. Taushev V. V., Sultanov F. M., Khairudinov I. R., Telyashev E. G., Tausheva E. V., Naumova G. I., Tausheva N. A., Bystrov A. I., Tikhonov A. A. Investigation of the technology of steam cleaning of furnace coil pipes from coke deposits // *Oil Refining and Petrochemistry*. 2022. No. 7. Pp. 11–14.

15. Tyukina P. M., Andreev A. A., Sheikina N. A., Tyshchenko V. A. Developments of JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” in the field of road bitumen of the interstate standard GOST 33133-2014 // *World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies*. 2018. No. 6. Pp. 34–38.

16. Tyukina P. M., Gureev A. A., Andreev A. A. [et al.]. Technology of “double compounding” in the production of modern road bitumen // *Oil Refining and Petrochemistry*. 2021. No. 5. Pp. 3–8.

17. Antonov S. A., Matveeva A. I., Pronchenkov I. A. [et al.]. Features of the chemical composition and properties of heavy naphthenic-aromatic oil and options for its qualified processing // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022. No. 4. Pp. 3–8.

18. Khutoryansky F. M., Voronina N. A., Urivskaya G. M. Chemical and technological corrosion protection of atmospheric columns of primary oil distillation units using Hercules reagents // *Corrosion: Materials, Protection*. 2006. No. 4. Pp. 29–34.

19. Khutoryansky F. M., Tsvetkov A. L. Experience of industrial application of modern reagents for chemical and technological protection of primary oil refining plants from corrosion // *The World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies*. 2006. No. 1. Pp. 18–23.

20. Abdrakhimov Yu. R., Sharafutdinova G. M., Hangildin R. I., Hangildina A. R. Analysis of chemical-technological water systems of oil refining and petrochemical enterprises // *Oil and Gas Business*. 2011. No. 6. Pp. 222–253. URL: [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov\\_1.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov_1.pdf)

Тюкилина П. М.<sup>1</sup>, д-р техн. наук; Маркова М. Г.<sup>1</sup>; Кириллова Е. В.<sup>1</sup>; Трусов О. А.<sup>2</sup>; Чернобровин К. А.<sup>2</sup>; Болдинов В. А.<sup>2</sup>, канд. техн. наук  
<sup>1</sup> АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск;  
<sup>2</sup> ПАО «НК «Роснефть», Москва  
 E-mail: tukilinapm@sni.rosneft.ru

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

**Ключевые слова:** гидроочистка дизельных фракций, гидроочистка вакуумного газойля, катализаторы гидроочистки, регенерация катализаторов, реактивация катализаторов, активность, стабильность.

Проведены испытания катализаторов гидроочистки дизельного топлива, прошедшие процедуру реактивации по технологии, разработанной АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «ВНИИ НП»). Выполнена оценка эффективности технологии реактивации катализаторов гидроочистки дизельных топлив и вакуумного газойля. На основе комплексного анализа физико-химических и каталитических свойств регенерированных, реактивированных и свежих катализаторов гидроочистки исследована динамика изменения характеристик эксплуатации катализаторов. Полученные на пилотной установке результаты подтверждены в ходе промышленного пробега на установке гидроочистки Л-24/7 АО «Сызранский НПЗ». Представленные результаты демонстрируют высокую активность и стабильность реактивированных каталитических систем в процессе гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газойля по сравнению с результатами эксплуатации свежих катализаторов аналогичных марок. Результаты мониторинга работы реактивированных каталитических систем на промышленной технологической установке подтверждают эффективность технологии реактивации в условиях гидроочистки дизельных фракций с содержанием вторичных компонентов переработки.

УДК 665.6

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-35-42

### Введение

Наиболее рациональный способ использования катализаторов гидроочистки современных поколений — восстановление их активности через сочетание стадий окислительной регенерации и реактивации органическими комплексобразователями [1]. Реактивация катализаторов гидроочистки широко применяется за рубежом, однако свое распространение в РФ она нашла только в последнее десятилетие. Это было обусловлено в первую очередь отсутствием российской промышленной технологии реактивации, а также имевшей место зависимостью от зарубежных поставщиков катализаторов, предъявляющих требования и ограничения, связанные с выдаваемыми гарантиями на первые циклы работы катализаторов. Ситуация коренным образом изменилась с появлением собственных российских высокоэффективных катализаторов.

До недавнего времени выжиг кокса при регенерации катализаторов осуществлялся либо непосредственно в реакторе гидроочистки, либо на единственной в России специализированной установке регенерации «Башнефть-Уфанефтехим». Тем не менее отечественные способы регенерации и реактивации катализаторов гидроочистки активно развиваются. В настоящее

время регенерацию катализаторов осуществляют на специализированной установке Porosel ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (ООО «НЗК»). Технология Porosel более эффективна: регенерация проводится в мягком режиме и поэтому не приводит к снижению механической прочности катализатора в процессе выжиг кокса. Однако регенерация даже по таким современным технологиям позволяет восстановить активность катализатора лишь на 90 %, что означает необходимость увеличения как стартовой температуры при гидроочистке на 10–20 °С по сравнению со свежим, так и энергозатрат на единицу получаемой продукции, а также снижения выхода целевой продукции и сокращения срока службы катализатора. Реактивация дает возможность нарастить еще 10–15 % активности катализатора. Сочетание регенерации с последующей реактивацией позволяет значительно сократить затраты на покупку новых катализаторов. Доказано, что восстановленный катализатор экономичнее нового в среднем на 55 %, так как в стоимость входят только затраты на химреагенты и энергию [2, 3].

Первые шаги в направлении поиска технологических решений по восстановлению активности катализаторов гидроочистки сделаны в РФ Инсти-

тутом катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, а также Самарским государственным техническим университетом [4–6]. В 2020 г. специалистами АО «Всероссийский институт по нефтепереработке» (АО «ВНИИ НП», Москва) разработана и запатентована технология реактивации катализатора гидроочистки [7], заключающаяся в контактировании прокаленного катализатора с реактивирующим водным раствором, включающим лимонную кислоту, диэтиленгликоль и соединения никеля или кобальта, а также молибдена. После успешных испытаний опытно-промышленной партии в ООО «НЗК» наработана промышленная партия реактивированного по технологии АО «ВНИИ НП» катализатора гидроочистки дизельного топлива.

Для принятия решения о готовности к загрузке мощностей НПЗ реактивированными катализаторами гидроочистки необходимо было оценить их эффективность применительно к сырьевой базе и условиям эксплуатации промышленных установок гидроочистки в сравнении со свежими катализаторами лучших зарубежных производителей. Работа включала 1) выполнение цикла испытаний, в том числе на пилотной установке в сравнении с импортными аналогами; 2) масштабирование полученных результатов на промышленные условия с моделированием работы конкретных установок гидроочистки, на которых планировалась загрузка испытанных катализаторов; 3) промышленные испытания в условиях действующих производств.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования были реактивированные образцы катализаторов гидроочистки дизельного топлива (ГО ДТ) и вакуумного газойля (ГО ВГ). В качестве образцов сравнения использовали свежие и регенерированные катализаторы аналогичных марок.

С каждым годом в переработку все больше вовлекают вторичные дистилляты термодеструктивных процессов, а также утяжеленные прямогонные фракции. Так, сырье гидроочистки дизельных фракций может содержать легкий газойль каталитического крекинга, бензин и газойль висбрекинга, газойль термокрекинга, бензин и легкий газойль замедленного коксования [8–10]. Вторичное сырье подвергается гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций из-за наличия в них большого количества непредельных углеводородов (ароматических, олефиновых, диолефиновых и т. д.), асфальто-смолистых веществ, трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения. При гидроочистке сырья, имеющего в своем составе вторичные дистилляты, эксплуатационный ресурс катализатора в лучшем случае значительно сокращается, что требует частых перегрузок и регенераций, а в худшем — приводит к его полной дезактивации.

Как следствие, наибольший интерес в рамках анализа эффективности каталитических систем представляли испытания катализаторов на наиболее



тяжелом сырье с высокой долей вовлечения вторичных дистиллятов.

Смесевое сырье для пилотных испытаний подготовлено моделированием смеси сырьевых компонентов действующих промышленных установок гидроочистки.

Так, в случае катализаторов ГО ДТ применялась дизельная фракция с установки АВТ-11 (68 %масс.), утяжеленная фракция верхнего циркуляционного орошения с установки АВТ-11 (12 %масс.), легкий газойль коксования с установки УЗК (20 %масс., сырьевые компоненты АО «НК НПЗ»).

Для катализаторов ГО ВГ использовали смесь вакуумного газойля с установок АВТ и бензиновой фракции с установки висбрекинга, являющейся сырьем установки гидроочистки вакуумного газойля АО «РНПК».

На стадии сульфидирования катализаторов гидроочистки дизельного топлива использовалась прямогонная дизельная фракция (ПДФ) с установки АВТ-11 АО «НК НПЗ» (сырье установок гидроочистки Л-24-6/2,3). Катализаторы гидроочистки вакуумного газойля подвергали сульфидированию смесью ПДФ (сырье установок ГО ДТ — Л-24/6, ЛЧ-24/7) и диметилдисульфида.

Качество компонентов сырья пилотных испытаний катализаторов ГО ДТ и ГО ВГ представлено в табл. 1.

Смесевое сырье АО «НК НПЗ» для гидроочистки дизельной фракции характеризуется высоким содержанием серы (1,21 %масс.) и умеренным содержанием азота (320 ppm). Содержание общей серы в сырье гидроочистки вакуумного газойля составляло 2,09 %масс., общего азота — 871 ppm по массе (что типично для переработки в условиях промышленной установки ГО ВГ), полиароматических углеводородов — 3,4 %масс.; коксуемость составила 0,25 %масс. Содержание ванадия и никеля — 0,37 и 1,7 мг/кг (IP 501/05) соответственно.

Оба вида сырья можно охарактеризовать как неблагоприятные для переработки.

Результаты физико-химического анализа катализаторов представлены в табл. 2 и 3. Катализаторы ГО ДТ представляют собой алюмокобальтмолибденовые системы, ГО ВГ — алюмоникелькобальтмолибденовые.

Таблица 1

#### Качество смесового сырья пилотных испытаний

Параметры	Смесевое сырье пилотных испытаний катализаторов	
	ГО ДТ	ГО ВГ
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,8531	0,9201
Содержание серы, %масс.	1,21	2,09
Содержание азота, ppm (по массе)	320	871
Фракционный состав:		
температура начала кипения,	160	273
50 % об. перегоняется при температуре, °С	292	435
95 % об. перегоняется при температуре, °С	357	521
температура конца кипения, °С	365	539
Содержание ароматических углеводородов, %масс.:		
моноциклических	18,9	49,9
бициклических	8,1	29,4
трициклических	1,9	17,1
полициклических	10,0	3,4
Распределение сернистых соединений, мг/кг*:		
меркаптаны (–SH)	592	
сульфиды (–S–)	2775	
дисульфиды (–S–S–)	1860	
бензотиофен	22,7	
метилбензотиофены	481,4	
диметилбензотиофены	723,3	102
триметилбензотиофены	672,9	268
тетраметилбензотиофены	840,1	165
дибензотиофен (ДБТ)	38,2	1025
С <sub>1</sub> -дибензотиофены	1069,7	3532
в том числе 4-метилДБТ	148,8	2064
С <sub>2</sub> -дибензотиофены	465,9	5597
в том числе 4,6-диметилДБТ	67,0	1594
С <sub>3</sub> -дибензотиофены	322,4	3651
в том числе 2,4,6-триметилДБТ	26,9	
Тяжелые ДБТ	301,6	589

\* Идентификация методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 2

#### Физико-химические характеристики катализаторов ГО ДТ

Показатель	Метод испытаний	Катализатор ГО ДТ		
		свежий	регенерированный	реактивированный
Массовое содержание молибдена, %масс.	ИСП-АЭС	22,20	22,07	22,40
Массовое содержание кобальта, %масс.	То же	3,71	3,78	3,80
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	ОСТ 38.01130-95; СТО 11605030-026-2016, п. 5	0,836	0,785	1,007
Прочность на раздавливание на плоской плите, Н/гранула	СТО 04610600-007-2007	54,62	52,66	54,92
Массовая доля потерь при прокаливании, %	СТО 04610600-008-2007	7,9	5,65	20,40
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Азотная порометрия	235,60	195,60	260,70
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	То же	0,48	0,48	0,43
Диаметр пор, Å	Метод МВИ 1-03	80,72	97,95	65,62

Таблица 3

## Физико-химические характеристики катализаторов ГО ВГ

Показатель	Метод испытаний	Катализатор ГО ВГ		
		свежий	регенерированный	реактивированный
Массовое содержание молибдена, %масс.	ИСП-АЭС	13,3	12,48	12,61
Массовое содержание кобальта, %масс.	То же	2,36	2,19	2,17
Массовое содержание никеля, %масс.	»	0,64	0,71	0,73
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	ОСТ 38.01130-95; СТО 11605030-026-2016, п. 5	657,93	747,23	749,66
Прочность на раздавливание на плоской плите, Н/гранула	СТО 04610600-007-2007	91,14	90,94	90,36
Массовая доля потерь при прокаливании, %	СТО 04610600-008-2007	6,13	5,4	17,87
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Азотная порометрия	286,59	190,48	196,01
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	То же	0,53	0,53	0,47
Диаметр пор, Å	Метод МВИ 1-03	73,94	111,18	96,27

Регенерированные катализаторы имеют меньшую удельную поверхность и широкие поры по сравнению со свежим и реактивированными образцами. Реактивированные катализаторы обладают большей насыпной плотностью и достаточно высокой механической прочностью, что является одним из главных требований к катализаторам гидрообессеривания. Содержание активных металлов на катализаторах гидроочистки обеспечивает его максимальную активность в реакциях гидрообессеривания. На всех образцах катализатора (свежий, регенерированный и реактивированный) соотношения «промотор/молибден» имеют близкие значения и варьируются в катализаторах ГО ДТ в пределах 5,8–5,9, ГО ВГ — 5,6–5,8. Данные соотношения вполне приемлемы для катализаторов гидроочистки, обеспечивая достаточную активность в реакциях гидрообессеривания и деазотирования.

При оценке эффективности катализаторов гидроочистки определяющее значение приобретает выбор метода тестирования, позволяющего получать достоверные и воспроизводимые результаты при минимальных материальных затратах [11, 12]. Анализ эффективности катализаторов проведен согласно методике тестирования, позволяющей получать достоверную информацию об активности и стабильности каталитических систем. Масштабирование полученных результатов пилотных испытаний на промышленные условия работы установок гидроочистки стало возможным благодаря организованной в институте работе по инженерно-технологическому сопровождению технологических процессов нефтепереработки всех НПЗ ПАО «НК «Роснефть»».

В качестве критериев технологической эффективности каталитических систем выбраны их активность и стабильность. Под активностью катализаторов гидроочистки понимают гидрообессеривающую и гидродеазотирующую способности. Стабильность — это продолжительность работы каталитической системы гидроочистки, определяемая способно-

стью обеспечивать необходимое качество продуктов при оптимальном их выходе.

Испытания были проведены на трехпоточной проточной пилотной установке. Сырье и водород (с чистотой не менее 99 %) на проток в восходящем потоке подают в реактор. Реакция проходит в изотермическом реакторе, обогреваемом трехзонной печью для поддержания заданной температуры.

**Результаты пилотных испытаний**

**Катализаторы гидроочистки дизельного топлива.** Гидрооблагораживание дизельных фракций требует жестких условий из-за большого содержания в них бензотиофенов, дибензотиофенов и их алкилпроизводных, наиболее трудно удаляемых при гидроочистке. Проблема усложняется при получении малосернистых дизельных топлив (до 10 ppm).

Параметры режима испытаний варьировали в следующих диапазонах:

$$p = 56\text{--}32 \text{ кгс/см}^2;$$

$$\text{ОСПС} = 1\text{--}2 \text{ ч}^{-1},$$

где  $p$  — давление на входе в реактор, кгс/см<sup>2</sup>; ОСПС — объемная доля сырья, ч<sup>-1</sup>.

Активность катализаторов рассчитывалась по степени конверсии серосодержащих соединений:

$$\text{ГДС} = \frac{C_S^C - C_S^{\Gamma\Gamma}}{C_S^C} \cdot 100 \%,$$

где ГДС — гидрообессеривающая активность, % отн.;  $C_S^C$  — содержание серы в сырье, ppm;  $C_S^{\Gamma\Gamma}$  — содержание серы в гидрогенизате, ppm.

Важна не только активность катализатора, но и его стабильность. В условиях лабораторной установки стабильность можно оценить по уровню дезактивации катализатора при одних и тех же условиях процесса после прохождения нескольких режимов с изменением ОСПС, температуры и парциального давления водорода. Чтобы обеспечить сравнение катализаторов по продолжительности цикла, относительное снижение активности, полученное на пилотной установке, было нормировано на степень дезактивации

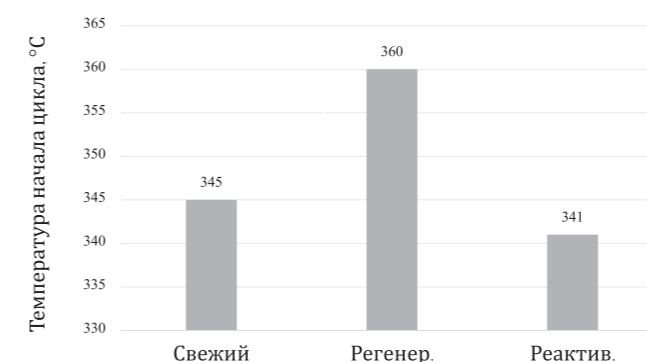


Рис. 1. Прогнозируемые стартовые температуры

образца катализатора, прошедшего цикл эксплуатации на той промышленной установке гидроочистки, на условия которой выполняется прогноз. Для расчетов прогноза работы в промышленных условиях использовали результаты определения сернистых соединений в сырье с учетом относительной скорости превращения их индивидуальных групп. В целях прогноза эксплуатации катализаторов ГО ДТ была выбрана установка Л-24/7 Башнефть-УНХ. Температура входа на конец цикла образцов катализаторов была принята  $-391 \text{ }^\circ\text{C}$  (согласно контрактным гарантиям на катализатор), температура начала цикла — по результатам прогноза. Экспериментальные результаты были пересчитаны на условия работы технологической установки Л-24/7 Башнефть-УНХ на текущем сырье при ОСПС  $1,4 \text{ ч}^{-1}$  и давлении на входе в реактор  $48,3 \text{ кгс/см}^2$  (рис. 1, 2).

Результаты расчетов прогнозной стартовой температуры на сырье установки Л-24/7 Башнефть-УНХ показывают, что реактивированный образец катализатора характеризуется аналогичными (по сравнению со свежим катализатором) стартовыми температурами, при которых обеспечиваются требуемые характеристики гидрогенизата, а также МРЦ.

**Катализаторы гидроочистки вакуумного газойля**

Прогноз работы катализатора ГО ВГ выполнен для условий установки гидроочистки вакуумного газойля АО «РНПК».

По результатам экспериментальных исследований образцов были спрогнозированы температуры для получения продукта с качеством, удовлетворя-

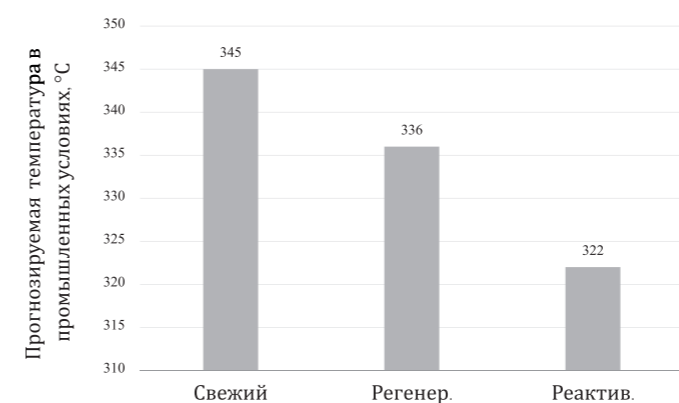


Рис. 3. Стартовые температуры эксплуатации

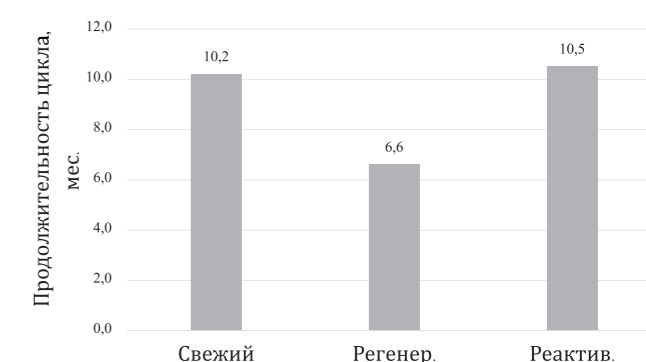


Рис. 2. Прогнозируемая продолжительность МРЦ

ющим требованиям к содержанию серы (не более 1000 ppm). Условия испытаний катализаторов ГО ВГ находились в следующих диапазонах:  $p = 80\text{--}45 \text{ бар}$ , ОСПС =  $0,5\text{--}1,5 \text{ ч}^{-1}$ .

Экспериментальные результаты были пересчитаны с учетом технологических особенностей установки ГВГ РНПК на текущем сырье при ОСПС  $1,45 \text{ ч}^{-1}$  и давлении на входе в реактор  $81,2 \text{ кгс/см}^2$  (рис. 3, 4). Для расчета была принята температура входа в реактор на конец цикла  $-370 \text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует контрактным гарантиям эксплуатации свежего катализатора.

Результаты испытаний и моделирования показали, что реактивация позволяет повысить активность катализатора, о чем можно судить по результатам сравнения температур начала цикла. Большей продолжительностью МРЦ для катализаторов в условиях переработки сырья установки ГВГ АО «РНПК» при ОСПС  $1,45 \text{ ч}^{-1}$  и давлении на входе  $81 \text{ кгс/см}^2$  обладает реактивированный катализатор. Результаты сравнительной оценки химического потребления водорода показывают, что в реакциях гидрообессеривания и гидрирования ароматических углеводородов наиболее активно проявляет себя реактивированный катализатор, потребляя при этом сопоставимое с другими образцами количество водорода.

**Реактивированные катализаторы в эксплуатации**

На установке гидроочистки дизельных фракций Л-24-7 (2-й поток) Сызранского НПЗ осуществлялась эксплуатация реактивированного катализатора. Реактивированный катализатор ТК-578 BRIM

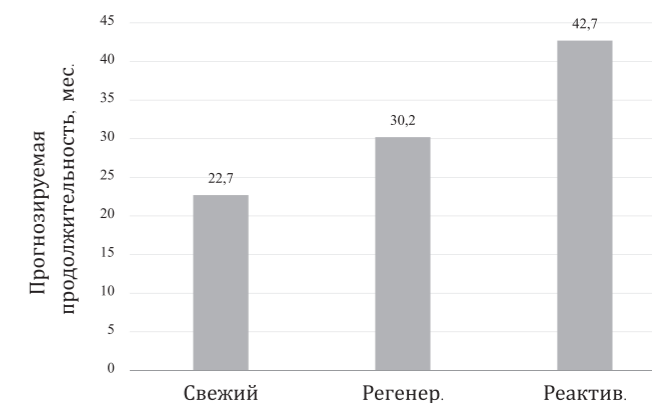


Рис. 4. Продолжительность МРЦ

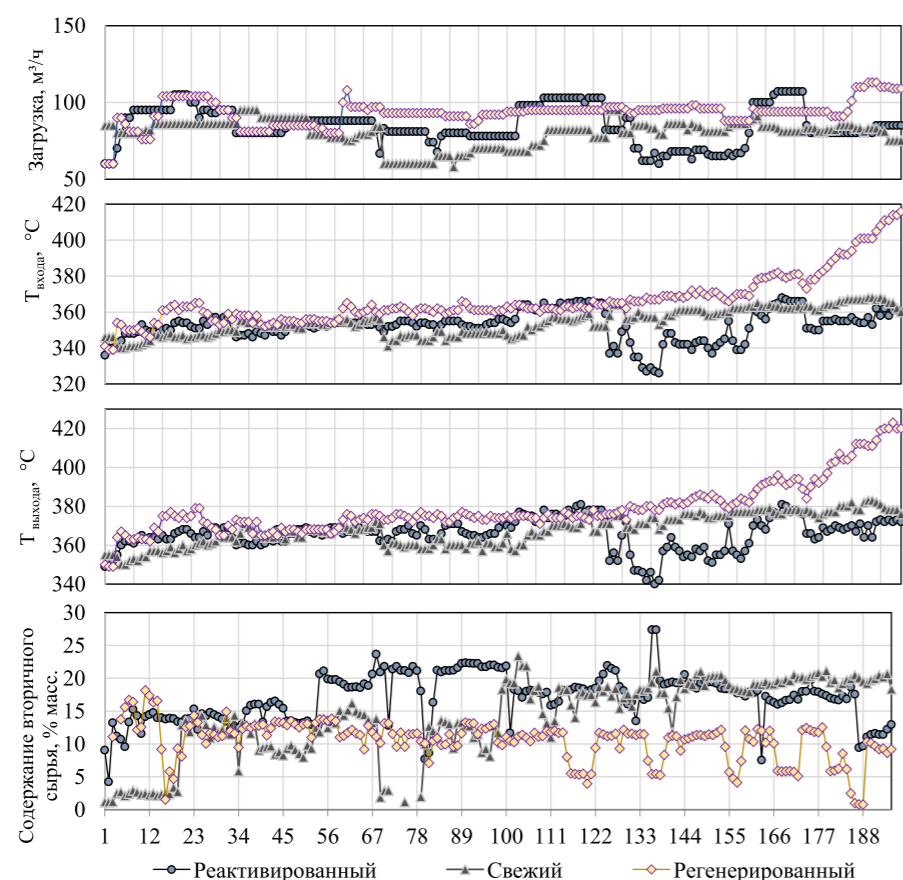


Рис. 5. Динамика параметров технологического режима, содержание вторичных компонентов в сырье установки Л-24/7 (2-й поток) при эксплуатации катализаторов гидроочистки дизельного топлива

“Haldor Topsoe” прошел регенерацию на установке Rogocel ООО «НЗК». Катализатор был загружен на 1-й поток установки 25 марта 2022 г. На установке перерабатывают прямогонную дизельную фракцию с вовлечением вторичных продуктов: легкого газойля каталитического крекинга (до 20 %масс.), дизельной фракции с установки легкого гидрокрекинга вакуумного газойля Л-24-8 (до 3 %масс.), бензина газодистилляционной установки ГФУ (до 3 %масс.), бензина термокрекинга (до 2,5 %масс.), дизельной фракции верхнего циркуляционного орошения АВТ (до 1,5 %масс.) и дизельной фракции вакуумсоздающей системы (рабочая жидкость) АВТ (до 10,1 %масс.). Содержание серы в смешанном сырье в среднем составило 0,9 %масс. Динамика изменения технологических параметров (загрузка по сырью, температура входа и выхода из реактора), доля вовлечения вторичных компонентов в сырье установки Л-24/7 (2-й поток) при эксплуатации катализаторов представлена на рис. 5.

Давление на входе в реактор при эксплуатации регенерированного, свежего и реактивированного катализаторов находится на одинаковом уровне, около 46,0 кгс/см<sup>2</sup>; кратность циркуляции циркуляционного водородсодержащего газа к сырью — 435 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; концентрация водорода во всех циклах — более 92 %об. Выход стабильного гидрогенизата при эксплуатации регенерированного катализатора составил 97,2 %масс., свежего — 97,5 %масс., реактивированного — 97,8 %масс.

Полученные результаты демонстрируют эффективность реактивированного катализатора, не уступающую параметрам эксплуатации свежего в условиях работы 2-го потока Л-24/7 СНПЗ. При близких загрузках по сырью реактивированный катализатор обеспечивает эффективность гидрообессеривания при более низких температурах: начальная температура на входе в реактор при эксплуатации регенерированного ТК-578 BRIM составляет 350–353 °С, свежего — 340–350 °С, реактивированного — 336–354 °С. Низкая температура на входе в реактор прогнозирует минимальную скорость дезактивации, большой МРЦ, а также высокий выход целевой продукции.

#### Заключение

Проведена сравнительная оценка эффективности эксплуатационных свойств катализаторов гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газойля, прошедших процедуру реактивации. Результаты пилотных испытаний и параметры промышленной эксплуатации каталитических систем показали, что реактивированные катализаторы проявляют большую активность и стабильность, чем свежие, в процессе гидроочистки смешанного сырья с вовлечением вторичных компонентов. Данные мониторинга технологических показателей работы установки Л-24/7 АО «Сызранский НПЗ» подтверждают, что реактивированный катализатор позволяет получать гидроочищенное дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm при тех же параметрах

процесса гидроочистки, что и свежие катализаторы аналогичной марки.

Промышленная партия катализатора ГО ВГ также прошла реактивацию; его загрузка запланирована на установку гидроочистки вакуумного газойля АО «Рязанская НПК» в ближайшее время.

#### Список литературы

1. Будуква С. В., Климов О. В., Носков А. С. [и др.]. Восстановление активности промышленной партии CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора глубокой гидроочистки нефтяных фракций // Катализ в промышленности. 2016. № 6. С. 33–37.

2. Солодова Н. Л., Нурмухаметова А. Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 53–60.

3. Искандяров Р. Р., Тыщенко В. А., Плешакова Н. А., Вязков В. А. Сравнительная оценка методов сульфидирования катализаторов // Тезисы доклада VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» [3–10 сентября 2008 г.]. С. 99–100.

4. Пат. 2725629 РФ. МПК В01J 38/62 (2006.01), В01J 38/12 (2006.01), В01J 38/02 (2006.01), В01J 23/883 (2006.01). Способ реактивации катализатора гидроочистки / Будуква С. В., Уваркина Д. Д., Климов О. В., Носков А. С. Оpubл. 03.07.2020.

5. Пат. 2731459 РФ. МПК В01J 23/94 (2006.01), С10G 45/08 (2006.01), В01J 23/88 (2006.01), В01J 21/04 (2006.01), В01J 27/053 (2006.01), В01J 31/40 (2006.01), В01J 27/185 (2006.01), В01J 27/30 (2006.01), В01J 38/52 (2006.01), В01J 37/02 (2006.01). Реактивированный катализатор гидроочистки / Климов О. В., Будуква С. В., Уваркина Д. Д., Чесалов Ю. А., Носков А. С. Оpubл. 03.09.2020.

6. Пимерзин А. А., Роганов А. А., Никульшин П. А. Регенерация сульфидных CoMo катализаторов глубокой гидроочистки с использованием органических реагентов // Химия и технология топлив и масел. 2017. № 5. С. 17–23.

7. Пат. 2757365 РФ. МПК В01J 38/62 (2006.01), В01J 38/12 (2006.01), В01J 38/02 (2006.01), В01J 23/94 (2006.01), С10G 45/08 (2006.01). Способ реактивации дезактивированного катализатора гидроочистки / Болдушевский Р. Э., Никульшин П. А., Гусева А. И., Юсовский А. В. Оpubл. 18.09.2020.

8. Смирнов В. К., Ирисова К. Н., Талисман Е. Л. Влияние состава сырья на глубину гидрооблагораживания среднестиллятных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 10–15.

9. Олтырев А. Г., Самсонов В. В., Власов В. Г., Попова О. А. Расширение ресурсов сырья для производства дизельных топлив на установках гидроочистки за счет утяжеления прямогонных дизельных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 5. С. 13–17.

10. Овчинникова А. В., Болдинов В. А., Есипко Е. А., Прозорова И. С. Влияние *n*-парафинов на низкотем-

пературные свойства летнего дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 6. С. 28–31.

11. Плешакова Н. А., Занозина И. И., Шабалина О. Е. [и др.]. Гидрооблагораживание тяжелого вакуумного газойля на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 262–269.

12. Бухтиярова Г. А., Пашигреева А. В., Климов О. В., Носков А. С. Современные подходы к тестированию катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 3. С. 28–33.

Tyukilina P. M.<sup>1</sup>, Markova M. G.<sup>1</sup>, Kirillova E. V.<sup>1</sup>, Trusov O. A.<sup>2</sup>, Chernobrovin K. A.<sup>2</sup>, Boldinov V. A.<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk; <sup>2</sup> PJSC “Rosneft Oil Company”, Moscow)

#### Evaluation of the Reactivation Efficiency of Hydrotreating Catalysts

**Keywords:** hydrotreating of diesel fractions, hydrotreating of vacuum gas oil, hydrotreating catalysts, regeneration of catalysts, reactivation of catalysts, activity, stability.

#### Abstract

Tests of diesel fuel hydrotreating catalysts have been carried out, which have passed the reactivation procedure according to the technology developed by JSC “all-Russian Oil Refining Research institute”. The efficiency of the reactivation technology was evaluated of catalysts for hydrotreating diesel fuels and vacuum gas oil. Based on a comprehensive analysis of the physico-chemical and catalytic properties of regenerated, reactivated and fresh hydrotreating catalysts, the dynamics of changes in the operating characteristics of catalysts is investigated. The results obtained at the pilot plant were confirmed during an industrial run at the L-24/7 hydrotreating plant of JSC “Syzran Oil Refinery”. The presented results demonstrate the high activity and stability of reactivated catalytic systems in the process of hydrotreating diesel fuel and vacuum gas oil, in comparison with the results of operation of fresh catalysts of similar brands. We confirm the results of monitoring the operation of reactivated catalytic systems at an industrial technological installation.

#### References

1. Budukva S. V., Klimov O. V., Noskov A. S. [et al.]. Restoration of activity of the industrial batch of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for deep hydrotreating of oil fractions // Catalysis in Industry. 2016. No. 6. Pp. 33–37.

2. Solodova N. L., Nurmukhametova A. R. Hydrotreating catalysts // Bulletin of the Technological University. 2017. Vol. 20. No. 10. Pp. 53–60.

3. Iskandiyarov R. R., Tyshchenko V. A., Pleshakova N. A., Vyazkov V. A. Comparative evaluation of catalyst sulfidation methods // Abstracts of the report 6th Russian

conference with the participation of CIS countries “Scientific bases of preparation and technology of catalysts”, 5th Russian conference with the participation of CIS countries “Problems of deactivation of catalysts” [30–10 September 2008]. Novosibirsk. Pp. 99–100.

4. Pat. 2725629 RF. IPC B01J 38/62 (2006.01), B01J 38/12 (2006.01), B01J 38/02 (2006.01), B01J 23/883 (2006.01). Method of reactivation of the hydrotreating catalyst / Budukva S. V., Uvarkina D. D., Klimov O. V., Noskov A. S. Publ. 03.07.2020.

5. Pat. 2731459 RF. IPC B01J 23/94 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01), B01J 23/88 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01), B01J 27/053 (2006.01), B01J 31/40 (2006.01), B01J 27/185 (2006.01), B01J 27/30 (2006.01), B01J 38/52 (2006.01), B01J 37/02 (2006.01). Reactivated hydrotreating catalyst / Klimov O. V., Budukva S. V., Uvarkina D. D., Chesalov Yu. A., Noskov A. S. Publ. 03.09.2020.

6. Pimerzin A. A., Roganov A. A., Nikulshin P. A. Regeneration of CoMo sulfide exhaustive hydrofining catalysts using organic reagents // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. No. 5. Pp. 17–23.

7. Pat. 2757365 RF. IPC B01J 38/62 (2006.01), B01J 38/12 (2006.01), B01J 38/02 (2006.01), B01J 23/94 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01). Method of reactiva-

tion of deactivated hydrotreating catalyst / Boldushinsky R. E., Nikulshin P. A., Guseva A. I., Yusovsky A. V. Publ. 18.09.2020.

8. Smirnov V. K., Irisova K. N., Talisman E. L. Influence of the composition of raw materials on the depth of hydro-refining of medium distillate fractions // Oil Refining and Petrochemistry. 2005. No. 12. Pp. 10–15.

9. Oltyrev A. G., Samsonov V. V., Vlasov V. G., Popova O. A. Expansion of raw material resources for the production of diesel fuel at hydrotreating installations due to weighting of straight-run diesel fractions // Oil Refining and Petrochemistry. 2003. No. 5. Pp. 13–17.

10. Ovchinnikova A. V., Boldinov V. A., Esipko E. A., Prozorova I. S. Influence of *n*-paraffins on low-temperature properties of summer diesel fuel // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2005. No. 6. Pp. 28–31.

11. Pleshakova N. A., Zanozina I. I., Shabalina O. E. [et al.]. Hydro-refining of heavy vacuum gas oil on modified aluminum-nickel-molybdenum catalysts // Petrochemistry. 2012. No. 4. Pp. 262–269.

12. Bukhtiyarova G. A., Pashigreeva A. V., Klimov O. V., Noskov A. S. Modern approaches to testing catalysts for deep hydrotreating of diesel fractions // World of Petroleum Products. 2009. No. 3. Pp. 28–33.

Занозина И. И., д-р. техн. наук; Бабинцева М. В., канд. хим. наук; Гарина Н. Ю.;

Занозин И. Ю., канд. техн. наук; Карпунин А. К.

(АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск)  
E-mail: zanozinai@sni.rosneft.ru

## НЕФТЬ — ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

**Ключевые слова:** нефть, нефтяные фракции, аналитическое сопровождение, научная школа, комплексные физико-химические исследования, хроматография, метрологическое обеспечение, межлабораторные сравнительные испытания.

Показан исторически сложившийся комплексный подход при проведении научно-технических и исследовательских работ в области изучения нефтяного сырья и целевых фракций с применением физических и различных методов аналитической химии, метрологически обеспеченных, что позволяет формировать базу данных как основу при паспортизации месторождений нефти, в технико-экономических расчетах при проектировании новых технологических установок и производств. По сей день в институте продолжают развиваться и совершенствоваться научная школа аналитического сопровождения процессов нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии, начало которой было положено в 70-е годы прошлого столетия.

УДК 665.61.03

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-42-47

Нефть издавна является интересным объектом исследований ввиду ее уникальности в зависимости от места и глубины залегания, отличий качества и свойств добываемой нефти даже с одного месторождения, но разных скважин и т. д.

За прошедшие десятилетия (с 1958 г.) институтом накоплен колоссальный опыт в области аналитического сопровождения процессов — от комплексного анализа исходного нефтяного сырья до оценки и прогнозирования показателей качества целевой



конкурентоспособной продукции (будь то нефть традиционная, высоковязкая, природный поверхностный битум или высокооктановый компонент автомобильного топлива, основа смазочно-охлаждающей жидкости для прокатных станов алюминия, технологические потоки процессов нефтепереработки, нефтехимии, производства масел и присадок). Главный вопрос для исследователя звучит так: «Для каких целей необходима информация о нефти или перспективном продукте переработки?»

В СвНИИ НП сложилась определенная методология по организации комплексных физико-химических исследований природного объекта в соответствии с целью, поставленной перед исследователями [1]. Например, необходимо следующее: база данных с конкретными показателями качества для составления справочника; исходные данные для технико-экономического обоснования и проектирования технологического комплекса; физико-химическая характеристика конкретного объекта при паспортизации месторождения и классификации исходной нефти (легкая, традиционная, битуминозная); экспериментальные данные по оценке совместимости нескольких потоков нефти для эффективной последующей переработки. Кроме того, при разработке программы исследования нефти учитывают количество предоставляемого образца (от нескольких граммов до сотен килограммов и т. д.), а также оптимальный перечень лабораторных анализаторов, который обеспечит нас исчерпывающей информацией [2].

### Исторический экскурс

В 1960–1980-х гг. специалистами института проводилось систематическое исследование образцов нефти новых месторождений Куйбышевской области, которые впервые направлялись в переработку на нефтеперерабатывающие предприятия. Согласно общепринятому в стране геологическому районированию, в Куйбышевской области на тот момент располагалось шесть нефтегазоносных районов: Кинель-Черкасский, Южно-Куйбышевский, Самаро-Лукский, Сергиевский, Чапаевский и Ставропольская депрессия. Особый интерес для исследования представляли нефти наиболее крупных месторождений, таких как Мухановское, Дмитровское, Дерюжовское



(приурочены к Кинель-Черкасскому району) и Кулешовское (Южно-Куйбышевский район), где добывали в основном малосернистую, легкую нефть. Также разрабатывались месторождения, расположенные между Самарской Лукой и Кинель-Черкасским районом, нефти которых разительно отличались по основным характеристикам, а именно большими значениями содержания серы (порядка 2 %) и смолисто-асфальтовых соединений (более 12 %) и коксумости (около 4 %). Для наглядности в табл. 1 приведены характеристики образцов нефти с нескольких месторождений области, а в табл. 2 — свойства образцов нефти с месторождений Ульяновской области и Удмуртии.

Поскольку география открываемых месторождений расширялась (Башкирия, Татария, Удмуртия, нефтегазоносный район Западной Сибири, Пермская область и новые месторождения Куйбышевской области), а для проектирования новых НПЗ и технологических процессов требовались дополнительные данные, стали совершенствоваться Программы систематических исследований. В лабораторную практику института интенсивно внедрялись различные варианты хроматографии: реакционная газовая; высокоэффективная капиллярная; с применением селективных детекторов для детального изучения группового и индивидуального состава узких бензиновых, керосино-газойлевых и масляных фракций, выделенных из нефти [3–5], а также группового состава сероорганических соединений, содержащихся в нефти и узких дистиллятных фракциях методами потенциометрии, полярографии, хроматографии с масс-селективным или пламенно-фотометрическим пульсирующим детектором и др. Как правило, первые данные с результатами характеристик образцов нефти с новых месторождений, а также информация о новых методах исследования нефти и нефтепродуктов оформлялись в научных отчетах. Руководителями работ были Лазарева Ирина Сергеевна, заведующий лабораторией исследования нефти; Козлова Надежда Михайловна, заведующий лабораторией спектральных исследований; Дискина Дина Евгеньевна, заведующий лабораторией физико-химических методов исследований, кандидат химических наук, одна из основателей научной школы аналитического сопровождения процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Во второй том справочника «Нефти СССР. Нефти Среднего и Нижнего Поволжья» [6] были включены данные, полученные в лабораториях института по единой унифицированной программе СССР, по 51 образцу нефти 36 месторождений Куйбышевской области.

Материалы многолетних исследований периодически публиковались в научно-технических журналах в виде статей и обзоров, где приводились результаты комплексных исследований нефти Поволжья, Западной и Восточной Сибири, Сахалина, Ставропольского и Краснодарского края, Чечни, Ингушетии, Кубы, Венесуэлы с применением класси-

ческих химических и физических методов, стандартизованных методик измерений различных систем тестирования качества нефти и нефтепродуктов, методических вариантов оценки состава и свойств нефти и дистиллятов, разработанных специалистами СвНИИ НП и других научно-исследовательских и испытательных центров и лабораторий. В обзорных статьях [7, 8] неоднократно говорилось о значимости результатов многолетних исследований, но основной прием, положивший начало и ставший основой методологии изучения нефти, нефтяных дистиллятов, масел и рабочих жидкостей, — это комплексный подход и рациональное сочетание различных мето-

Таблица 1

**Физико-химические характеристики сернистых нефтей различных месторождений Самарской (Куйбышевской) области**

Показатели	Нефть									
	Дерюжовская		Сосновская			Городецкая	Кинельская (товарная)	Серноводская	Родаевская	Якушкинская
Нефтеносный горизонт (ярус)	паширский	турней	турней	башкирский	верейский					угленосный
Выход фракций, %масс.: до 200 °С до 350 °С	35,8 66,7	22,5 48,1	21,5 46,8	20,1 41,6	24,8 51,6	23,8 39,2	14,8 38,5	15,0 37,9	17,2 42,4	14,2 38,3
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	800	860	867	914	846	868,1	905,3	904,2	870,3	893,1
Содержание общей серы, %масс.	0,44	2,2*	2,42*	3,8*	1,9	2,45	2,71	3,05	2,39	3,34
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	2,48	7,9	9,7	—	7,3	8,1	—	—	10,1	15,8
Коксуемость, %масс.	—	4,70	4,50	4,60	3,7	4,4	8,64	8,91	5,00	7,04
Содержание, %масс.: смола силикагелевых асфальтенов парафина	1,76 0,34 3,6	5,5 1,8 4,7	11,0 2,6 6,0	12,4 11,8 6,2	4,9 1,2 4,1	6,1 — —	29,0 6,87 3,3	22,0 4,47 6,0	16,3 3,63 5,6	17,1 4,27 4,5
Температура плавления парафина, °С	54	56	56	57	55	—	52	50	50	51
Кислотное число, мг КОН/г	0,02	0,11	0,14	0,86	0,1	0,41	0,12	0,19	0,27	—

\* Присутствует растворенный сероводород.

Таблица 2

**Физико-химические характеристики сернистых нефтей различных месторождений Удмуртии и Ульяновской области**

Показатели	Нефть			
	Удмуртия		Ульяновская обл.	
Нефтеносный горизонт (ярус)	Смольниковская		Западное	
	верейский	башкирский	угленосный	башкирский
Выход фракций, %масс.: до 200 °С до 350 °С	25,0 52,0	22,8 52,6	10,7 33,4	10,3 35,4
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	868,6	862	935,8	922,2
Содержание общей серы, % масс., в том числе: сероводородной серы меркаптановой серы	1,15 0,0006 0,004	0,89 0,0002 0,0012	4,24 0,0004 0,005	3,22 0,0005 0,0039
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	6,25	6,07	54,6	31,4
Коксуемость, %масс.	4,5	3,6	7,3	7,0
Содержание, %масс.: смола силикагелевых асфальтенов парафина	13,1 2,4 7,1	11,5 1,7 6,3	27,4 4,0 4,6	21,0 4,5 4,6
Температура плавления парафина, °С	53	54	56,8	53,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,08	0,23	0,20	0,15

Фракция, °С	Выход, %масс.	Температура начала кристаллизации, °С	Температура перегонки, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание воды, %масс.	Сера, %масс.	Содержание углеродородов, %масс.			Температура асфальт., °С	Температура застывания, °С	Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	Вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	Щелочный индекс	Коксуемость по Кюппелю, %масс.	Содержание металлов, ppm	
							Парфиновых	Нафтеновых	Ароматических							V	Ni
Нефть	+																
Газ, в т. ч.	+																
СН <sub>4</sub>	-																
С <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+																
С <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+																
С <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+																
С <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	+																
С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	+																
НК-62	+																
62-70	+																
70-85	+																
85-100	+																
100-120	+																
120-130	+																
130-140	+																
140-150	+																
150-160	+																
160-170	+																
170-180	+																
180-190	+																
190-200	+																
200-210	+																
210-220	+																
220-230	+																
230-240	+																
240-250	+																

Рис. 1. Фрагмент типовой матрицы комплексного исследования нефти

дов (физических, химических, физико-химических, инструментальных, гибридных, расчетных с применением математической статистики и хемометрики) с целью получения исчерпывающей информации по физико-химической характеристике (ФХХ) исследуемых объектов.

На рис. 1 показан фрагмент типовой матрицы ФХХ нефти и узких фракций, полученных в лабораторных условиях, которая применялась более 20 лет. Комплексные исследования нефти имеют не только научно-информационное назначение, но и отвечают за наполняемость матриц ФХХ программного продукта Spiral Assay. Традиционно данный «матричный» материал используется службами моделирования нефтеперерабатывающих заводов в целях оптимизации планирования производ-

ства. На примере одного из предприятий отрасли показана тенденция ухудшения качества сырья по основным показателям (плотность, выход светлых) за последние десятилетие (рис. 2) и соотношению целевых широких фракций (рис. 3).

Определенные сложности возникали при экспериментальной работе со скважинными образцами высоковязкой (ВВН) и сверхвязкой (СВН) нефти. В ходе исследований ВВН/СВН были разработаны и применяются в лабораторной практике приемы подготовки проб с целью дальнейшего детального изучения состава и свойств перспективного нефтяного сырья.

**Значимые проекты, реализованные за 5 лет**

В предъюбилейном пятилетии, как и 20 лет назад в период массовой хлоридной коррозии технологического оборудования предприятий отрасли, сотрудниками отдела была успешно решена задача по организации ежедневного (на протяжении двух лет) мониторинга качества проб скважинной нефти и пластовой воды, доставляемых добывающими предприятиями АО «Самаранефтегаз». Получен богатейший опыт работы со скважинным продуктом при сверхэффективном использовании анализаторов элементного состава двух типов: рентгеновский с волновой дисперсией «СПЕКТРОСКАН-МАКС GV» (РФ, Санкт-Петербург) и микроэлементный анализатор multi EA® 5000 (Германия).

Кроме того, специалисты отдела оценки качества нефти и нефтепродуктов СвНИИ НП, наряду с другими корпоративными институтами (Томск НИПИнефть, РН-ЦИР, СамараНИПИнефть, ВНИИ НП), были привлечены к выполнению ответственной работы в рамках целевого инвестиционного проекта (ЦИП-310). В короткий срок был разработан способ в виде методики (МИ-43) количественного

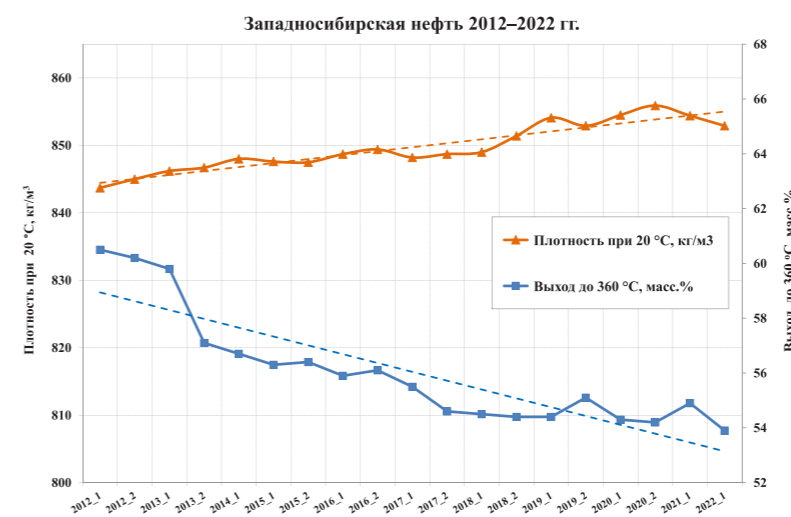


Рис. 2. Иллюстрация ухудшения качества нефтяного сырья во времени по результатам независимых исследований



Рис. 3. Сопоставление изменений потенциала типовых широких фракций нефти во времени



измерения 17 индивидуальных хлорорганических соединений методом газовой хроматографии в химических реагентах (ХР) различной матрицы (водорастворимые, нефтерастворимые, твердые, кислотные) с предварительной пробоподготовкой ХР. Разработанная методика прошла метрологическую аттестацию с внесением в реестр Фонда единства измерений [9]. По материалам научно-технического эксперимента оформлена заявка и получен патент на изобретение [10].

По техническим заданиям Тюменского нефтяного научного центра и «Томск НИПИнефть» были выполнены две научно-исследовательские работы с выдачей информационных отчетов и рекомендаций на следующие темы: 1) «Технико-экономическое обоснование инвестиций строительства установки производства дизельного топлива на проекте «Восток-Ойл». Исследование качества смесового сырья, планируемого к переработке»; 2) «Лабораторные исследования высоковязких нефтей для выбора вариантов использования».

Нельзя не отметить работы, выполняемые при реализации Дорожной карты СвНИИ НП по расширению рынка предоставляемых услуг. Среди постоянных клиентов — ведущие сурвейерские компании «СЖС Восток Лимитед», «Петролеум Аналитс», «Бюро Веритас Россия», ряд предприятий и организаций, занимающихся добычей, переработкой и продажей нефти, горюче-смазочных материалов, химических реагентов, бытовой химии и др.

#### Настоящее

На данный момент мониторинг качества и детальное изучение нефти, включая аналитическое сопровождение процессов, связанных с испыта-

ниями нефти, нефтепродуктов и химреагентов, осуществляется отделом оценки качества нефти и нефтепродуктов, в состав которого входят высококвалифицированные специалисты двух лабораторий — аналитического контроля (заведующий Спирина А. А.) и исследования нефти (заведующий Гарина Н. Ю.), — а также сотрудники отдела (начальник отдела, д-р техн. наук Занозина И. И.; главные специалисты канд. хим. наук Бабинцева М. В. и канд. техн. наук Кузнецов В. Г.; главный специалист по обеспечению качества Туровец С. В.).

Стабильная работа комплекса уникальных лабораторных установок, современных анализаторов качества, обеспечивающих выполнение НИР подразделений института и потребности испытаний/исследований по заявкам заказчиков — ОГ Компании и сторонних организаций — однозначно невозможна без участия высококвалифицированных специалистов отдела метрологии и сервиса (начальник отдела канд. техн. наук Занозин И. Ю.). Взаимопонимание и взаимодействие сотрудников двух отделов при пуске, наладке, повседневной эксплуатации (главный специалист по автоматизации и КИП Николлин С. Г., ведущий инженер Блажев С. А.), организации поверки средств измерений и аттестации лабораторного оборудования (ведущий инженер Осина О. С.) обеспечивают в итоге безупречное прохождение процедуры подтверждения соответствия критериям аккредитации испытательного центра ФСА, удовлетворительные результаты при проверке квалификации испытательного центра посредством корпоративных и внешних межлабораторных сравнительных испытаний, получение звания лауреата Всероссийского конкурса «100 лучших товаров России — 2022» по оказанию услуг «Детальные исследования нефтяного сырья: от традиционных нефтей до асфальтита, с применением комплекса химических и инструментальных методов» (рис. 4) и многое другое.

#### Заключение

Время показывает, что опыт и знания высококвалифицированного персонала плюс молодые специалисты с достойным багажом знаний и приобретаемыми навыками в процессе адаптации в системе «объект исследования + характерные показатели качества + комплекс методов/анализаторов = реальный результат», наличие современного приборно-методического парка в сочетании с действующим уникальным номером записи об аккредитации № РОСС.RU.0001.515676 от 12 октября 2015 г. в Национальной системе аккредитации и уникальным идентификационным номером № 15542 в Национальной части Единого реестра ТР ТС ЕАСЭ, популяризация «своего» дела путем участия в работе различных научно-технических форумов обеспечивают развитие и совершенствование направления деятельности института и научной школы аналитического сопровождения процессов, связанных с нефтью как объектом исследования.



Рис. 4. Диплом участника Всероссийского конкурса 2022 г.

#### Список литературы

1. Занозина И. И., Тыщенко В. А., Бабинцева М. В. [и др.]. Система независимого углубленного исследования нефтесырья: проблемы, решения, опыт // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 6. С. 16–20.
2. Занозин И. Ю. Интегрированные информационно-измерительные системы ускоренной оценки качества нефти и нефтепродуктов: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.16. Самара, 2004. 165 с.
3. Дискаина Д. Е. Разработка методик исследования группового состава средних нефтяных фракций с использованием газовой хроматографии: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Москва, 1973. 118 с.
4. Онучак Л. А., Платонов И. А., Занозина И. И., Дискаина Д. Е. Развитие хроматографии в Самаре. Часть 1 // Лаборатория и производство. 2020. № 3-4 (13). С. 74–80.
5. Онучак Л. А., Платонов И. А., Занозина И. И., Дискаина Д. Е. Развитие хроматографии в Самаре. Часть 2 // Лаборатория и производство. 2020. № 5 (14). С. 88–92.
6. Нефти СССР. Справочник в 4-х т. Т. 2. Москва: Химия, 1972. 391 с.
7. Тыщенко В. А. Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке: этапы большого пути // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 6. С. 4–12.
8. Занозина И. И., Тыщенко В. А., Шабалина Т. Н. [и др.]. Аналитическая служба института: методическое и приборное обеспечение плюс творческий коллектив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 6. С. 44–47.
9. Невядовский Е. Ю., Осиянов Е. В., Веклич М. А. [и др.]. Разработка и внедрение в ПАО «НК «Роснефть» методик определения хлорорганических соединений в химических реагентах // Нефтяное хозяйство. 2022. № 11. С. 68–72.
10. Пат. 2790059 РФ. МПК G01N 1/28 (2006.01). Способ подготовки проб нефтепромысловых химических реагентов для определения хлорорганических соединений / Занозина И. И., Бабинцева М. В., Волкова Н. Е., Занозин И. Ю., Спиридонова И. В., Табачная Д. Г., Карпукхин А. К. Опубл. 14.02.2023.

**Zanozina I. I., Babintseva M. V., Garina N. Yu., Zanozin I. Yu., Karpukhin A. K.**

(JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk)

#### Oil is an Object of Research. Analytical Solutions

**Keywords:** oil, oil fractions, analytical support, scientific school, complex physico-chemical studies, chromatography, metrological support, interlaboratory comparative tests.

#### Abstract

The historically developed integrated approach is shown when conducting scientific, technical and research work in the field of studying petroleum raw materials and target fractions using physical and various methods of analytical chemistry, metrologically secured, which allows forming a database as a basis for certification of oil fields, in technical and economic calculations when designing new technological installations and productions. To this day, the Institute continues to develop and improve the scientific school of analytical support for the processes of oil production, refining and petrochemistry, which began in the 70s of the last century.

#### References

1. Zanozina I. I., Tyshchenko V. A., Babintseva M. V. [et al.]. System of independent in-depth research of oil raw materials: problems, solutions, experience // The World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies. 2018. No. 6. Pp. 16–20.
2. Zanozin I. Yu. Integrated information and measurement systems for accelerated assessment of the quality of oil and petroleum products: PhD in Sci. Tech. Thesis: 05.11.16. Samara, 2004. 165 p.
3. Diskina D. E. Development of methods for studying the group composition of medium oil fractions using gas chromatography: PhD in Sci. Chem. Thesis: 02.00.13. Moscow, 1973. 118 p.
4. Onuchak L. A., Platonov I. A., Zanozina I. I., Diskina D. E. Development of chromatography in Samara. Part 1 // Laboratory and Production. 2020. No. 3–4 (13). Pp. 74–80.
5. Onuchak L. A., Platonov I. A., Zanozina I. I., Diskina D. E. Development of chromatography in Samara. Part 2 // Laboratory and Production. 2020. No. 5 (14). Pp. 88–92.
6. Oil of the USSR. Handbook in 4 volumes. Vol. 2. Moscow: Chemistry, 1972. 391 p.
7. Tyshchenko V. A. Srednevolzhsky Research Institute for Oil Refining: stages of a long journey // The World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies. 2018. No. 6. Pp. 4–12.
8. Zanozina I. I., Tyshchenko V. A., Shabalina T. N. [et al.]. Analytical service of the Institute: methodological and instrumentation support plus creative team // The World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies. 2018. No. 6. Pp. 44–47.
9. Nevyadovsky E. Yu., Osyanov E. V., Veklich M. A. [et al.]. Development and implementation of methods for determination of organochlorine compounds in chemical reagents in PJSC “NK “Rosneft” // Oil Economy. 2022. No. 11. Pp. 68–72.
10. Pat. 2790059 of the Russian Federation. IPC G01N 1/28 (2006.01). Method for preparing samples of oilfield chemicals for the determination of organochlorine compounds / Zanozina I. I., Babintseva M. V., Volkova N. E., Zanozin I. Yu., Spiridonova I. V., Tabachnaya D. G., Karpukhin A. K. Publ. 02/14/2023.

Баклан Н. С.<sup>1</sup>, канд. хим. наук; Тимофеева Г. В.<sup>1</sup>; Носова Е. В.<sup>1</sup>; Хорошев Ю. Н.<sup>2</sup>; Лукша С. В.<sup>2</sup>; Гунякова О. В.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск;  
<sup>2</sup> ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» (ООО «НЗМП»), Новокуйбышевск  
 E-mail: BaklanNS@sni.rosneft.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МАКРОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ОЛИГОМЕРАМИ ЭТИЛЕНА

**Ключевые слова:** сульфокатиониты, алкилирование, фенол, олигомеры этилена, лабораторные исследования.

Рассмотрены особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами с целью получения монозамещенных алкилфенолов (*орто*- и *пара*-) с использованием коммерческих промышленных образцов сульфокатионитов: Hydrolite ZG CD552, HD-102 и линейки катализаторов Purolite CT275DR/4503, CT275DR/4883, CT151DR, CT169DR, которые относятся к макропористым и находятся в разной ценовой категории. Особенность данных катионитов — особо прочная матрица из регулярно сшитого сополимера стирола дивинилбензола. Структура гранул сочетает повышенную жесткость сетки полимера с высоко-развитой поверхностью пор для обмена, которая обеспечивает большую концентрацию доступных обменных групп и высокую диффузионную проницаемость гранул.

В работе выполнен сравнительный анализ каталитической активности катализаторов алкилирования, показавший, что, несмотря на высокую активность всех исследованных катализаторов в реакции алкилирования фенола олигомерами этилена (ОЭ) фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub>, большинство из таких катализаторов проявили низкую термическую устойчивость и показали склонность к быстрой механической деструкции. В ходе исследований установлены оптимальные технологические параметры для каждого катализатора, включая температуру и мольное соотношение реагентов, обеспечивающие максимальные выходы целевого моноалкилфенола на уровне 97–98 %.

УДК 66.012.05

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-48-53

## Введение

При производстве присадок к смазочным маслам типа «Детерсол» и «Комплексал-250» используют алкилфенолы, синтез которых осуществляется электрофильным алкилированием фенола высшими олефинами — промышленными олигомерами этилена (ОЭ) фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> в присутствии сульфокатионитов [1].

Анализ литературной информации показывает, что строение катионитов оказывает многофакторное воздействие на показатели процессов вследствие того, что большинство химических превращений при ионообменном катализе протекает в порах катионита. В связи с этим скорость реакции зависит от соотношения и размеров молекул (исходных и образующихся) и геометрических характеристик катализатора (диаметра и объема пор, удельной поверхности и др.). Зачастую именно диффузионные процессы в порах катализатора становятся лимитирующей стадией катализа. Эта зависимость особенно проявляется при участии крупных (сложных) молекул [2, 3]. Другие важные факторы ката-

литической активности ионита — его набухаемость, обменная емкость и состояние связи подвижного иона в активной сульфогруппе [4, 5].

Известно [6], что для катионитов каталитическая активность коррелирует с протодонорной способностью. Протон сульфогруппы образует с двойной связью сначала π-комплекс, который затем медленно преобразуется в σ-комплекс, т. е. в непосредственно реагирующую частицу. Однако сложно спрогнозировать, в какой степени размер пор катионита обеспечит доступ реагентов к источнику протонов (сульфогруппам). К сожалению, основной источник высокой активности рассматриваемых современных сульфокатионитов в изучаемом нами процессе не вытекает из приводимых производителем данных по структуре катионитов и не раскрывается производителем.

Цель настоящей работы — изучение особенностей процесса алкилирования фенола олигомерами этилена C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> на промышленных образцах макропористых сульфокатионитов. В работе были использованы катализаторы алкилирования,

полученные от различных производителей, среди которых катализаторы Hydrolite ZG CD552, HD-102 и линейка катализаторов Purolite CT275DR/4503, CT275DR/4883, CT151DR, CT169DR.

## Материалы и методы

Сравнительная характеристика исследованных макропористых катализаторов по материалам спецификаций изготовителей приведена в табл. 1. В таблицу для сравнения включены данные по макропористым катализаторам сульфокатионитного типа Amberlyst 36 DRY и TULSION T-66 MP DRY, применяемым в процессе производства алкилсалицилатных присадок в ООО «НЗМП».

Все исследованные катализаторы сопоставимы по показателю общей обменной емкости, характеризующему количество функциональных групп, принимающих участие в ионном обмене. Все они также имеют приблизительно равный размер гранул, но выделяются эффективным диаметром пор.

Катализаторы Purolite отличаются от катализатора Amberlyst 36 DRY более высокой рабочей температурой, достигающей 180 °С, что делает данные катализаторы привлекательными для исследова-



ний алкилирования фенола ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> при получении алкилсалицилатных присадок. Как и катализатор Amberlyst 36 DRY, катализаторы Purolite поставляются в осушенной форме.

Главное отличие катализатора HD-102 — более низкая, чем у Amberlyst 36 DRY, и сопоставимая с катализатором TULSION T-66 MP DRY температура работоспособности (стабильности), которая составляет 130 °С.

Таблица 1

Сравнительная характеристика макропористых катализаторов

Наименование катализатора	Amberlyst 36 DRY	TULSION T-66 MP DRY	Hydrolite ZG CD552	HD-102	CT275DR/4503	CT275DR/4883	CT151DR	CT169DR
Изготовитель	Room & Haas	Thermax	Zhengguang	Unicat Catalyst	Purolite	Purolite	Purolite	Purolite
Характеристика изготовителя								
Внешний вид	Непрозрачные гранулы от желтого до темно-коричневого			Светло-коричневые непрозрачные гранулы	Сферические зерна	Сферические зерна	Сферические зерна	Сферические зерна
Ионная форма при поставке	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Функциональная группа	R-(SO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> H <sup>+</sup>	R-(SO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> H <sup>+</sup>	R-(SO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> H <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> H	Сульфоновая кислота	Сульфоновая кислота	Сульфоновая кислота	Сульфоновая кислота
Общая обменная емкость, экв./кг, не менее	5,4	4,9	5,0	4,7	5,2	5,2	5,1	5,2
Массовая доля влаги, % масс., не более	1,65	2,0	10,0	5,0	1,0	1,5	3,0	3,0
Диаметр пор, Å	240	450–500	200–300	–	400–700	400–700	250–450	250–425
Размер гранул, мм	0,3–1,18	0,42–1,2	0,45–1,25	0,6–1,25	0,425–1,20	0,425–1,20	0,425–1,20	0,425–1,20
Мелкие гранулы, %об.	5,0	1,0	–	–	≤2,0	≤2,0	≤2,0	≤2,0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,77	0,4–0,5	0,55–0,65	1,15–1,25	–	–	–	–
Максимальная рабочая температура, °С (стабильность)	150	≤130	150	≤130	180	180	180	180

Примечание: жирное начертание выделяет значения показателя массовая доля влаги как самые большие из ряда.

Следует отметить высокую норму показателя мас-совая доля влаги, установленную для катализаторов Hydrolite ZG CD552 и HD-102, которая составляет до 10 и 5 %масс. соответственно. Поскольку при вводе в эксплуатацию катализатор проходит стадию активации, то при необходимости осушки может потребоваться использование большого объема осушающего агента (фенола) для достижения минимально необходимого уровня влажности катализатора. Стоит отметить упоминания и высокое значение насыпной плотности для катализатора HD-102, что в условиях промышленной эксплуатации может потребовать более высоких эксплуатационных затрат.

Исследования катализаторов в процессе алкилирования проводили с использованием:

- в качестве алкилирующих агентов:
  - фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> — олигомеров этилена фирмы INEOS;

- фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> — олигомеров этилена фирмы SHELL (в составе более 90 % альфа-олефинов);

- фракции альфа-олефинов C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> — по ТУ 20.14.11-067-05766801-2017 с изм. 1, 2 производства ПАО «Нижнекамскнефтехим»;

- фенол синтетический технический по ГОСТ 23519–93.

Лабораторные синтезы алкилфенола проводили в следующих условиях:

- мольное соотношение «фенол : ОЭ» 4:1 / 6:1;
- температура — от 115 до 180 °С;
- продолжительность — 2/3 ч.

Алкилирование в заданных условиях проводили в четырехгорлом реакторе периодического действия, снабженном мешалкой, обогревом, обратным холодильником и термометром. Перед началом синтеза в течение 1 ч катализатор активировали, перемешивая его с фенолом при температуре опыта. Фенол сливали и не использовали в исследованиях, а на активированный катализатор загружали расчетное количество реагентов и проводили реакцию в заданных условиях.

Вакуумную разгонку реакционной массы для выделения целевого алкилфенола (ЦАФ) проводили в вакуумной колбе с насадкой Кляйзена, снабженной стеклянным капилляром для подачи азота, а также термометрами для определения температур куба и отгонки. Отгон фенола и непрореагировавших ОЭ

C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> осуществляли соответственно при температуре куба 150–200 и 200–210 °С и давлении в системе 300–400 и вплоть до 8–11 мм рт. ст.

Контролируемыми показателями являлись степень превращения ОЭ и химический состав получаемого ЦАФ.

Идентификацию полученных продуктов проводили на жидкостном хроматографе «Хроматек-Кристалл ВЭЖХ 2014» со следующими техническими характеристиками:

- светодетекторный детектор (СФД) с длиной волны 254 нм;
- насос градиентный НД-1;
- время анализа 30 мин;
- элюент — 95 % гексана, 5 % изопропилового спирта [7].

#### Анализ результатов

Для каждого исследованного катализатора определены оптимальные условия алкилирования. Под таковыми следует понимать минимальные технологические параметры (лабораторные данные), гарантирующие выход целевых продуктов алкилирования моноалкилфенолов не менее 92,0 %масс., а выход побочных продуктов (алкилфениловые эфиры и диалкилфенолы) — не более 8,0 %масс. (табл. 2). Данные требования к качеству ЦАФ нормируются технологией изготовления алкилсалицилатных присадок в ООО «НЗМП».

В указанных условиях все катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, обеспечивая полную конверсию олигомерного сырья и получение ЦАФ нормируемого качества при использовании в качестве алкилирующего агента как ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> производства фирмы INEOS, ПАО «Нижнекамскнефтехим», получаемых по двухстадийной технологии олигомеризации, так и ОЭ фирмы SHELL, вырабатываемых по одностадийной технологии олигомеризации.

Однако для ряда образцов вновь исследуемых катализаторов была установлена низкая термомеханическая стабильность. При проведении синтеза при температуре, близкой к максимальной рабочей, установленной производителем катализатора, происходит его быстрая деструкция, имеющая в промышленных условиях применения определяющее

Таблица 2

#### Оптимальные технологические параметры, гарантирующие нормируемое качество ЦАФ

Наименование катализатора	Amberlyst 36 DRY	TULSION T-66 MP DRY	Hydrolite ZG CD552	HD-102	Purolite			
					CT275DR/4503	CT275DR/4883	CT151DR	CT169DR
Температура, °С	135	115	125	115	115	135	125	115
Мольное соотношение «фенол : ОЭ»	6:1	2,5:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Продолжительность, ч, не менее	3	2	2	2	2	2	2	2
Максимальная рабочая температура по сертификатам, °С	150	≤130	150	≤130	180	180	180	180

значение. О термомеханическом разрушении катализатора свидетельствует изменение его физического состояния, что подтверждается наличием в алкилфеноле мелких частиц.

Единственный катализатор, подтвердивший заявленный производителем температурный диапазон работоспособности, — Purolite CT151DR.

Термическую стабильность катализатора при максимальной рабочей температуре 180 °С оценивали по изменению химического состава ЦАФ, получаемого при алкилировании фенола с вовлечением ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> фирмы SHELL на предварительно прогретом (состаренном) катализаторе в смеси фенола и ОЭ в течение определенного промежутка времени.

Суммарная продолжительность работы использованной порции катализатора составила 57 ч (нарастающим итогом), из которых 50 ч пришлось на максимальную рабочую температуру 180 °С (табл. 3).

В процессе термической обработки катализатора Purolite CT151 DRY при 180 °С и после нее химический состав ЦАФ соответствовал нормируемому и колебался в пределах ошибки анализа. При этом измененный внешний вид катализатора, свидетельствующих о его термомеханическом разрушении, не наблюдалось. С увеличением времени синтеза отмечено изменение показателя «цвет» от 3,0 до 5,0 ед. ЦНТ.

Известно [8], что существенное влияние на каталитическую активность сульфокатионита может оказать

обводненность реакционной массы. Влага снижает активность катализатора и способствует его обескислориванию. Это создает проблемы в обеспечении стабильности основных показателей процесса — степени конверсии алкена, селективности и выхода продуктов алкилирования. Для оценки влияния обводненности реакционной смеси на качество ЦАФ при алкилировании на катализаторе Purolite CT151 DRY была проведена серия синтезов с использованием искусственно обводненного фенола. Обводненности фенола достигали добавлением расчетного количества воды, обеспечивающем ее содержание 1 %масс. Перед каждым опытом катализатор предварительно активировали в смеси фенола и ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> в течение 1 ч при температуре синтезов, органический слой сливали и не использовали в исследованиях, а на проактивированный катализатор загружали расчетное количество реагентов и проводили реакцию в заданных условиях (табл. 4).

Установлено, что для получения выхода изомеров АФ в ЦАФ не менее 92,0 %масс. необходимо иметь 4...6-кратный мольный избыток фенола по отношению к ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> при оптимальной температуре реакции алкилирования. Однако данные оптимальные технологические параметры справедливы лишь в случае полного отсутствия воды в системе. Даже небольшая обводненность реакционной смеси отрицательно сказывается на активности катализатора Purolite CT151 DRY

Таблица 3

#### Результаты оценки термической стабильности катализатора Purolite CT151 DRY при максимальной рабочей температуре 180 °С

Параметр оценки	Номер образца ЦАФ				
	1	2	3	4	5
Мольное соотношение «фенол : ОЭ»	4:1	4:1	4:1	6:1	6:1
Продолжительность синтеза, ч	10	10	10	10	10
Суммарная продолжительность работы катализатора, ч	10	20	30	40	50
Получено, %масс.					
Фенол	44,55	44,46	44,21	54,40	61,53
ОЭ	0	0	0	0	0
ЦАФ	52,63	52,49	51,84	42,81	35,01
Потери	2,82	3,05	3,95	2,79	3,46
ВСЕГО	100	100	100	100	100
Химический состав ЦАФ, %масс.					
Алкилфениловый эфир	1,15	0,85	1,43	0,89	1,71
Диалкилфенол	2,39	1,24	1,07	1,29	1,30
o-Алкилфенол	72,17	75,22	77,10	74,40	72,75
p-Алкилфенол	24,29	22,70	20,41	23,43	24,26
Сумма o- и p-алкилфенолов	96,46	97,92	97,51	97,83	97,00
Физико-химические свойства					
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	5,41	5,47	5,35	4,92	5,73
Показатель преломления	1,4933	1,4923	1,4927	1,4951	1,4929
Показатель «цвет», ед. ЦНТ	3,0	3,5	4,0	5,0	4,5

Таблица 4

## Синтез ЦАФ на катализаторе Purolite CT151 DRY с вовлечением искусственно обводненного фенола

Параметр оценки	Номер образца ЦАФ							
	6*	7	8	9	10	11	12	13
Производитель ОЭ	SHELL	НКНХ	НКНХ	SHELL	SHELL	SHELL	НКНХ	НКНХ
Мольное соотношение «фенол : ОЭ»	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	6:1	6:1	6:1
Температура, °С	115	125	125	125	125	125	150	180
Продолжительность, ч	2	2	2	3	3	3	3	3
Содержание воды в феноле, %масс.	1,0	Отс.	1,0	Отс.	1,0	1,0	1,0	2,0
Получено, %масс.								
Фенол	52,5	50,58	54,66	52,95	51,99	67,44	63,22	63,9
ОЭ	31,2	0	0	0	0	0	0	0
ЦАФ	14,10	44,43	42,94	44,38	45,45	30,04	34,41	31,33
Потери	2,20	4,99	2,40	2,67	2,56	2,52	2,37	4,77
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100
Химический состав ЦАФ, %масс.								
Алкилфениловый эфир	20,35	5,73	20,16	1,87	19,60	10,97	1,39	1,68
Диалкилфенол	1,58	1,38	0,75	1,15	0,58	0,76	1,52	1,45
o-Алкилфенол	56,47	60,13	47,66	75,44	63,18	66,65	64,12	63,94
p-Алкилфенол	21,60	32,77	31,44	21,55	16,66	21,64	32,97	32,94
Сумма o- и p-алкилфенолов	78,07	92,90	79,10	96,99	79,83	88,28	97,09	96,88
Физико-химические свойства								
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	–	5,23	3,19	5,14	3,10	3,77	5,95	5,27
Показатель преломления	–	1,4907	1,4798	1,4913	1,4803	1,4844	1,4929	1,4909
Показатель «цвет», ед. ЦНТ	–	6,5	4,5	<0,5	<0,5	1,5	5,5	5,5

\* Образец ЦАФ получен на катализаторе TULSION T-66 MP DRY.

и, соответственно, на химическом составе полученных продуктов алкилирования. ЦАФ, полученный в обводненной системе при оптимальной температуре работоспособности катализатора 125 °С, по показателю химический состав не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству.

Повышение температуры реакции изменяет чувствительность системы к содержанию в ней влаги, способствуя получению ЦАФ нормируемого уровня качества как по физико-химическим свойствам, так и по химическому составу. Это необходимо учитывать при регламентации начальной температуры промышленного алкилирования.

Увеличение температуры реакции алкилирования до 150 °С (среднестатистическая температура в реакторе алкилирования на промышленной установке АСП-1) при сопоставимом уровне обводненности реакционной смеси позволяет получить ЦАФ, соответствующий нормируемым требованиям. Даже в условиях максимально возможной обводненности фенола (не более 2 %масс.) химический состав ЦАФ соответствует нормируемым требованиям.

Присутствие воды в реакционной массе в составе 1 %масс. существенно снижает эффективность катализатора TULSION T-66 MP DRY. Конверсия олигомерного сырья при оптимальной температуре работы катализатора (115 °С) составляет 33,0 %. С повышением температуры поведение системы несколько меняется. Учитывая, что максимальная рабочая температура сульфокатионита TULSION

T-66 MP DRY составляет 130 °С, применение его в промышленности требует особого технологического режима по содержанию влаги.

#### Заключение

Проведенные исследования позволяют говорить о том, что, несмотря на высокую каталитическую активность всех исследованных катализаторов, использованных в реакции алкилирования фенола ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub>, большинство исследованных катализаторов проявили низкую термическую и механическую устойчивость и показали склонность к быстрому снижению каталитической активности и срабатываемости. Применение катализаторов Hydrolite ZG CD552, ND-102 и Purolite CT275DR/4503, CT275DR/4883, CT169DR в условиях промышленной эксплуатации установки АСП-1 представляется проблематичным.

Только один из исследуемых катализаторов показал результаты, позволившие рекомендовать его применение в реакции алкилирования фенола ОЭ фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> с получением ЦАФ, соответствующего требованиям норм технологического регламента комплекса АСП в ООО «НЗМП».

Катализатор Purolite CT151DR фирмы Purolite устойчив к механическим воздействиям и высоким температурам в рамках исследованного диапазона до 180 °С и продолжительности синтеза до 50 ч с сохранением высокой алкилирующей способности в реакции алкилирования фенола ОЭ

фракции C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub>, мало чувствителен к изменению состава сырья и смене сырьевых ОЭ при температуре 150 °С и выше, устойчив к высокой обводненности реакционной смеси алкилирования.

Катализатор Purolite CT151DR обладает сравнимой с Amberlyst 36 DRY алкилирующей способностью и рекомендован для проведения опытного пробег с целью применения в условиях промышленной эксплуатации установки АСП-1.

#### Список литературы

1. Данилов А. М. Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190.

2. Леванова С. В., Лыжников Т. А., Сушкова С. В. Особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами на макропористых сульфокатионитах // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 60–65.

3. Покровская С. В., Фадеев А. В., Садовская К. А., Антух К. П. Совершенствование процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилен на макропористых сульфокатионитах в ООО «ЛЛК-Нафтан» // Вестник Полоцкого государственного университета. (Сер. Промышленность. Прикладные науки.) 2016. № 11. С. 101–107.

4. Каримов Э. Х. Исследование каталитических свойств полистирольных катионитов // Нефтегазохимия. 2018. № 3. С. 55–58.

5. Pal R., Sarkar T., Khasnobis S. Amberlyst-15 in organic synthesis // Rev. and Accounts. Arkivoc 2012. Issue 1. Pp. 570–609.

6. Воронин И. О., Нестерова Т. Н., Стрельчик Б. С., Журавский Е. А. Сравнение эффективности сульфокатионитов, применяемых в производстве *p*-*tert*-бутилфенола, на основе кинетического исследования в системе «фенол-*tert*-бутилфенолы» // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 723–729.

7. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: Техносфера, 2015. 704 с.

8. Чернышов Д. А., Нестерова Т. Н., Таразанов С. В. Равновесные превращения нонилфенолов на сульфокатионитах // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 31. № 9. С. 113–118.

**Baklan N. S.<sup>1</sup>, Timofeeva G. V.<sup>1</sup>, Nosova E. V.<sup>1</sup>, Khorochev Yu. N.<sup>2</sup>, Luksha S. V.<sup>2</sup>, Guniakova O. V.<sup>2</sup>**

(JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk;<sup>2</sup> LTD “Novokuybyshevsk Oils and Additives Plant”, Novokuybyshevsk)

#### Investigation of New Macroporous Catalysts in the Process of Phenol Alkylation by Ethylene Oligomers

**Keywords:** sulfocationites, alkylation, phenol, ethylene oligomers, laboratory studies.

#### Abstract

The features of phenol alkylation by higher alpha-olefins in order to obtain mono-substituted alkylphenols (*o*-AF and *p*-AF) using commercial industrial samples of sulfocationites: Hydrolite ZG CD552, ND-102 and the line of catalysts Purolite CT275DR/4503, CT275DR/4883, CT151DR, CT169DR, which belong to macroporous and are in different price categories. A feature of these cationites is a particularly strong matrix of regularly cross-linked divinylbenzene styrene copolymer. The structure of the granules combines the increased rigidity of the polymer mesh with a highly developed surface of the pores for exchange, which provides a large concentration of available exchange groups and high diffusion permeability of the granules.

A comparative analysis of the catalytic activity of alkylation catalysts was carried out, which showed that, despite the high activity of all the studied catalysts in the reaction of alkylation of phenol with ethylene oligomers (OE) of the C<sub>16</sub>...C<sub>18</sub> fraction, most of the studied catalysts showed low thermal stability and showed a tendency to rapid mechanical destruction.

During the research, optimal technological parameters for each catalyst were established, including temperature and molar ratio of reagents, providing maximum yields of the target monoalkylphenol at the level of 97–98%.

#### References

1. Danilov A. M. Development of research in the field of additives to fuels (review) // Petrochemistry. 2015. Vol. 55, No. 3. Pp. 179–190.

2. Levanova S. V., Lyzhnikova T. A., Sushkova S. V. Features of phenol alkylation with higher alpha-olefins on macroporous sulfocationites // Chemistry and Chemical Technologies. 2020. Vol. 63, No. 8. Pp. 60–65.

3. Pokrovskaya S. V., Fakeyev A. V., Sadovskaya K. A., Antuh K. P. Improving phenol alkylation process of tetramers of propylene on macroporous strong-acid cation resin in JV “LLK-NAFTAN” // Vestnik of Polotsk State University. (Ser. “Industry. Applied Sciences.”) 2016. No. 11. Pp. 101–107.

4. Karimov E. H. Study of the catalytic properties of polystyrene cationites // Oil & Gas Chemistry. 2018. No. 3. Pp. 55–58.

5. Pal R., Sarkar T., Khasnobis S. Amberlyst-15 in organic synthesis // Rev. and Accounts. 2012. Issue 1. Pp. 570–609.

6. Voronin I. O., Nesterova T. N., Strelchik B. S., Zhuravsky E. A. Comparison of the effectiveness of sulfocationites used in the production of *p*-*tert*-butylphenol based on kinetic research in the phenol-*tert*-butylphenols system // Kinetics and Catalysis. 2014. Vol. 55, No. 6. Pp. 723–729.

7. Lebedev A. T. Mass spectrometry in organic chemistry. Moscow: Tekhnosfera, 2015. 704 p.

8. Chernyshov D. A., Nesterova T. N., Tarazanov S. V. Equilibrium transformations of nonylphenols on sulfocationites // Butlerov Communications. 2012. Vol. 31. No. 9. Pp. 113–118.

Алехин В. С., Цедербаум В. Г., Першин А. Б.  
 (АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»  
 (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск)  
 E-mail: vs\_alekhin@sni.rosneft.ru

## ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭКСТРАГЕНТ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

**Ключевые слова:** метил-трет-амиловый эфир, фенол, диизопропиловый эфира, метил-трет-бутиловый эфир.

Фенол и его производные — одни из наиболее опасных загрязнителей, попадающих в окружающую среду в составе сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, а также фармацевтической промышленности [1, 2]. В поверхностных водных объектах фенолы встречаются в виде своих производных, а именно свободных фенолов, фенолят-ионов и фенолятов. Перечисленные соединения обладают разной степенью токсичности, образуя гумусоподобные соединения в результате реакции полимеризации и конденсации [3]. По этой причине очистка фенольных сточных вод представляет серьезную проблему для нефтехимической промышленности ввиду высокой канцерогенности данных примесей. Глубокая очистка водных стоков осложняется тем, что ни один из известных методов удаления фенолов не позволяет достичь (при сравнительно приемлемых технико-экономических показателях) требуемой степени очистки.

УДК 628.316.13

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-54-58

### Литературный обзор

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. Эта же величина ПДК установлена для суммы летучих фенолов, выраженной в пересчете на фенол (фенольного индекса) для водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования при условии применения хлора в целях обеззараживания воды в процессе ее очистки и при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором. При концентрации фенольных вод 3–5 мг/дм<sup>3</sup>, сбрасываемых в водоем, происходит гибель рыб. В водохранилищах и станциях с питьевой водой ПДК фенола составляет 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>; при этом вода должна пройти обязательную обработку хлором, в результате чего образуются хлорфенолы, которые придают воде неприятный привкус [4].

В соответствии с руководящим документом РД 52.24.480-2006 и «Инструкцией по формированию и представлению оперативной информации об экстремально высоких и высоких уровнях загрязнения поверхностных вод, а также их аварийном

загрязнении» (ИГКЭ, Москва, 2001 г.), при оценке загрязнения природных вод фенолами во всех случаях в качестве ПДК используется величина 0,001 мг/дм<sup>3</sup>.

### Экстракционные методы очистки сточных вод

Наиболее перспективный метод очистки от фенола и его производных — это экстракция.

Фенол и его производные характеризуются следующими физико-химическими параметрами: гидрофобностью ( $\log P$ ) и радиусом жирации ( $R_g$ ). Параметры  $\log P$  и  $R_g$  характеризуют перенос фенолов через границу раздела водной и органической фаз, отличающихся общей полярностью, и часто служат для описания специфических и неспецифических взаимодействий растворенного фенола с органическим растворителем [5].

Так, в равновесных водной и органических фазах фенолы могут присутствовать в разных таутомерных формах. Непосредственно в ходе эксперимента необходимы количественные характеристики, поддающиеся измерению. Основной из этих характеристик является коэффициент рас-

пределения  $D$ , представляющий собой отношение концентрации вещества в органической фазе ( $c_o$ ) к концентрации вещества в водной фазе ( $c_b$ ) [6, 7]:

$$D = \frac{c_o}{c_b} \quad (1)$$

К коэффициенту распределения, в отличие от константы коэффициента распределения, нет требования постоянства, равенства форм существования фенола в общих фазах и равновесности системы [8]. Этот коэффициент лишь описывает способность фенола экстрагироваться, но не определяет реальную полноту извлечения, которая, в свою очередь, зависит от соотношения объемов органической ( $V_o$ ) и водной ( $V_b$ ) фаз. При одном и том же коэффициенте распределения фенол извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы (при постоянном объеме водной фазы). Долю проэкстрагированного фенола выражают величиной степени извлечения ( $R$ , %):

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_b}{V_o}} 100\% \quad (2)$$

В литературе описаны традиционная жидкостная экстракция и экстракция в точке помутнения (cloud point extraction).

В промышленности чаще всего используется традиционная жидкостная экстракция. Данный метод включает в себя несколько стадий: смешение сточной воды с органическим экстрагентом; разделение образующихся жидких фаз; регенерация экстрагента из экстракта и рафината. Экстракция может проводиться ступенчато-противоточным (смешение в нескольких аппаратах) и непрерывно-противоточным (смешение в одном аппарате) способами. При многоступенчатой схеме, позволяющей очистить стоки от фенолов на 90–95 %, необходим большой расход экстрагента, поэтому для очистки сточных вод экстракция практически не применяется. Непрерывно-противоточный метод чаще всего осуществляется в колоннах, которые обеспечивают высокое диспергирование экстрагента в сточной воде. Более того, метод экстракции способен обеспечить глубокую очистку водных стоков от фенольных примесей.

Экстракция в точке помутнения чаще применяется в аналитических целях для анализа содержания фенола в сточных водах. Она основана на разделении поверхностно-активных веществ на две фазы (коацер-

Таблица 1

Свойства растворителей, пригодных для экстракции фенола из сточных вод

Растворитель	$\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$t_{\text{кип}}$ , °C	ДНП, мм. рт. ст.	Растворимость в воде при 20 °C, г/100 мл	Коэффициент распределения по фенолу
<b>Простые эфиры</b>					
Диэтиловый	0,713	34,6	442,4	6,5	33,0
Дибутировый	0,769	140,9	10,3	Низкая	39,7
Диизопропиловый эфир	0,725	68,7	139,0	0,3	27,8
<b>Сложные эфиры</b>					
<i>n</i> -Бутилацетат	0,874	125,0	18,0	0,7	51,9
Этилацетат	0,900	77,1	73,0	7,9	55,0
<i>n</i> -Амилацетат	0,870	142,0	3,5	0,5	49,5
Изобутилацетат	0,871	116,5	8,2	0,7	48,3
Фенолсульван	0,865	110,0	–	–	49,0
Трикрезилфосфат	1,160	280,0	–	Низкая	–
<b>Спирты</b>					
Амиловый	0,816	132,1	–	2,1	35,2
Октанол	0,824	195	–	4,6	–
<b>Кетоны</b>					
Метил- <i>n</i> -бутилкетон	0,830	127,3	12,6	1,4	45,1
Метилизобутилкетон	0,800	115,3	15,2	1,9	47,3
Метилпропилкетон	0,800	102,1	12,1	3,9	–
<b>Ароматические соединения</b>					
Бензол	0,879	80,1	75,2	0,07	2,34
Толуол	0,867	110,6	21,8	0,02	–
<i>p</i> -Ксилол	0,861	138,4	6,5	Низкая	1,27
Изопропилбензол	0,861	152,0	3,0	Низкая	3,01
Альфа-метилстирол	0,910	165,5	–	–	2,15

ват и объемный водный раствор) при достижении раствора определенной температуры, известной как точка помутнения. Фенольные соединения будут собираться в коацервате и могут быть отделены от поверхностно-активного вещества изменением pH. Эль-Аббаси [9] применил данный метод для удаления фенольных соединений из предварительно обработанных сточных вод оливковой мельницы, используя Triton X-100 в качестве поверхностно-активного вещества.

#### Экстрагенты и опыт их применения для очистки фенолсодержащих стоков

В последнее время внимание исследователей все чаще направлено на применение сверхкритического CO<sub>2</sub> при повышенных температуре (95 °С) и давлении (400 атм) для извлечения фенола и его производных. Степень однократного извлечения неполярных соединений составляет ≈91 % [10, 11]. Данная технология обладает рядом таких преимуществ, как низкая токсичность и стоимость, а также невзрывоопасность используемого растворителя и легкость его регенерации. В тоже время технология не лишена недостатков, к основным из которых относятся крайне жесткие условия процесса и сложность технологического оформления. Пока что технология опробована лишь в лабораторных условиях, но тенденции развития современных технологий сохраняют перспективность применения сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Для очистки фенолсодержащих стоков чаще всего применяют различные органические растворители. В табл. 1 приведены экстрагенты, которые могут быть использованы в промышленности для очистки фенольных стоков.

К наиболее эффективным экстрагентам относятся трикрезилфосфат, сложные эфиры и кетоны различного состава, но из-за их дороговизны и малодоступности они практически не применяются. В промышленности в качестве экстрагентов используются также бутилацетат, каменноугольные масла, смеси высококипящих спиртов (фракция, выкипающая в пределах 170–200 °С) и, чаще всего, бензол [12]. В то же время высокая токсичность и пожароопасность, в сочетании с высокой летучестью, значительно снижают вероятность широкого применения бензола в качестве растворителя, а высокая температура замерзания (+5 °С) усложняет его использование в зимнее время. Кроме бензола, в качестве растворителя могут служить октанол [13], N-октаноилпирролидин, амины, диэтилкарбонат и ионные жидкости, но большинство из них не находят промышленного применения по тем или иным причинам.

Все чаще в процесс очистки фенольных сточных вод вовлекают диизопропиловый эфир и фено-

сольван (смесь алифатических сложных эфиров с плотностью 0,865–0,871 кг/м<sup>3</sup> и температурой кипения 110–130 °С) [14], которые имеют более высокие коэффициенты распределения ( $K_p = 45$  и  $49$  соответственно) по сравнению с бензолом ( $K_p = 2,2$ ). Степень очистки сточных вод от фенола с помощью диизопропилового эфира составляет 99,3 %. В некоторых публикациях сообщается, что глубина извлечения фенолов может достигать 99,9 %.

Альтернативный экстрагент для выделения фенолов из сточных вод — это метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). МТБЭ в основном применяется в качестве кислородсодержащей высокооктановой добавки при производстве товарного высокооктанового бензина [15]. В настоящей работе показана возможность очистки сточных вод с применением МТБЭ в качестве экстрагента. В данном исследовании была определена константа распределения фенола из водных растворов в МТБЭ, которая оказалась существенно выше, чем у диизопропилового эфира ( $K_p = 23$ ) и бутилацетата ( $K_p = 44$ ), и составила  $K_p = 54$ . С учетом высокой доступности, низкой стоимости, отсутствия коррозионно-активных компонентов и легкости регенерации, МТБЭ может стать перспективной заменой диизопропилового эфира (ДИПЭ) при осуществлении локальной очистки сточных вод от фенола.

Принимая в расчет перспективность МТБЭ, на АО «Омский каучук» провели опытно-промышленные испытания узла очистки сточных вод от фенола методом экстракции с заменой ДИПЭ на МТБЭ. Замена экстрагента проводилась поэтапно с постепенным увеличением доли МТБЭ вплоть до полного перехода на новый экстрагент. В ходе исследований оценивалась работа экстракторов и колонны регенерации, а также степень извлечения, расход экстрагента и его потери.

При всех исследуемых соотношениях МТБЭ к ДИПЭ эффективность извлечения была более 99,3 %. Отмечалось, что работа колонны экстракции существенно не изменилась при замене ДИПЭ на МТБЭ. Также было отмечено, что применение МТБЭ, в отличие от ДИПЭ в контексте содержания фенола в эфирах, делает работу колонны регенерации более эффективной. Впрочем, при этом был отмечен высокий расход экстрагента, связанный с большими потерями МТБЭ со сточными водами после экстракции ввиду его высокой растворимости по сравнению с ДИПЭ (4,6 и 0,2 % соответственно).

В табл. 2 представлены данные о потерях эфиров с потоками воды и фенола после экстракции при соотношениях 1/2, 16/1 и 23/1.

Таблица 2

Потери эфиров с потоками воды и фенола после экстракции

Потери, кг/сут	ДИПЭ при МТБЭ / ДИПЭ = 1/2	МТБЭ при МТБЭ / ДИПЭ = 16/1	МТБЭ при МТБЭ / ДИПЭ = 23/1
С водой	0,7	9	16
С фенолом	>400	35	46

Таблица 3

Свойства экстрагентов (ТАМЭ, МТБЭ и ДИПЭ)

Показатели сравнения	ДИПЭ	МТБЭ	ТАМЭ
Внешний вид	Бесцветная жидкость	Бесцветная жидкость	Бесцветная жидкость
Молекулярная масса, г/моль	102,2	88,1	102,2
Температура кипения, °С	68,5	55,2	86
Температура плавления, °С	–86,2	–108,6	–80,1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,724	0,741	0,783
Растворимость в воде при 20 °С, г/л	3,11	0,42	0,12
Давление паров при 38 °С, кПа	–	27,6	55,2
Коэффициент распределения	45	54	55
Молярная масса, г/моль	102,19	88,15	102,17
ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	100	100	100
Класс опасности	4-й класс, малотоксичен	4-й класс, малотоксичен	4-й класс, малотоксичен
Взрывоопасность	Очень взрывоопасно	Взрывоопасно	Взрывоопасно

Как можно видеть, потери ДИПЭ с фенолом более 400 кг наблюдались при соотношении МТБЭ / ДИПЭ = 1:2. Итоговые значения за месяц показали, что для работы колонны МТБЭ требуется значительно больше, чем ДИПЭ, и относительно расходного коэффициента преимущество оставалось за ДИПЭ. В связи с этим предприятие отказалось от перехода на МТБЭ.

Перспективной альтернативой ДИПЭ может стать метил-трет-амиловый эфир (ТАМЭ). В последние годы доля производства ТАМЭ значительно возросла ввиду его перспективности в качестве октаноповышающей добавки. При относительно близких значениях октанового числа для МТБЭ и ТАМЭ (87-108 и 96-103 соответственно) при добавлении ТАМЭ происходит снижение индекса паровой пробки, что, в свою очередь, улучшает эксплуатационные свойства летних бензинов.

Поревски и соавторы [16] провели исследования по использованию ТАМЭ в качестве экстрагента фенола. Полученные результаты сравнили с теми, что были получены для ДИПЭ и бензола. Было установлено, что коэффициент распределения для ТАМЭ значительно выше, чем для ДИПЭ и бензола, и составляет  $K_p = 55$ . Это указывает на то, что ТАМЭ, как и МТБЭ, способны обеспечить более глубокую очистку фенольных стоков и могут быть взаимозаменяемыми без каких-либо серьезных изменений в технологической схеме процесса.

В табл. 3 представлены характеристики ТАМЭ, МТБЭ и ДИПЭ.

#### Заключение

Как видно из представленных данных, основным преимуществом ТАМЭ перед МТБЭ является низкая растворимость в воде, зачастую обеспечивающая более полное отделение экстрагента от воды после экстракции. С учетом опытно-промышленных испытаний, которые показали, что замена ДИПЭ на МТБЭ не сильно сказывается на условиях технологического процесса, целесообразно исследовать возможность

замены ДИПЭ на ТАМЭ. Стоит учитывать, что разница в температуре кипения между ТАМЭ и ДИПЭ будет сказываться на колонне регенерации эфира.

Анализ научной-технической литературы показал, что применение простых алифатических эфиров для экстракции фенола является оптимальным.

Использование в качестве нового экстрагента метил-трет-амилового эфира высокой концентрации имеет большие перспективы.

#### Список литературы

- Цаликов Р. Х., Акимов В. А., Козлов К. А. Оценка природной, техногенной и экологической безопасности России. Москва: Изд-во ФГУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2009. 464 с.
- Ефимов В. И., Рыбак Л. В. Производство и окружающая среда: учебное пособие. Москва: МГГУ, 2012. 336 с.
- Коростелева А. В. Способ очистки сточных вод от фенолов // Известия ПГПУ им. В. Г. Беллинского. 2011. № 25. С. 585–589.
- Забродина М. В. Обесфеноливание сточных вод // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы IV Всероссийской конференции [27–28 ноября 2018 г.]. Кемерово: Изд-во Кузбас. гос. техн. ун-та им. Т. Ф. Горбачева, 2018. С. 514–514.3.
- Рудаков О. Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ, 2003. 300 с.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. Москва: Химия, 1978. 338 с.
- Общая органическая химия. Т. 2. Кислородсодержащие соединения / под ред. Н. К. Кочеткова и А. И. Усова. Москва: Химия, 1982. С. 856.
- Шайдарова Л. Г., Федорова И. Л., Улахович Н. А., Будников Г. К. Экстракция комплексов типа «гость — хозяин» из водных растворов в вазелиновое масло // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, № 5. С. 778–783.

9. El-Abbassi A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A. Cloud point extraction of phenolic compound from pretreated olive mill wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 1480.

10. Garcia-Gonzales J., Molina M. J., Rodriguez F., Mirada F. Solubilities of phenol and pyro-catechol in supercritical carbon dioxide // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. Vol. 46, No. 4. P. 918–921.

11. Сабирзянов А. Н., Ильин А. П., Ахунув А. Р., Гумеров Ф. М. Коэффициенты фазового распределения примесей в системе жидкое — сверхкритический флюид // Теоретические основы химических технологий. 2001. Т. 35, № 5. С. 492–496.

12. Алыкова Т. В. Химический мониторинг объектов окружающей среды : монография. Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002. 210 с.

13. Liu J., Xie J., Ren Z., Zhang W. Solvent extraction of phenol with cumene from wastewater // *Desalination and Water Treatment.* 2013. Vol. 51. P. 3826–3831.

14. Справочник коксохимика: в 6 т. / под ред. А. К. Шелкова. Москва: Металлургия, 1964–1966.

15. Гуреев А. А., Коротков И. В., Левинсон Г. И., Баранова Г. Н. Применение эфиров в качестве высокооктановых компонентов бензинов // *Химия и технология топлив и масел.* 1983. № 6. С. 6. Цит. по: Михалева М. С., Егуткин Н. Л. // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 1. С. 168–170.

16. Porębski T., Zięborak K., Bazela C., Grudzień J. Extraction of phenols with *tert*-amyl methyl ether from coking plant wastewater // *Nuclear and Chemical Waste Management.* 1988. Vol. 8 (1). Pp. 69–73.

**Alekhin V. S., Tsederbaum V. G., Pershin A. B.**

(JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk)

#### Extraction of Phenol from Phenolcontaining Waters when Using Extractants

**Keywords:** methyltert-amyl ether, phenol, diisopropyl ether, methyl *tert*-butyl ether.

#### Abstract

Phenol and its derivatives are among the most dangerous pollutants entering the environment as part of wastewater from oil refineries and petrochemical plants, as well as pharmaceutical industry and construction materials. In surface water bodies, phenols occur in the form of their derivative (free phenols, phenolate ions and phenolates). The listed compounds have different degrees of toxicity, forming humus-like compounds as a result of polymerization and condensation reactions. For this reason, the treatment of phenolic wastewater is a very urgent problem in the petrochemical industry due to the high carcinogenicity of these impurities. Deep purification of water effluents is complicated by the fact that none of the known methods of removing phenols can achieve, with relatively acceptable technical and economic indicators, the required degree of purification.

#### References

1. Tsalikov R. H., Akimov V. A., Kozlov K. A. Assessment of natural, technogenic and ecological safety of Russia. Moscow: Publishing House of the Federal State Research Institute of GOCHS (FC), 2009. 464 p.

2. Efimov V. I., Rybak L. V. Manufacture and environment: manual. Moscow: MGGU, 2012. 336 p.

3. Korosteleva A. V. Method of wastewater treatment from phenols // *Izvestiya PGPU named after V. G. Belinsky.* 2011. No. 25. Pp. 585–589.

4. Zabrodina M. V. Desphenolization of wastewater // *Chemistry and chemical technology: achievements and prospects: materials of the IV All-Russian Conference [November 27–28, 2018].* Kemerovo: Kuzbass Publishing House. State Technical University named after T. F. Gorbachev, 2018. Pp. 514–514.3.

5. Rudakov O. B. A solvent as a tool of liquid chromatography process management. Voronezh: VGU, 2003. 300 p.

6. Peters D., Hayes J., Hiftier G. Chemical separation and measurement. Theory and practice of analytical chemistry. In 2 books. Book 2. Moscow: Chemistry, 1978. 338 p.

7. General organic chemistry. Vol. 2. Oxygen-containing compounds / edited by N. K. Kochetkov and A. I. Usova. Moscow: Chemistry, 1982. P. 856.

8. Shaidarova L. G., Fedorova I. L., Ulakhovich N. A., Budnikov G. K. Extraction of guest-host complexes from aqueous solutions into vaseline oil // *Journal of Applied Chemistry.* 1996. Vol. 69, No. 5. Pp. 778–783.

9. El-Abbassi A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A. Cloud point extraction of phenolic compound from pretreated olive mill wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 1480.

10. Garcia-Gonzales J., Molina M. J., Rodriguez F., Mirada F. Solubilities of phenol and pyro-catechol in supercritical carbon dioxide // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. Vol. 46, No. 4. P. 918–921.

11. Sabirzyanov A. N., Ilyin A. P., Akhunov A. R., Gumerov F. M. Coefficients of phase distribution of impurities in the liquid — supercritical fluid system // *Theoretical Fundamentals of Chemical Technology.* 2001. Vol. 35, No. 5. Pp. 492–496.

12. Alykova T. V. Chemical monitoring of environmental objects: monograph. Astrakhan’: Publishing House of Astrakh. Pedag. State University, 2002. 210 p.

13. Liu J., Xie J., Ren Z., Zhang W. Solvent extraction of phenol with cumene from wastewater // *Desalination and Water Treatment.* 2013. Vol. 51. P. 3826–3831.

14. Coke chemical’s reference book: in 6 vols. / edited by A. K. Shelkov. Moscow: Metallurgy, 1964–1966.

15. Gureev A. A., Korotkov I. V., Levinson G. I., Baranova G. N. // *Chemistry and technology of fuels and oils.* 1983. No. 6. P. 6 // In Mikhaleva M. S., Egutkin N. L. *Bashkir Chemical Journal.* 2008. Vol. 15. No. 1. Pp. 168–170.

16. Porębski T., Zięborak K., Bazela C., Grudzień J. Extraction of phenols with *tert*-amyl methyl ether from coking plant wastewater // *Nuclear and Chemical Waste Management.* 1988. Vol. 8 (1). Pp. 69–73.

Поздняков В. В., канд. хим. наук; Липатова В. М.; Егоров А. Г.; Тюкилина П. М., д-р техн. наук (АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск) E-mail: pozdnyakovvv@sni.rosneft.ru

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ МАРОК PG В УСЛОВИЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА СТРОИТЕЛЬСТВА УСТАНОВКИ ЭЛОУ-АВТ-6 «БАШНЕФТЬ-УФАНЕФТЕХИМ»

**Ключевые слова:** окисленный нефтяной дорожный битум, тяжелые нефтяные остатки, глубина переработки нефти, тяжелые нефти.

Исследованы возможные варианты переработки тяжелых нефтей, поступающих на НПЗ, по отдельности или при совместной их переработке с нефтями западносибирских месторождений. Показано, что производство востребованных немодифицированных марок дорожных битумов PG 64-28 и PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1 в условиях утяжеления нефтяного сырья при реализации проекта по установке ЭЛОУ-АВТ-6 на «Башнефть-Уфанефтехим» возможно при выполнении мер, способствующих компенсации дефицита в парафино-нафтеновых и ароматических соединениях. Для выпуска указанных марок PG необходимо повышенное введение тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) данной установки (от 25 до 40 %), однако при этом не потребуются применение востребованных для масляного производства ТВГ с атмосферно-вакуумной трубчаткой (АВТ), перерабатываемой преимущественно нефти западносибирских месторождений, или пластифицирующих компонентов с комплекса производства масел (экстрактов селективной очистки).

УДК 665.775 + 665.637.88

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-59-67

#### Введение

Основная масса дорожных битумов на российских НПЗ вырабатывается преимущественно из нефтей западносибирских месторождений. В среднесрочной перспективе до 2030–2035 гг. перед отечественной нефтеперерабатывающей отраслью стоит задача завершения модернизации НПЗ, ввода более 50 установок вторичной переработки нефти и достижения технологического уровня по глубине переработке нефти (ГПН) с повышением отбора светлых углеводородов до уровня промышленно развитых стран (среднее значение ГПН на НПЗ в ЕС составляет 85 %, в США – 96 %) [1]. В то же время повышенный отбор светлых фракций на АВТ из нефтей западносибирских месторождений изменяет их групповой химический состав, что зачастую затрудняет получение современных марок битумов требуемого качества.

В большинстве стран (в том числе США, Канаде, Западной Европе) битумы, применяемые в дорожном строительстве, получают только из остатков тяжелых нефтей. Так, компания Nupac перерабатывала тяжелые нефти сорта Boscap из Венесу-

элы (до введения санкций на их поставку в США) с выработкой 10 % топлив, 25 % специальных масел и 65 % битума.

Российская Федерация занимает третье место в мире по запасам тяжелых нефтей (приблизительно 55 % от суммарных нефтяных запасов страны), причем доля их переработки растет с каждым годом. Возрастает и грузонапряженность транспортных потоков, что требует все более эффективных технологий дорожно-строительного строительства и качественных материалов.

В рамках реализуемых нововведений в дорожной отрасли РФ в 2019–2020 гг. принят в обращение целый ряд новых нормативных документов, включающих в том числе и новые технические требования к битумным вяжущим по ГОСТ Р 58400.1–2019, призванные коренным образом изменить подходы к применению этих материалов с учетом фактических температур дорожного покрытия в месте его укладки и прогнозируемой транспортной нагрузки, а также расширить перечень пригодных к применению марок дорожных битумных вяжущих материалов [2].



Улучшения качества битумов, производимых в РФ, возможно добиться более широким вовлечением в сырьевой пул битумных установок гудронов тяжелых высокосернистых высокосмолистых нефтей (Ярегского, Арланского, Ашальчинского и ряда других месторождений). Так, на Уфимской группе НПЗ компании «Роснефть», в частности «Башнефть-Уфанефтехим», перерабатываются значительные количества сернистых тяжелых нефтей Республики Башкортостан (нефти Арлано-Чекмагушевского месторождения; смесь тяжелых нефтей, добываемых «НГДУ Уфанефть»); при этом глубина переработки нефти достигает 90 %, что соответствует передовым мировым показателям. Основным процесс, радикально повышающий глубину переработки нефти уфимских НПЗ, — процесс замедленного коксования [3–6].

Проведенные ранее в Средневолжском научно-исследовательском институте по нефтепереработке (г. Новокуйбышевск) работы по подбору рецептур дорожных битумных вяжущих по ГОСТ 33133–2014 и новым НД [7–11] показали, что производство битумов в условиях глубокой переработки нефти для восполнения дефицита масляных компонентов потребует включения в состав сырья высокоценных нефтяных компонентов — вакуумных дистиллятов АВТ, экстрактов масляных производств. При этом на НПЗ Башкирской группы ПАО «НК „Роснефть“» (Уфанефтехим и Новойл) уже сейчас требуется направлять на битумную установку значительные количества дистиллятных фракций АВТ менее сернистой западносибирской нефти, а гудрон и ТВГ АВТ, перерабатывающей тяжелые нефти, преимуще-

ственно направлять в переработку на установку замедленного коксования (УЗК). В то же время сера — полезный компонент в составе битумного сырья, так как благодаря способности химически связываться с асфальтенами она способствует их пептизации в структуре вяжущего с образованием устойчивого к сдвиговым воздействиям и при этом эластичного асфальтенового каркаса [12].

#### Цель работы

Цель настоящей работы — исследование возможности получения наиболее востребованных в климатических условиях РФ дорожных битумов марок PG 64-28, PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1 в условиях планируемой реализации проекта по строительству новой установки ЭЛОУ-АВТ-6 на производственной площадке «Башнефть-Уфанефтехим» взамен трех малопроизводительных с высоким потенциалом отбора светлых фракций и долей переработки тяжелых нефтей не менее 40 %.

#### Материалы и методы

Для выполнения работ в соответствии с прогнозным планом переработки нефтей на производственной площадке «Башнефть-Уфанефтехим» были отобраны следующие образцы нефтей:

- тяжелая нефть Арланского месторождения (СИКН № 421/2);
- тяжелая нефть «НГДУ Уфанефть» (СИКН № 372);
- нефть западносибирских месторождений (СИКН № 423).

Качественные характеристики образцов нефтей представлены в табл. 1.

В рамках исследований были получены битумные вяжущие по двум предполагаемым вариантам переработки нефти на АВТ:

- вариант 1 — переработка 100%-ной Арланской нефти;
- вариант 2 — переработка нефтесмеси (15 % Арланской нефти, 25 % нефти «НГДУ Уфанефть», 60 % нефти западносибирских месторождений) с суммарным содержанием тяжелых нефтей 40 %.

Блок-схема исследований представлена на рис. 1.

Для наработки тяжелых остатков нефти заданного состава сначала разгоняли на лабораторной установке АРН-2 до получения мазута (атмосферного остатка >370 °С), из которого в дальнейшем на лабораторной установке ROFA EuroDist Potstill по

Таблица 1

Качественные характеристики образцов нефтей

Показатель	Метод	Арланская нефть		Нефть «НГДУ Уфанефть»		Нефти западносибирских месторождений	
		Тяжелые нефти				Проектные данные	СИКН № 423
		Проектные данные	СИКН № 421/2	Проектные данные	СИКН № 372		
Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51069	0,889	0,913*	0,887	0,910*	0,873	0,903*
Содержание серы, %	ГОСТ Р 51947	3,02	2,97*	2,78	2,91*	1,64	1,85*

\* После транспортировки в алюминиевых канистрах.

ASTM D5236 были наработаны гудроны и ТВГ (фракции 420 °С — конец кипения), которые использовались в разных сочетаниях для окисления на лабораторной установке АО «СвНИИ НП» с целью получения битумных вяжущих требуемого качества.

Окисление наработанных образцов смесевых гудронов по варианту 1 или 2 до верхней температуры марки PG — 58 и 64 °С по ГОСТ Р 58400.1 проводили в лабораторном окислительном реакторе АО «СвНИИ НП» (загрузка сырья 2 кг) с механическим перемешиванием в мягких условиях (температура окисления сырья 230 °С, расход воздуха 3 л/мин). Окончание окисления определяли по показателю «сдвиговая устойчивость по ГОСТ Р 58400.10».

Лабораторные образцы битумных вяжущих были проанализированы на соответствие техническим условиям ГОСТ Р 58400.1–2019 стандартизованными методами:

- динамическая вязкость — по ГОСТ 33137 на приборе Реометр Rheolab QC “Anton Paar” (Австрия);
- сдвиговая и усталостная устойчивость — по ГОСТ Р 58400.10, устойчивость к сдвиговым деформациям —

по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave “Anton Paar” (Австрия);

- старение вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) — по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100 (Италия);
- старение вяжущих под действием давления и температуры (PAV) по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO “IPC Global CONTROLGroup” (Италия);
- низкотемпературная устойчивость (параметров жесткости и ползучести) битума — по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель TE-BBR-F “Cannon Instruments” (США).

#### Результаты работы и их обсуждение

Как было установлено ранее, при переработке тяжелых нефтей необходимо учитывать, что остатки их вакуумной перегонки на АВТ (остаток перегонки до 500, 520 и 550 °С) кардинально отличаются от остатков из нефтей западносибирских месторождений по реологическим свойствам [13].

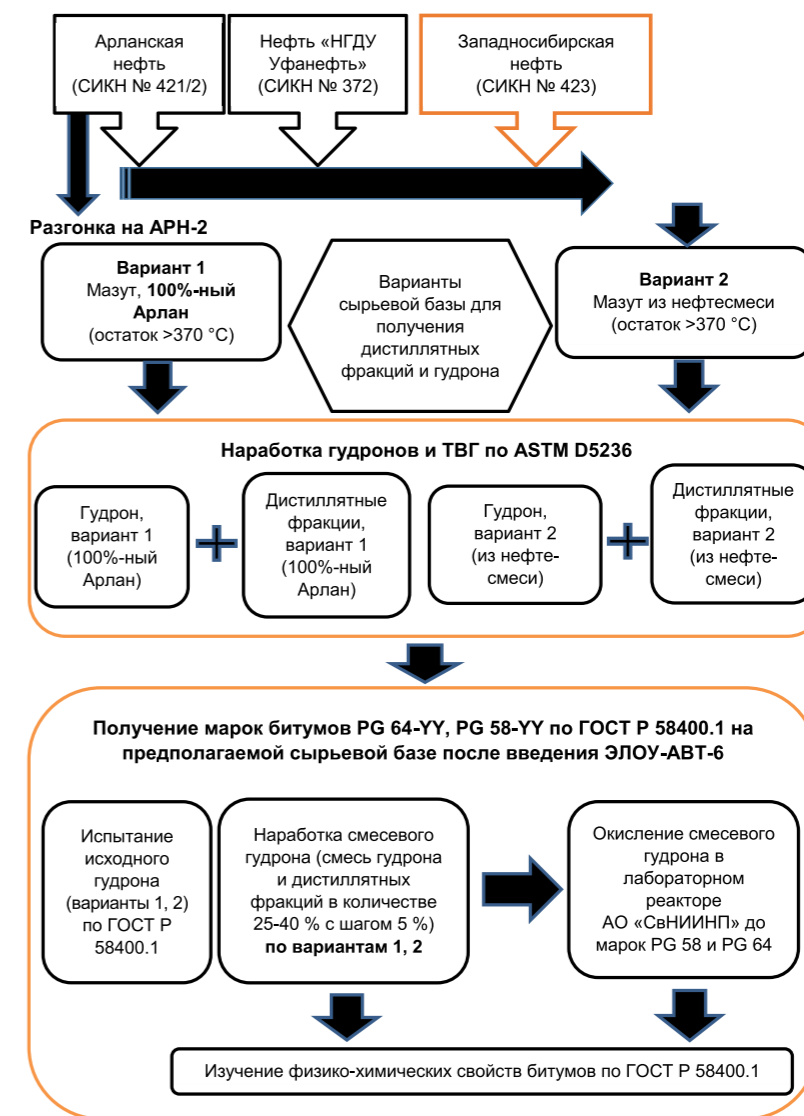


Рис. 1. Блок-схема работ



Таблица 2

**Физико-химические свойства вакуумных остатков (гудронов), полученных по ASTM D5236 из нефтей по вариантам 1 и 2**

Наименование показателей	Вариант 1			Вариант 2	
	Проектные данные	Остаток >550 °С	Остаток >520 °С	Проектные данные	Остаток >550 °С
Плотность при 20 °С по ГОСТ 3900, кг/м <sup>3</sup>	1020	1054	1030	1010	1053
Динамическая вязкость при 170 °С, сП	73	192	103	67	113
Температура размягчения КиШ, °С	≥50	61,2	50	≥50	49,2

Это наглядно подтверждают данные табл. 2, показывающие сравнение физико-химических свойств вакуумных остатков (гудронов) по вариантам 1 и 2, полученных по методу ASTM D5236, с данными проектной документации установки ЭЛОУ-АВТ-6.

В случае переработки нефти по сырьевому варианту 2 (нефтьсесь состава: 15 % Арланской нефти, 25 % нефти «НГДУ Уфанефть», 60 % нефти западносибирских месторождений) достигнуть предусмотренной проектом температуры размягчения остатка (температура размягчения по КиШ не менее 50 °С) при разгонке по ASTM D5236 до 550 °С (температура размягчения по КиШ образца 49,2 °С) не удалось, хотя динамическая вязкость полученного остатка более 550 °С превышает значение по проекту (соответственно 113 и 67 сП при температуре 170 °С).

В случае переработки нефти по сырьевому варианту 1 (100%-ная Арланская нефть) при глубине отбора дистиллятных фракций до 550 °С по ASTM D5236 наблюдается существенное утяжеление остатков (значение температуры размягчения по КиШ — 61,2 °С, динамическая вязкость при температуре 170 °С — 192 сП). Это в 2,6 раза выше проектных значений. Для достижения должного качества гудрона (температура размягчения по КиШ не менее 50 °С) необходимо оптимально вести вакуумную перегонку по ASTM D5236 до температуры не менее 520 °С

(температура размягчения по КиШ составляет 50 °С); при этом динамическая вязкость остатка близка проектным данным (соответственно 103 и 73 сП при температуре 170 °С).

Более существенные различия в динамической вязкости гудронов можно наблюдать при более низких температурах измерения (рис. 2).

Образцы выделенных фракций ТВГ, полученных при разгонке мазута по ASTM D5236 до 520 °С по варианту 1 (100%-ная Арланская нефть) и до 550 °С по варианту 2 (нефтьсесь), имеют примерно схожие значения плотности при 20 °С по ГОСТ 3900 (939 и 934 кг/м<sup>3</sup>) и динамической вязкости при 60 °С (0,050 и 0,052 Па · с). Таким образом, введение дистиллятных фракций в остаток будет оказывать максимальное влияние на получение битумных вяжущих с хорошими низкотемпературными свойствами (в частности, марок PG 64-28 и PG 58-34) методом прямого окисления.

На основе имеющихся данных промышленных пробегов, проведенных в 2021 г. на «Башнефть-Уфанефтехим», для работы по получению низкотемпературных марок PG 64-28 и PG 58-34 был выбран интервал введения пластификаторов (тяжелых дистиллятных фракций 420–550 или 450–550 °С) 25–40 % с шагом в 5 % в «осушенный» гудрон с температурой размягчения 49–50 °С.

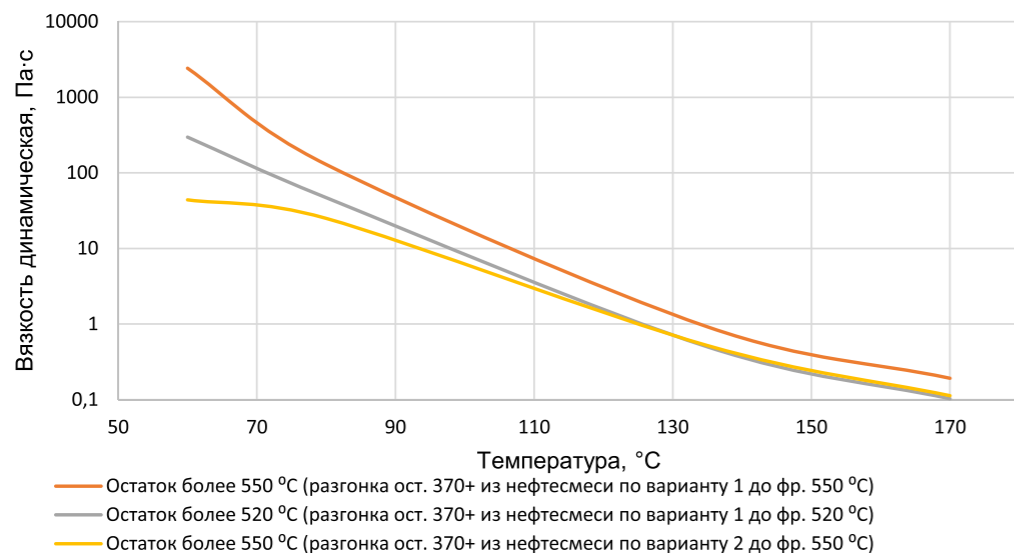


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости гудронов при различной температуре измерения

По варианту 1 (100%-ная Арланская нефть) были наработаны следующие смесевые гудроны:

- остаток >520 / ТВГ фр. 420–520 °С в соотношении 75/25;
- остаток >520 / ТВГ фр. 420–520 °С в соотношении 70/30;
- остаток >520 / ТВГ фр. 420–520 °С в соотношении 65/35;
- остаток >520 / ТВГ фр. 420–520 °С в соотношении 60/40.

По варианту 2 (нефтьсесь) были наработаны следующие смесевые гудроны:

- остаток >550 / ТВГ фр. 420–550 °С в соотношении 75/25;
- остаток >550 / ТВГ фр. 420–550 °С в соотношении 70/30;
- остаток >550 / ТВГ фр. 420–550 °С в соотношении 65/35.

Свойства полученных образцов сырьевых компонентов и смесевых гудронов по вариантам 1 и 2 представлены в табл. 3.

Свойства образцов битумных вяжущих, полученных при лабораторном окислении смесевых гудронов из 100%-ной Арланской нефти (образцы PG 2...PG 9), представлены в табл. 4. Для сравнения приведены свойства остаточного битума (остаток более 520 °С) на примере образца PG 1.

Свойства образцов битумных вяжущих, полученных лабораторным окислением гудронов из нефтьсеси по варианту 2 (образцы PG 11...PG 16), представлены в табл. 5. В целях сравнения приве-

дены свойства остаточного битума (остаток более 550 °С) на примере образца PG 10.

**В случае переработки нефти по сырьевому варианту 1** (см. табл. 4) полученный остаток более 520 °С (образец PG 1) имеет температурный диапазон эксплуатации 66,8–20,3 (87,1) и обладает низкой пластичностью при низких температурах для территории РФ (критически низкая температура испытания по ГОСТ Р 58400.3 составляет –10,3 °С).

При последовательном увеличении в сырье содержания дистиллятных фракций (с 25 до 40 %) у окисленных образцов битумных вяжущих марок PG 58 (образцы PG 2, PG 4, PG 6, PG 8) и PG 64 (образцы PG 3, PG 5, PG 7, PG 9) отмечено:

- снижение температуры вспышки (с 270 до 254 °С);
- повышение процента потерь массы образца при испытании RTFOT по ГОСТ 33140 (с 0,3 до 0,53 %);
- улучшение показателя усталостной устойчивости по ГОСТ Р 58400.10 марок PG 58 (12,7, 11,9, 10,8 и 7,5 °С соответственно) и PG 64 (16,0, 13,9, 12,5 и 11,1 °С соответственно) от исходного остатка (образец PG 1 27,4 °С);
- улучшение показателя жесткости S низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.8 марок PG 58 (–24,9, –27,2, –28,4 и –29,4 соответственно) и PG 64 (–23,1, –27,3, –29,0 и –29,2 соответственно) от исходного остатка (–10,3 для образца PG 1);
- улучшение показателя m низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.8 марок PG 58 (от –21,2 до –24,0) и PG 64 (от –17,7 до –19,3) от исходного остатка (–12,4 для образца PG 1).

Таблица 3

**Физико-химические свойства дистиллятных фракций и гудронов**

Наименование образца	Плотность при 20 °С по ГОСТ 3900, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость динамическая, Па · с, при скорости сдвига 65 с <sup>-1</sup> и температуре испытания		Вязкость условная ВУ80, с	Температура размягчения по КиШ, °С
		60 °С	135 °С		
Компоненты по варианту 1					
ТВГ, смесь фракций 420–520 °С	939	0,050	–	–	–
Остаток >520 °С	1030	297,19	0,5	1120	50,0
Смесевой гудрон (остаток >520 / ТВГ фр. 420–520 °С) в соотношении					
75/25	1004	10,61	0,104	82	37,1
70/30	995	6,71	0,070	48	36,2
65/35	992	3,35	0,058	34	35,2
60/40	981	2,37	0,037	23	34,0
Компоненты по варианту 2					
ТВГ, смесь фракций 420–550 °С	934	0,052	–	–	–
Остаток >550 °С	1053	44,13	0,51	1388	49,2
Смесевой гудрон (остаток >550 / ТВГ фр. 420–550 °С) в соотношении					
75/25	998	10,32	0,128	85	32,6
70/30	991	5,92	0,103	50	32,4
65/35	983	3,65	0,073	36	31,0

Введение дистиллятных фракций 420–520 °С в количестве 30 % в остаток более 520 °С и проведение окисления в мягких условиях (образец PG 5) позволяют получить битумные вяжущие PG 64-28 с верхней (летней) температурой эксплуатации PG 64 и нижней границей –28,8 °С.

Введение дистиллятных фракций 420–520 °С в количестве 40 % в этот же остаток в аналогичных условиях позволило получить образец битумного вяжущего PG 58-34 (образец PG 8) с верхней (летней) температурой эксплуатации PG 58 и нижней границей –34,0 °С, однако значение низкотемпературной устойчивости находится на пределе марки.

**В случае переработки нефти по сырьевому варианту 2** (см. табл. 5) полученный остаток более 550 °С (образец PG 10) имеет температурный диапазон эксплуатации 65,5–22,8 (88,3) и обладает невысокой для условий РФ пластичностью при низких температурах (критически низкая температура испытания по ГОСТ Р 58400.3 составляет –12,8 °С), хотя и лучшей, чем у образца PG 1 по варианту 1.

При последовательном увеличении содержания дистиллятных фракций с 25 до 35 % в смесевом гудроне в образцах битумных вяжущих марок PG 58 (образцы PG 11, PG 13, PG 15) и PG 64 (образцы PG 12, PG 14, PG 16) наблюдаются:

- снижение температуры вспышки (с 280 до 268 °С);
- повышение потерь массы образца при испытании RTFO по ГОСТ 33140 (с 0,25 до 0,43 %);
- улучшение показателя устойчивости по ГОСТ Р 58400.10 марок PG 58 (11,8, 11,3 и 8,1 °С соответственно) и PG 64 (15,8, 12 и 9,7 °С соответственно) от исходного остатка (23,9 °С для образца PG 10);
- улучшение показателя жесткости *S* низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.8 марок PG 58 (–25,7, –28,5 и –31,0 соответственно) и PG 64 (–24,9, –26,7 и –30,0 соответственно) от исходного остатка (–12,8 для образца PG 10);
- улучшение показателя *m* низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.8 марок PG 58 (–23,1, –24,2 и –24,4 соответственно) и PG 64 (–19,4, –20,1

Таблица 4

**Результаты исследований битумных вяжущих, полученных при лабораторном окислении смесевых гудронов (вариант 1) из 100%-ной Арланской нефти (остаток >520 °С, дистиллятные фракции 420–520 °С) на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1–2019**

Метод	Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 58400.1 для марки		Остаток >520 °С	Образцы PG, полученные окислением смесевого гудрона. Остаток >520 °С. Дистиллятные фракции 420–520 °С в соотношении								
		PG 58-34	PG 64-28		75:25		70:30		65:35		60:40		
Верхняя граница марки					58	64	58	64	58	64	58	64	
Номер образца					PG 1	PG 2	PG 3	PG 4	PG 5	PG 6	PG 7	PG 8	PG 9
Показатели качества и требования для исходного битума													
ГОСТ 33141	Температура вспышки, °С	≥230		>300	268	266	270	264	262	258	254	254	
ГОСТ 33137	Динамическая вязкость при 135 °С, Па · с	≤3,0		0,50	0,29	0,43	0,27	0,39	0,29	0,43	0,24	0,36	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G* / sin δ) не менее 1 кПа при 10 рад/с, °С	≥58	≥64	68,4	58,7	65,6	59,4	64,7	59,2	67,2	58,3	64,2	
Показатели качества для битума, состаренного по методу RTFOT													
ГОСТ 33140	Изменение массы после старения, %	≤±1,0		0,1	–0,3	–0,3	–0,4	–0,44	–0,46	–0,46	–0,53	–0,5	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G* / sin δ) не менее 2,2 кПа при 10 рад/с, °С	≥58	≥64	66,8	58,3	65,2	58,8	64,7	59,0	67,8	59,1	64,5	
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV													
ГОСТ Р 58400.5	Температура старения по методу PAV, °С	100		100									
ГОСТ Р 58400.10	Усталостная устойчивость: (G* · sin δ) не более 5000 кПа при 10 рад/с, °С	≤16	≤22	27,4	12,7	16,0	11,9	13,9	10,8	12,5	7,5	11,1	
ГОСТ Р 58400.8, ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания T <sub>s</sub> (по жесткости S) при S = 300 МПа, °С	≤300 при –24	≤300 при –18	–10,3	–24,9	–23,1	–27,2	–27,3	–28,4	–29,0	–29,4	–29,2	
ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания T <sub>m</sub> (по параметру m) при m = 0,300, °С	≥0,3 при –24	≥0,3 при –18	–12,4	–20,7	–17,7	–21,2	–19,3	–22,8	–18,8	–24,0	–19,0	
ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.3	Фактический интервал работоспособности (температурный диапазон эксплуатации)	66,8–20,3 (87,1)		58,3–30,7 (89,0)	65,2–27,7 (92,9)	58,8–31,2 (90,0)	64,7–29,3 (94,0)	59,0–32,8 (91,8)	67,2–28,8 (96,0)	58,3–34,0 (92,3)	64,2–29,0 (93,2)		
Фактическая марка битумного вяжущего		PG 64-16	PG 58-28	PG 64-22	PG 58-28	PG 64-28	PG 58-28	PG 64-28	PG 58-28	PG 64-28	PG 58-34	PG 64-28	

и –21,5 соответственно) от исходного остатка (–13,1 для образца PG 10).

Введение дистиллятных фракций в количестве 25 % в остаток более 550 °С и проведение окисления в мягких условиях позволяют получить образец битумного вяжущего PG 64-28 (образец PG 12) с верхней (летней) температурой эксплуатации PG 64 и нижней границей –29,4 °С.

Введение дистиллятных фракций в количестве 30 % в остаток более 550 °С и проведение окисления в мягких условиях позволяют получить образец битумного вяжущего PG 58-34 (образец PG 13) с верхней (летней) температурой эксплуатации PG 58 и нижней границей –34,2 °С.

**Выводы**

Модернизация действующих и строительство новых современных установок на НПЗ будут способствовать увеличению глубины переработки нефти в РФ. Эффективность переработки остатков тяжелых нефтей на УЗК с получением дополнительного количества топливных компонентов наиболее

целесообразна, однако производство современных марок дорожных битумов, масел различного направления, малосернистых коксов также не может быть прекращено. В ходе исследований показаны возможные варианты переработки тяжелых нефтей, поступающих на НПЗ, по отдельности или при совместной их переработке с нефтями западносибирских месторождений по битумному профилю.

На основании данных, полученных в ходе лабораторных исследований, предложены технологические решения в условиях планируемой реализации проекта строительства установки ЭЛОУ-АВТ-6 (взамен трех небольших АВТ) в рамках повышения энергоэффективности, заключающиеся в повышении доли вовлечения гудронов и ТВГ, полученных при переработке тяжелых нефтей (от 40 до 100 %) на битумную установку.

Представленные компонентные составы сырья битумного производства позволят «Башнефть-Уфанефтехим» производить дорожные битумные вяжущие самых востребованных в РФ марок

Таблица 5

**Результаты исследований битумных вяжущих, полученных при лабораторном окислении смесевых гудронов по варианту 2 из нефтесмеси (остаток >550 °С, дистиллятные фракции 420–550 °С) на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1–2019**

Метод	Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 58400.1 для марки		Остаток >550 °С	Образцы PG, полученные окислением смесевого гудрона. Остаток >550 °С: дистиллятные фракции 420–550 °С в соотношении						
		PG 58-34	PG 64-28		75:25		70:30		65:35		
Верхняя граница марки					58	64	58	64	58	64	
Номер образца					PG 10	PG 11	PG 12	PG 13	PG 14	PG 15	PG 16
Показатели качества и требования для исходного битума											
ГОСТ 33141	Температура вспышки, °С	≥230		>300	280	280	274	272	268	268	
ГОСТ 33137	Динамическая вязкость при 135 °С, Па · с	≤3,0		0,51	0,31	0,44	0,34	0,55	0,32	0,43	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G* / sin δ) не менее 1 кПа при 10 рад/с, °С	≥58	≥64	66,7	58,4	65,1	60,0	67,1	59,1	65,7	
Показатели качества для битума, состаренного по методу RTFOT											
ГОСТ 33140	Изменение массы после старения, %	≤±1,0		0,1	–0,25	–0,27	–0,31	–0,31	–0,42	–0,43	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G* / sin δ) не менее 2,2 кПа при 10 рад/с, °С	≥58	≥64	65,5	58,1	65,0	60,3	67,3	59,5	65,6	
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV											
ГОСТ Р 58400.5	Температура старения по PAV, °С	100		100							
ГОСТ Р 58400.10	Усталостная устойчивость: (G* · sin δ) не более 5000 кПа при 10 рад/с, °С	≤16	≤22	23,9	11,8	15,8	11,3	12,0	8,1	9,7	
ГОСТ Р 58400.8, ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания T <sub>s</sub> (по жесткости S) при S = 300 МПа, °С	≤300 при –24	≤300 при –18	–12,8	–25,7	–24,9	–28,5	–26,7	–31,0	–30,0	
ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания T <sub>m</sub> (по параметру m) при m = 0,300, °С	≥0,3 при –24	≥0,3 при –18	–13,1	–23,1	–19,4	–24,2	–20,1	–24,4	–21,5	
ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.3	Фактический интервал работоспособности (температурный диапазон эксплуатации)	65,5–22,8 (88,3)		58,1–33,1 (91,2)	65,0–29,4 (94,4)	60,0–34,2 (94,2)	67,1–30,1 (97,2)	59,1–34,4 (93,5)	65,6–31,5 (97,1)		
Фактическая марка битумного вяжущего		PG 64-22	PG 58-28	PG 64-28	PG 58-34	PG 64-28	PG 58-34	PG 64-28	PG 58-34	PG 64-28	

PG 64-28 и PG 58-34 в условиях переработки тяжелых нефтей (до 100 %) без снижения глубины отбора светлых фракций (при температуре перегонки 520–550 °С). Выпуск указанных марок PG требует введения в сырье тяжелого вакуумного газойля (от 25 до 40 %), отбираемого при вакуумной перегонке тяжелой нефти. При этом дистилляты, отбираемые на других АВТ, перерабатывающих нефти западносибирских месторождений, можно направлять на производство масел или топлив в полном объеме.

#### Список литературы

1. Жданев О. В., Коренев В. В., Рубцов А. С. О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 9. С. 1314–1325.
2. Гуреев А. А., Тюкилина П. М. Тенденции в развитии производства дорожных вяжущих в РФ // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 2. С. 12–14.
3. Пискунов И. В., Глаголева О. Ф. Основные перспективы переработки нефти, производства топлив и нетопливных нефтепродуктов в условиях перехода к низкоуглеродной энергетике // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 7. С. 5–19.
4. Галиуллин Э. А. Разработка технологии производства дорожных битумов из сверхвязкой нефти: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13. Казань, 2020. 134 с.
5. Мушреф Х. Ш., Теляшев Э. Г., Кутын Ю. А. Обоснование выбора нефтяного остатка оптимальной глубины отбора для получения окисленных дорожных битумов, удовлетворяющих нормативным требованиям // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 2. С. 55–59.
6. Тыщенко В. А., Занозина И. И., Бабинцева М. В. [и др.]. Изучение состава и свойств тяжелых высоковязких нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 4. С. 14–17.
7. Тюкилина П. М., Зиновьева Л. В., Егоров А. Г. [и др.]. Влияние облагораживания нефтяного сырья на когезионные и деформативные свойства дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 13–18.
8. Тюкилина П. М., Андреев А. А., Шейкина Н. А. [и др.]. Математическое моделирование состава сырья для производства нефтяных дорожных битумов из «сухих» гудронов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2017. № 1. С. 39–44.
9. Тюкилина П. М., Андреев А. А., Шейкина Н. А., Тыщенко В. А. Разработки ПАО «СвНИИ НП» в области дорожных битумов межгосударственного стандарта ГОСТ 33133-2014 // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 6. С. 34–38.
10. Тюкилина П. М., Красников П. Е., Деревянов М. Ю. [и др.]. Оценка ресурсного потенциала тяжелых нефтяных остатков на основе DEA-метода // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 6. С. 652–658.
11. Тюкилина П. М., Гуреев А. А., Андреев А. А. [и др.]. Технология «двойного компаундирования» в производстве современных дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 5. С. 3–8.

12. Тюкилина П. М. Производство нефтяных дорожных битумов на основе модифицированных утяжеленных гудронов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа, 2015. 185 с.

13. Поздняков В. В., Овсянников С. Ю., Тюкилина П. М., Соловьев Р. Е. Оптимизация переработки тяжелых остатков в условиях увеличения глубины переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2022. № 11–12. С. 19–27.

**Pozdnyakov V. V., Lipatova V. M., Egorov A. G., Tyukilina P. M.**

(JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuibyshevsk)

**The Possibility of Obtaining Promising Road Bitumenes of PG Grades under the Conditions of the Project for the Installation of AVT-6 PJSC “Bashneft-Ufaneftekhim”**

**Keywords:** oxidized petroleum road bitumen, heavy oil residues, processing depth, heavy oil.

#### Abstract

The article investigates possible options for processing heavy oils entering refineries separately or when they are processed together with the oils of West Siberian deposits according to the bitumen profile. It is shown that the production of demanded unmodified grades of road bitumen PG 64-28 and PG 58-34 according to GOST R 58400.1 in the conditions of weighting of crude oil during the implementation of the ELOU-AVT-6 installation project at Bashneft-Ufaneftekhim, it is possible if measures are taken to compensate for the deficit in paraffin-naphthenic and aromatic compounds. For the production of these PG grades, an increased introduction of the TVG of this installation is required (from 25 to 40 %); however, it will not require the use of the TVG from AVT, which are in demand for oil production, processing mainly oil from West Siberian fields, or plasticizing components from the oil production complex (selective purification extracts).

#### References

1. Zhdanev O. V., Korenev V. V., Rubtsov A. S. Key technology development priorities for the oil refinery sector in Russia (review) // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 93, No. 9. Pp. 1314–1325.
2. Gureev A. A., Tyukilina P. M. Trends of evolution of road astringents in Russia // Oil Refining and Petrochemistry. 2020. No. 2. Pp. 12–14.
3. Piskunov I. V., Glagoleva O. F. The main prospects for oil refining, production of fuel and non-energy oil products in the context of the transition to low-carbon energy // Oil Refining and Petrochemistry. 2021. No. 7. Pp. 5–19.
4. Galiullin E. A. Development of technology for the production of road bitumen from ultra-viscous oil: Ph.D. dissertation: 02.00.13. Kazan, 2020. 134 p.
5. Moshref H. Sh., Telyashev E. G., Kut'in Yu. A. Choice of petroleum residue with optimum take off depth for

production of blown road bitumens satisfying standard requirements // Bashkir Chemical Journal. 2013. Vol. 20, No. 2. Pp. 55–59.

6. Tyshchenko V. A., Zanozina I. I., Babintseva M. V. [et al.]. Study of composition and properties of heavy metals high-viscosity oils // Oil refining and petrochemistry. 2018. No. 4. Pp. 14–17.

7. Tyukilina P. M., Zinovieva L. V., Egorov A. G. [et al.]. Influence of refining of petroleum raw materials on cohesive and deformative properties of road bitumen // Oil Refining and Petrochemistry. 2017. No. 5. Pp. 13–18.

8. Tyukilina P. M., Andreev A. A., Sheikina N. A. [et al.]. Mathematical modeling of the composition of raw materials for the production of petroleum road bitumen from "dry" tar // World of Petroleum Products. 2017. No. 1. Pp. 39–44.

9. Tyukilina P. M., Andreev A. A., Sheikina N. A., Tyshchenko V. A. Developments of PJSC “MidVolgaNIINP” in the field of road bitumen of the interstate standard

GOST 33133–2014 // World of Petroleum Products. 2018. No. 6. Pp. 34–38.

10. Tyukilina P. M., Krasnikov P. E., Derevyanov M. Yu., Pimenov A. A., Pleshivtseva Yu. E. Assessment of the resource potential of heavy oil residues based on the DEA method // Petrochemistry. 2019. Vol. 59, No. 6. Pp. 652–658.

11. Tyukilina P. M., Gureev A. A., Andreev A. A. [et al.]. Technology of “double compounding” in the production of modern road bitumen // Oil Refining and Petrochemistry. 2021. No. 5. Pp. 3–8.

12. Tyukilina P. M. Production of petroleum road bitumen based on modified weighted tar: Ph.D. dissertation: 05.17.07. Ufa, 2015. 185 p.

13. Pozdnyakov V. V., Ovsyannikov S. Yu., Tyukilina P. M., Solov'ev R. E. Optimization of processing of heavy residues in conditions of increasing the depth of oil refining // Oil Refining and Petrochemistry. 2022. No. 11–12. Pp. 19–27.

Поздняков В. В.<sup>1</sup>, канд. хим. наук; Паршукова О. Р.<sup>1</sup>; Родина Н. А.<sup>1</sup>; Тюкилина П. М.<sup>1</sup>, д-р техн. наук; Соловьев Р. Е.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск;  
<sup>2</sup> ПАО «НК «Роснефть»», Москва)  
 E-mail: pozdnyakovvv@sni.rosneft.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МАРОК ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ В УСЛОВИЯХ УГЛУБЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА СЫЗРАНСКОМ НПЗ

**Ключевые слова:** окисленный нефтяной дорожный битум, тяжелые нефтяные остатки, глубина переработки нефти, легкие нефти.

Представлены результаты исследований окисленных дорожных битумов по ГОСТ 33133 и ГОСТ Р 58400.1, полученных из гудронов АО «Сызранский НПЗ» разной условной вязкости 100, 150 и 200 с в условиях углубления переработки нефти, достигнутого на предприятии за период 2019–2022 гг. Показано, что производство дорожных битумов с требуемым уровнем свойств в условиях утяжеления нефтяного сырья возможно при реализации мер, способствующих компенсации дефицита парафино-нафтеновых и ароматических соединений, однако влечет за собой снижение запаса качества получаемых вяжущих. Установлено, что вовлечение при переработке на АВТ в нефть западносибирских месторождений легких нефтей типа оренбургских месторождений и особенно газовых конденсатов приводит к ухудшению низкотемпературных свойств как стандартных окисленных дорожных битумов, выпускаемых по ГОСТ 33133 (растворимости при 0 °С, температуры хрупкости), так и новых битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1–2019.

УДК 665.775 + 665.637.88

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-67-74

#### Введение

Эффективность работы НПЗ — важнейший фактор конкурентоспособности нефтяных компаний на рынке углеводородов. Процент глубины переработки нефти (ГПН) в мире является тем показателем, который указывает на состояние нефтеперерабатывающей отрасли. Благодаря проводимой крупными верти-

кально интегрированными нефтяными компаниями модернизации своих перерабатывающих активов ГПН в РФ медленно, но повышается. В 2000 г. ГПН в РФ составляла 66 %, в 2015 г. была на отметке 74 %, а в 2022 г. достигла 82 % (в среднем по стране). В среднесрочной перспективе до 2030–2035 гг. перед отечественной нефтеперерабатывающей отраслью



поставлена задача завершения модернизации своих мощностей и ввода более 50 установок вторичной переработки нефти с достижением технологического уровня западных стран (среднее значение ГПН на НПЗ в ЕС 85 %, в США — 96 %) [1–3].

На производственной площадке АО «Сызранский НПЗ» (СНПЗ) глубина переработки нефти по итогам 9 месяцев 2022 г. достигла 82,5 %; при этом в 2018 г. этот показатель составлял только 76,9 % (рис. 1). Одним из факторов существенного увеличения ГПН на предприятии была проведенная модернизация основной установки первично переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6. Так, в 2019 г. в вакуумной колонне К-10 были модернизированы контактные устройства, повышающие отбор и эффективность разделения газойлевых фракций, что привело к утяжелению гудрона, тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) и затемненной фракции, применяемых в качестве сырья для производства битумных вяжущих. Условная вязкость при 80 °С гудрона ЭЛОУ АВТ-6 до модернизации составляла в среднем не более 100 с, после модернизации — 150 с.

Известно, что основное влияние на качество вырабатываемых битумов оказывают состав сырья (содержание парафиновых и ароматических углеводородов, асфальтенов и смол) и технология его получения с определенным соотношением асфальтенов, смол и масел [5]. В то же время углубление переработки нефти на НПЗ, осуществляемое с целью получения максимально возможных коли-

честв светлых нефтепродуктов, приводит к утяжелению и изменению состава сырья для производства битумов (гудронов, тяжелых топливных дистиллятов и других компонентов, используемых для модификации гудронов), что отрицательно влияет на их качество в контексте получения битумов.

Вовлечение в переработку легких парафинистых нефтей также является дополнительным фактором, ведущим к изменению качества суммарного остаточного сырья, идущего на производство дорожных битумов. При этом повышенное содержание твердых парафинов в некоторых из них зачастую приводит к существенному ухудшению низкотемпературных свойств, в первую очередь показателя растяжимости при 0 °С.

В 2022 г. на СНПЗ происходило периодическое вовлечение в перерабатываемую магистральную нефть, состоящую преимущественно из смеси нефтей западносибирских месторождений сорта Urals (содержание серы 1,5–1,7 %), легких парафинистых нефтей оренбургских месторождений (Зайкинского, Новосергиевского, Сорочинского) (до 10 %), а также газовых конденсатов (со станций Коротчаево и Фарафонтьевская) (до 10 %) [6].

По технологии, разработанной в 2014 г. АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (СвНИИ НП) для сырьевой базы СНПЗ, рекомендуемая условная вязкость при 80 °С сырья окисления для получения дорожных битумов марок БНД 70/100 и БНД 100/130 согласно ГОСТ 33133 должна находиться в интервале 50–70 с; при этом вовлечение легких нефтей не должно превышать 20 % всей нефти, идущей на переработку [7–8]. Как показали наши исследования, дорожные битумы, выпускаемые предприятием в 2018–2019 гг. (БНД 70/100 по ГОСТ 33133–2014), соответствовали также требованиям к битумным материалам по ГОСТ Р 58400.1 на марки PG 58-28 или PG 64-22 [9–10]. Технология производства дорожных битумов, применяемая СНПЗ ранее и в настоящее время, основана на прогрессивном методе двойного компаундирования: 1) на этапе подготовки сырья (компаундирование гудрона с модифицирующими его состав топливными фракциями) и 2) на этапе получения товарной продукции

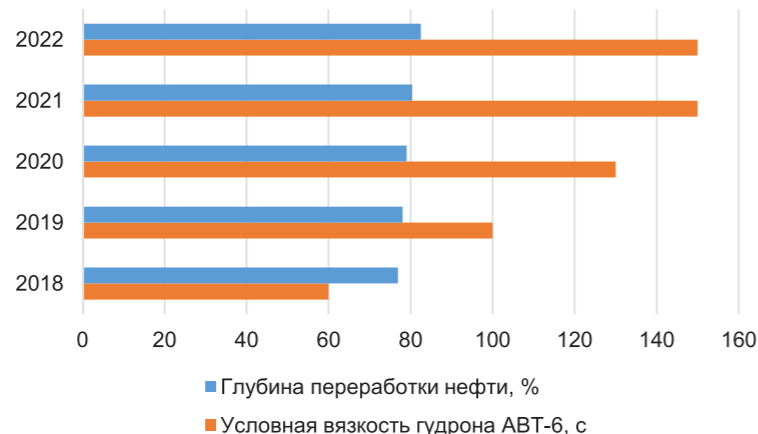


Рис. 1. Глубина переработки нефти на АО «Сызранский НПЗ» в 2018–2022 гг. [4]

(компаундирование окисленного гудрона с пластифицирующими фракциями или компонентами).

Целью данной работы являлось проведение сравнительной оценки потенциала производства востребованных марок битумов БНД 70/100 по ГОСТ 33133–2014, а также марок PG по ГОСТ Р 58400.1–2019 на основе окисления в лабораторных условиях гудронов, полученных в 2021 г., т. е. после модернизации вакуумной колонны К-10 ЭЛОУ-АВТ-6 СНПЗ, в сопоставлении с качеством ранее получаемых битумов.

Исследование изменения качества по ГОСТ 33133 и ГОСТ Р 58400.1 лабораторных компаундированных образцов битумов с температурой размягчения 47–48 °С, полученных из смесевых гудронов с условной вязкостью 100 с (гудрон АВТ-6 + 5 % ТВГ АВТ-6), проводилось при введении в перерабатываемую на установке ЭЛОУ-АВТ-6 магистральную нефть сорта Urals от 0 до 10 % легких нефтей оренбургских месторождений и газовых конденсатов.

#### Материалы и методы

Сырье окисления:

1. Гудроны установки ЭЛОУ-АВТ-6 СНПЗ, отобранные в 2019 г. (условная вязкость гудрона 104 с) и в 2021 г. в условиях промышленного пробега на АВТ с повышенным отбором дистиллятных фрак-

ций и утяжеления вакуумного остатка (условная вязкость гудрона 150 и 200 с).

2. Лабораторные смеси сырья для производства битумов (гудрон ЭЛОУ-АВТ-6 + ТВГ ЭЛОУ-АВТ-6 в различных соотношениях) с условной вязкостью 100 и 150 с.

3. Промышленные смеси сырья битумной установки СНПЗ (гудрон ЭЛОУ-АВТ-6 + 5 % ТВГ АВТ-6, отбор в 2022 г.) с условной вязкостью 100 с (при введении в перерабатываемую магистральную нефть сорта Urals от 0 до 10 % легких нефтей оренбургских месторождений (Новосергиевская, Сорочинская) и газовых конденсатов (со станции Коротчаево или Фарафонтьевская).

Окисление промышленного сырья и образцов смесевых гудронов проводили в лабораторном окислительном реакторе (загрузка сырья 2 кг, расход воздуха 3 л/мин) с механическим перемешиванием 500 об/мин при температуре окисления 250 °С. Окончание окисления определяли по показателю «температура размягчения по кольцу и шару» при достижении значения 53–55 °С. Далее окисленные образцы компаундировали соответствующим сырьем окисления до значения температуры размягчения 47,0–47,7 °С.

Полученные образцы компаундированных битумных вяжущих были проанализированы на соответствие техническим условиям ГОСТ 33133–2014

Таблица 1

Показатели качества образцов битума на соответствие нормам марки БНД 70/100 по ГОСТ 33133 на «утяжеленном» гудроне с ЭЛОУ-АВТ-6

Наименование показателя	Норма на БНД 70/100	Компаундированный образец БНД 70/100						Метод испытания
		Сырье окисления			Состав компаундированного образца			
Сырье окисления								
Гудрон (дата выработки)		2019 г.	2021 г.	2021 г.				
Условная вязкость при 80 °С, с	100	150	100	200	150	100	ГОСТ 11503	
Количество ТВГ АВТ-6, %	0	0	5	0	5	11		
Состав компаундированного образца								
Битумная основа (КиШ 53–55 °С), %	70	65	70	52	63	71		
Количество сырья окисления, %	30	35	30	48	37	29		
Основные показатели								
1. Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	71–100	86	82	83	70	78	86	ГОСТ 33136
2. Температура размягчения по КиШ, °С	≥47	48,6	47,1	47,7	47,0	47,0	47,2	ГОСТ 33142
3. Растяжимость при 0 °С, см	≥3,7	4,0	3,5	3,8	3,2	3,4	3,7	ГОСТ 33138
4. Температура хрупкости, °С	≤–18	–26	–20	–22	–17	–19	–21	ГОСТ 33143
5. Температура вспышки, °С	≥230	302	316	308	324	310	298	ГОСТ 33141
6. Изменение массы образца после старения, %	≤0,5	0,1	0,06	0,1	0,04	0,08	0,1	ГОСТ 33140
7. Изменение температуры размягчения после старения, °С	≤7	5,7	4,6	5,8	4,5	5,2	6,3	ГОСТ 33140, ГОСТ 33142
Дополнительные нормируемые показатели								
Растяжимость при 25 °С, см	≥62	>100	>100	>100	>100	>100	>100	ГОСТ 33138
Глубина проникания иглы при 0 °С, 0,1 мм	≥21	24	22	23	21	22	24	ГОСТ 33136
Температура хрупкости после старения, °С	≤–15	–23	–17	–18	–15	–16	–18	ГОСТ 33140, ГОСТ 33143
Индекс пенетрации	–1,0...+1,0	–0,2	–0,7	–0,5	–1,2	–0,9	–0,6	ГОСТ 33134

Примечание. Жирное начертание показывает несоответствующие нормам НД показатели.

и ГОСТ Р 58400.1–2019 стандартизованными методами. Так, оценивались следующие показатели:

- глубина проникания иглы — по ГОСТ 33136 на автоматическом пенетрометре модель PNR-12, Petrotest Instruments GmbH & Co KG, Германия;
- растяжимость — по ГОСТ 33138 на автоматическом аппарате для определения дуктильности и усилия при растяжении битумов со встроенным термокриостатом ДБ-20-100, АО БСКБ «Нефтехимавтоматика»;
- температура размягчения — по ГОСТ 33142 на автоматическом аппарате для определения температуры размягчения нефтебитумов КиШ-20М4, АО БСКБ «Нефтехимавтоматика»;

- динамическая вязкость — по ГОСТ 33137 на приборе Реометр Rheolab QC “Anton Paar”, Австрия;
- старение вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) — по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100, Италия;
- сдвиговая и усталостная устойчивость — по ГОСТ Р 58400.10, устойчивость к сдвиговым деформациям — по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave “Anton Paar”, Австрия;
- старение вяжущих под действием давления и температуры (PAV) — по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO “IPC Global CONTROLGroup”, Италия;

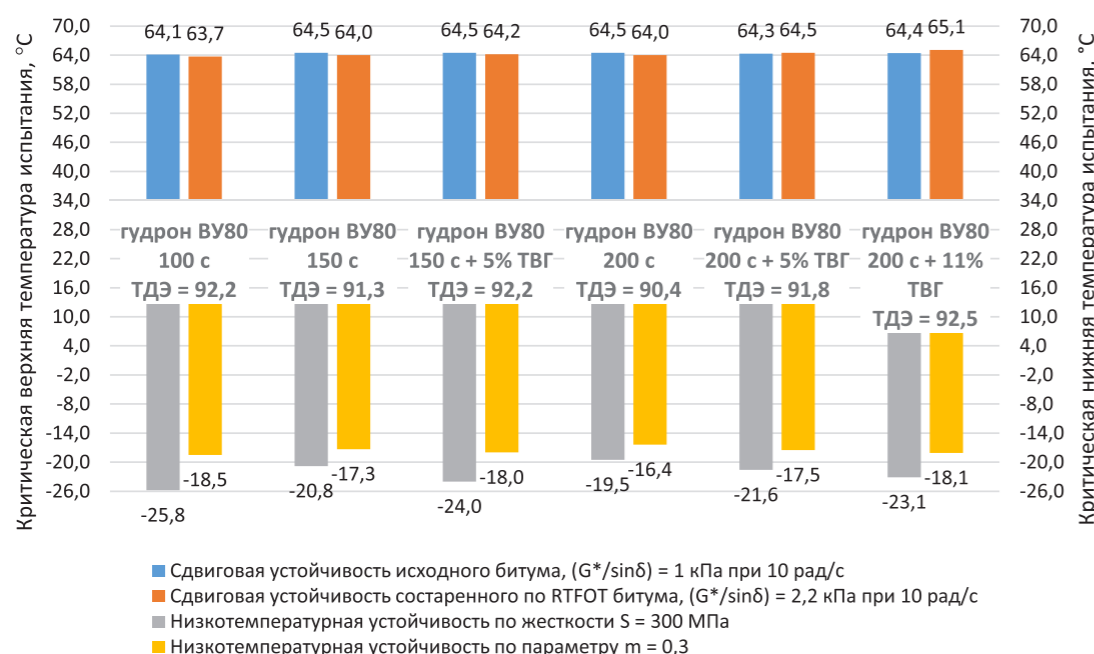


Рис. 2. Сдвиговая и низкотемпературная устойчивость компаундированных битумных вяжущих на «утяжеленном» гудроне ЭЛОУ-АВТ-6

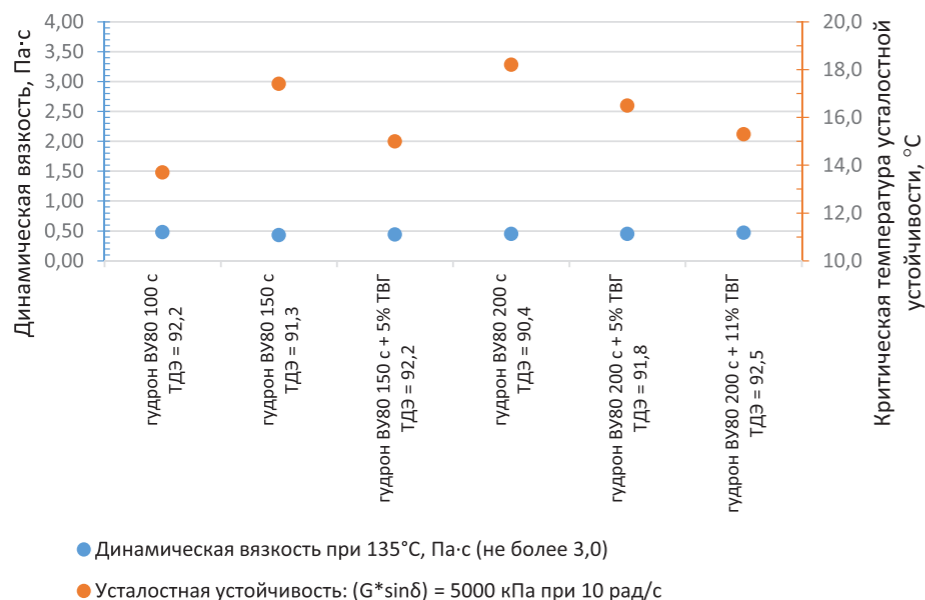


Рис. 3. Динамическая вязкость и усталостная устойчивость компаундированных битумных вяжущих на «утяжеленном» гудроне ЭЛОУ-АВТ-6

Таблица 2

Показатели качества образцов битума, полученных окислением смесового гудрона из нефти Urals с разным процентом вовлечения легких нефтей и/или газового конденсата

Наименование показателя	Норма на БНД 70/100	Компаундированный образец БНД 70/100						Метод испытания
Сырье окисления								
Условная вязкость при 80 °С, с (смесовой гудрон АВТ-6 + 5 % ТВГ АВТ-6)		100						ГОСТ 11503
Доля Urals (СИКН 410), %		100	90	90	88	85	82,5	Данные СНПЗ
Доля легких нефтей, %		0	10	0	8	7,5	8,3	
Доля газоконденсата, %		0	0	10	4	7,5	9,2	
Основные показатели								
1. Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	71–100	83	83	82	81	80	81	ГОСТ 33136
2. Температура размягчения по КиШ, °С	≥47	47,7	47,3	47,6	47,2	47,3	47,5	ГОСТ 33142
3. Растяжимость при 0 °С, см	≥3,7	3,8	3,75	<b>3,52</b>	<b>3,68</b>	<b>3,60</b>	<b>3,55</b>	ГОСТ 33138
4. Температура хрупкости, °С	≤–18	–22	–20	–18	–19	–19	–18	ГОСТ 33143
5. Температура вспышки, °С	≥230	>280						ГОСТ 33141
6. Изменение массы образца после старения, %	≤0,5	0,1	0,06	0,09	0,03	0,08	0,1	ГОСТ 33140
7. Изменение температуры размягчения после старения, °С	≤7	5,8	6,0	6,3	6,2	6,3	6,4	ГОСТ 33140, ГОСТ 33142
Дополнительные нормируемые показатели								
Растяжимость при 25 °С, см	≥62	>100	>100	>100	>100	>100	>100	ГОСТ 33138
Глубина проникания иглы при 0 °С, 0,1 мм	≥21	23	22	21	21	21	21	ГОСТ 33136
Температура хрупкости после старения, °С	≤–15	–18	–17	–15	–16	–16	–15	ГОСТ 33140, ГОСТ 33143
Индекс пенетрации	–1,0...+1,0	–0,5	–0,6	–0,6	–0,7	–0,7	–0,7	ГОСТ 33134

Примечание. Жирное начертание показывает несоответствующие нормам НД показатели.

– определение жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах — по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель ТЕ-BBR-F “Cannon Instruments”, США.

Анализ результатов

Результаты исследований образцов БНД 70/100, полученных на гудронах с условной вязкостью 100, 150, 200 с, по перечню основных и дополнительных показателей (растяжимость при 25 °С, глубина проникания иглы при 0 °С, температура хрупкости после старения, индекс пенетрации) по ГОСТ 33133–2014 представлены в табл. 1.

На рис. 2 показаны зависимости основных показателей для определения верхней и нижней границ марки PG по ГОСТ Р 58400.1 (сдвиговая и низкотемпературная устойчивость) компаундированных битумных вяжущих от условной вязкости сырья окисления на «утяжеленных» гудронах ЭЛОУ-АВТ-6.

Динамическая вязкость и усталостная устойчивость компаундированных битумных вяжущих на утяжеленных гудронах ЭЛОУ-АВТ-6 приведена на рис. 3.

Увеличение условной вязкости (жесткости) гудрона свыше 100 с по ГОСТ 11503 оказывает существенное влияние на физико-химические характеристики битумных вяжущих как БНД 70/100 по ГОСТ 33133, так и марок PG по ГОСТ Р 58400.1, полученных на его основе. Они имеют худшие характеристики по сравнению с окисленными и компаундирован-

ными битумными вяжущими, полученными на сырье с условной вязкостью 100 с и ниже.

Окисление гудронов вязкостью 150 и 200 с приводит к получению вяжущих с неудовлетворительными показателями растяжимости при 0 °С (3,5 и 3,2 см), индекса пенетрации (–0,7 и –1,2), а также низкими значениями температуры хрупкости (–20 и –17 °С), глубины проникания иглы при 0 °С (22×0,1 и 21×0,1 мм), усталостной устойчивости (17,4 и 18,2), низкотемпературной устойчивости (–17,3 и –16,4 °С), что существенно ограничивает область их применения, а также требует введения в их состав доступного пластификатора СНПЗ (ТВГ или затемненной фракции ЭЛОУ-АВТ-6).

Повышенная «жесткость» гудрона с условной вязкостью 200 с из-за углубленного отбора дистиллятных фракций на АВТ приводит к необходимости введения в него более значительных количеств пластификаторов, чтобы открыть возможность получения битумов по ГОСТ 33133 требуемого качества. Так, введение 11 % ТВГ позволяет улучшить значение показателя растяжимости при 0 °С только до пограничных значений, предъявляемых требованиями к марке БНД 70/100 (не менее 3,7 см).

Показано, что для оптимизации состава сырья с целью получения битумов БНД 70/100 введение дополнительных количеств дистиллятных фракций (ТВГ) в смесовые гудроны с условной вязкостью 150 с (5 % ТВГ) и особенно 200 с (11 % ТВГ) ведет к полу-

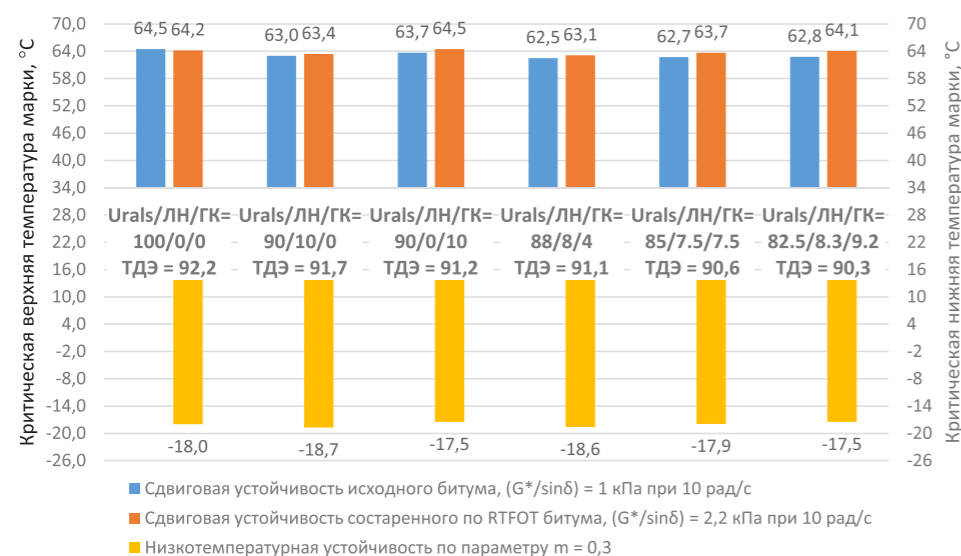


Рис. 4. Сдвиговая и низкотемпературная устойчивость компаундированных битумных вяжущих, полученных окислением гудрона из нефтесмеси «Urals, ЛН, ГК»

чению битумов с плохой термостабильностью (значительным изменением температуры размягчения после старения и низкой усталостной устойчивостью). Полученные результаты коррелируют с данными, полученными на других НПЗ, перерабатывающих преимущественно нефти сорта Urals [11].

В целях сравнения качества битумов по ГОСТ 33133 и ГОСТ Р 58400.1, получаемых из компонентов ЭЛОУ АВТ-6 при введении в магистральную нефть от 0 до 10 % легких нефтей оренбургских месторождений и газовых конденсатов (которые можно отнести по свойствам и негативному воздействию на качество битумов к очень легким нефтям), был наработан ряд лабораторных образцов битумов с суммарным содержанием легких нефтей от 10 до 17,5 % в нефтесмеси.

В табл. 2 представлены составы нефтесмесей (нефть Urals с разным процентом вовлечения легких нефтей (ЛН) и газового конденсата (ГК)), перерабатываемых на ЭЛОУ-АВТ-6 в разные временные периоды, а также показатели качества компаундированных образцов битума с температурой размягчения 47,2–47,7 °C, полученных из смесового гудрона с условной вязкостью 100 с на их основе. Зависимости сдвиговой и низкотемпературной устойчивости данных компаундированных битумных вяжущих от состава перерабатываемой нефтесмеси на АВТ приведены на рис. 4.

По данным табл. 2 и рис. 4 видно, что при введении 10 % легких нефтей без добавления газовых конденсатов (образец Urals/ЛН/ГК = 90/10/0) происходит некоторое снижение низкотемпературных свойств (снижение растяжимости при 0 °C до 3,75 см, повышение температуры хрупкости до –20 °C), однако качество битума остается в нормативных требованиях на марку БНД 70/100 и близко к образцу на 100 % нефти Urals (образец Urals/ЛН/ГК = 100/0/0).

При введении в перерабатываемую нефть 9–10 % газовых конденсатов отдельно или в смеси с легкими нефтями (образцы Urals/ЛН/ГК = 90/0/10 и Urals/ЛН/

ГК = 82,5/8,3/9,2) наблюдается значительное снижение термоокислительной стабильности и низкотемпературных свойств битумов, что видно по снижению растяжимости при 0 °C (уменьшение до 3,52–3,55 см), повышению температуры хрупкости до и после старения (–18 и –15 °C соответственно), а также по возрастанию изменения температуры размягчения после старения (рост до 6,3–6,4 °C), изменению сдвиговой устойчивости после RTFOT (рост на 0,2–0,7 °C), низкотемпературной устойчивости (снижение до –17,5 °C).

Аналогичная тенденция наблюдается и при вовлечении ГК в количестве 7,5 % (образец Urals/ЛН/ГК = 85/7,5/7,5), хотя и в меньшей степени: это снижение растяжимости при 0 °C до 3,6 см, повышение температуры хрупкости до –19 °C, возрастание изменения температуры размягчения после старения до 6,2–6,3 °C, снижение низкотемпературной устойчивости до –17,9 °C.

При вовлечении ГК в нефтесмесь в меньшем количестве (4 %; образец Urals/ЛН/ГК = 88/8/4) снижение показателей по ГОСТ 33133 и по ГОСТ Р 58400.1 не настолько значительно.

#### Заключение

На основе результатов исследований окисленных дорожных битумов, полученных из гудронов разной вязкости (100, 150 и 200 с) в условиях углубления переработки нефти в 2019–2022 гг. на СМПЗ, показано, что производство дорожных битумов с требуемым уровнем свойств (по ГОСТ 33133 и ГОСТ Р 58400.1) в условиях утяжеления нефтяного сырья возможно при реализации мер, способствующих компенсации дефицита в парафино-нафтеновых и ароматических соединениях (в случае Сызранского НПЗ это введение фракции ТВГ). При этом отмечено снижение запаса качества получаемых вяжущих — уменьшение индекса пенетрации (с –0,2 до –0,6) и растяжимости при 0 °C (с 4,0 до 3,7 см), ухудшение низкотемпературной (с –18,5 до –18,1 °C) и усталостной устойчивости (с 13,7 до 15,3 °C). Для полу-

чения битумов марки БНД 70/100 условная вязкость битумного сырья, состоящего из утяжеленного гудрона (150–200 с) и ТВГ ЭЛОУ-АВТ-6, должна находиться на уровне 100 с (при 80 °C).

Установлено, что подкачка в нефть западносибирских месторождений легких нефтей оренбургских месторождений при их совместной переработке, а также газовых конденсатов в количестве 7–10 %масс. приводит к ухудшению низкотемпературных свойств (растяжимость при 0 °C, температура хрупкости) по ГОСТ 33133, а также снижает низкотемпературную стабильность битумов по ГОСТ Р 58400.1.

Производство битумов марки БНД 70/100 в условиях углубления переработки нефти на Сызранском НПЗ может быть реализовано с учетом ограничения вовлечения в переработку легких нефтей (не более 10 %масс.) и газовых конденсатов (не более 4 %масс.). Аналогичные требования к качеству перерабатываемого нефтяного сырья актуальны и для производства битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1.

#### Список литературы

1. Жданев О. В., Корнев В. В., Рубцов А. С. О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 9. С. 1314–1325.
2. Чеботова В. И., Уланов В. В. Глубина переработки нефти в России. [Электронный ресурс]. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/661187-glubina-pererabotki-nefti-v-rossii/> (дата обращения: 22.12.2022).
3. Российский рынок нефтепереработки. [Электронный ресурс]. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/infografika/661629-rossiyskiy-rynok-neftepererabotki/>
4. Интернет-ресурс [https://snpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/snpz/Osnovnie\\_pokazateli/](https://snpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/snpz/Osnovnie_pokazateli/) (дата обращения: 22.12.2022).
5. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. Москва: Химия, 1973. 432 с.
6. Интернет-ресурс <https://www.rosneft.ru/press/news/item/212615/> (дата обращения: 22.12.2022).
7. Тюкилина П. М., Зиновьева Л. В., Мельников В. Н. [и др.]. Оценка возможности изменения физико-химических свойств дорожных битумов подбором группового состава гудронов западносибирских нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. № 7. 2014. С. 15–19.
8. Тюкилина П. М., Попова Ж. Р. Закономерности изменения качества дистиллятных вакуумных фракций и дорожных битумов при облагораживании нефтей // Технологии нефти и газа. 2020. № 2 (127). С. 9–15.
9. Тюкилина П. М., Гуреев А. А., Андреев А. А. [и др.]. Технология «двойного компаундирования» в производстве современных дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 5. С. 3–8.
10. Паршукова О. Р., Егоров А. Г., Андреев А. А. [и др.]. Исследование корреляций свойств нефтяных дорож-

ных битумов по методологии Суперпейв // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 11. С. 9–16.

11. Пат. 2688633 РФ. МПК С10С 3/04(2006.01), С08L 95/00(2006.01). Способ получения дорожного битума / Егизарьян А. М., Рябов В. Г., Ширкунов А. С., Кузнецов С. Е., Мирошкина В. Д., Федотов К. В. Оpubл. 21.05.2019.

Pozdnyakov V. V.<sup>1</sup>, Parshukova O. R.<sup>1</sup>, Rodina N. A.<sup>1</sup>, Tyukilina P. M.<sup>1</sup>, Solov'ev R. E.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuibyshevsk; <sup>2</sup> Rosneft Oil Company, Moscow

#### Obtaining Modern Brands of Road Bitumen in the Conditions of Deepening Oil Refining at the JSC “SNPZ”

**Keywords:** heavy oil residues, processing depth, oxidized petroleum road bitumen.

#### Abstract

The results of studies of oxidized road bitumen according to GOST 33133 and GOST R 58400.1 obtained from tars of JSC “Syzran Refinery” of different viscosities of 100, 150 and 200 seconds under conditions of deepening oil refining achieved at the enterprise for the period 2019–2022 are presented. It is shown that the production of road bitumen with the required level of properties under conditions of weighting of petroleum raw materials is possible with the implementation of measures that help compensate for the shortage of paraffin-naphthenic and aromatic compounds; however, the quality reserve of the resulting binders decreases.

It has been established that the involvement of light oils of the Orenburg deposits type and, especially, gas condensates in the processing of West Siberian fields into oil at AVT leads to a deterioration in the low-temperature properties of both standard oxidized road bitumen produced according to GOST 33133 (tensility at 0°C, brittleness temperature) and new bitumen materials according to GOST R 58400.1–2019.

#### References

1. Zhdaneev O. V., Korenev V. V., Rubtsov A. S. Key technology development priorities for the oil refinery sector in Russia (review) // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 93, No. 9. Pp. 1314–1325.
2. Chebotova V. I., Ulanov V. V. Depth of oil refining in Russia. [Electronic resource]. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/661187-glubina-pererabotki-nefti-v-rossii/> (accessed 22.12.2022).
3. Russian oil refining market. [Electronic resource]. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/infografika/661629-rossiyskiy-rynok-neftepererabotki/> (accessed 22.12.2022).
4. Internet resource [https://snpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/snpz/Osnovnie\\_pokazateli/](https://snpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/snpz/Osnovnie_pokazateli/) (accessed 22.12.2022).

5. Gun R. B. Oil bitumen. Moscow: Chemistry, 1973. 432 p.  
 6. Internet resource <https://www.rosneft.ru/press/news/item/212615/> (accessed 22.12.2022).  
 7. Tyukilina P. M., Zinov'eva L. V., Melnikov V. N. [et al.]. Estimation of the possibility of changing the physical-chemical properties of road bitumens by the selection of the group composition of the tars of West Siberian oils // Oil Refining and Petrochemistry. 2014. No. 7. Pp. 15–19.  
 8. Tyukilina P. M., Popova J. R. The Regularities of changes in the quality of the vacuum distillate fractions and road bitumen for oil refining // Technologies of Oil and Gas. 2020. No. 2 (127). Pp. 9–15.

9. Tyukilina P. M., Gureev A. A., Andreev A. A. [et al.]. Technology of “double compounding” in the production of modern road bitumen // Oil Refining and Petrochemistry. 2021. No. 5. Pp. 3–8.  
 10. Parshukova O. R., Egorov A. G., Andreev A. A. [et al.]. Study of correlations of properties of oil road bitumen by Superpave methodology // Oil Refining and Petrochemistry. 2020. No. 11. Pp. 9–16.  
 11. Pat. 2688633 RF. IPC C10C 3/04(2006.01), C08L 95/00 (2006.01). Method of producing road bitumen / Egizaryan A. M., Ryabov V. G., Shirkunov A. S., Kuznetsov S. E., Miroshkina V. D., Fedotov K. V. Publ. 21.05.2019.

Занозина И. И., д-р техн. наук; Бабинцева М. В., канд. хим. наук; Гарина Н. Ю.; Занозин И. Ю., канд. техн. наук; Кузнецов В. Г., канд. техн. наук; Карпунин А. К. (АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»), Новокуйбышевск) E-mail: zanozinaii@sni.rosneft.ru

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ НЕФТИ ТАГУЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Ключевые слова:** нефть, высоковязкая нефть, нефтяные фракции, дистилляция, ректификация, сернистые соединения, парафины, температура застывания.

Представлены данные комплексного исследования трех образцов высоковязкой скважинной нефти Тагульского месторождения. С применением приборно-методической базы АО «СвНИИ НП» определены состав и свойства образцов высоковязкой нефти (ВВН) после предварительного обезвоживания и обессоливания, а также нефтяных дистиллятных фракций и остатков от перегонки, полученных в лабораторных условиях согласно ГОСТ 11011 и ASTM D2892/5236. Кроме того, показано, что объекты исследования обладают ценными свойствами: низким содержанием общей серы и парафинов, а также невысокой для тяжелых нефтей температурой застывания. Предложены варианты дальнейшего использования изученных объектов. В целом, наработана ценная базовая информация для перспективного планирования добычи и выбора вариантов применения или переработки уникального сырья.

УДК 665.61.03

DOI: 10.32758/2782-3040-2023-0-3-74-80

### Введение

Тагульское месторождение расположено на севере Красноярского края Российской Федерации за Полярным кругом на расстоянии 1,7 тыс. км от Красноярска. В геологическом отношении нефтеносные залежи Тагульского месторождения расположены в Большехетской впадине, относятся к Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, входят в Ванкорский блок.

Что касается информации о качестве добываемой «тагульской нефти», ясно одно: требуются детальные комплексные исследования образцов из различных скважин с целью создания банка данных для оценки

потенциала и рационального перспективного использования сырьевого потока ТЭК России [1–4].

Специалистами СвНИИ НП с применением приборно-методического комплекса выполнено углубленное исследование трех образцов нефти Тагульского месторождения (№ 1 и № 2 — нефть высоковязких пластов (ВВН), № 3 — нефть пластов малой вязкости) в целях дальнейшего выбора варианта их использования.

### Подготовка объектов к исследованию

Исходные объекты исследования были обводнены. Содержание воды в образцах № 1 и № 2 составляло 15,6 и 29,9 %масс. соответственно,

в образце № 3 — 0,1 %масс. Поэтому два представленных образца ВВН были обезвожены перед дальнейшими исследованиями без применения деэмульгатора методом азеотропной перегонки с толуолом. Данная процедура применима к нефтям и нефтепродуктам, начало кипения которых выше 150 °С. Массовая доля воды после обезвоживания в образце № 1 составила лишь следовые количества, а в образце № 2 — 0,2 %масс.

Процедура обессоливания образцов ВВН оказалась более сложной. Проводился ряд экспериментов по обессоливанью этих образцов различными способами. В обводненных образцах № 1 и № 2 содержание хлористых солей составляло 1710 и 811 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, в образце № 3 — 13 мг/дм<sup>3</sup> (не подвергался обессоливанью). Отмывка дистиллированной водой (1:1 по объему) незначительно снизила концентрацию солей в образцах № 1 и № 2. Только четырехкратная отмывка горячей водой при температуре 80–85 °С при добавлении деэмульгатора с последующим отделением воды центрифугированием позволила получить более низкое содержание солей — 98 и 216 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Более низких концентраций хлористых солей в этих образцах достичь в лабораторных условиях не удалось.

### Оценка основных показателей нефти

Анализ подготовленных образцов нефти и продуктов фракционирования — нефтяных фракций и нефтяных остатков — осуществлялся согласно действующим стандартам методами, обеспечивающими точность и достоверность полученных результатов. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики исследуемых объектов.

Как видно из полученных результатов, по плотности образцы № 1 и № 2 (960,1 и 936,4 кг/м<sup>3</sup>) относятся



к типу битуминозных, а образец № 3 (892,1 кг/м<sup>3</sup>) — к тяжелой нефти. По содержанию серы все исследуемые нефти классифицируются как малосернистые. Содержание серы в трех образцах нефти составляет 0,4, 0,3 и 0,2 %масс. соответственно. Также во всех исследуемых образцах нефти практически нет металлов, что не свойственно ВВН. Оба образца ВВН имеют высокую вязкость по сравнению с образцом № 3: например, при температуре 50 °С значения кинематической вязкости составляют 286,1, 107,8 и 14,16 мм<sup>2</sup>/с соответственно. На рис. 1 приведена зависимость вязкости нефти от температуры испытания. Следует отметить, что при высоких значениях плотности и вязкости исследуемые образцы нефти имеют низкую температуру застывания, что в ходе дальнейших комплексных исследований было подтверждено определенным структурно-групповым углеводородным составом и значительным содержанием соединений ароматического типа.

Таблица 1

Основные показатели качества исследуемых объектов

Наименование показателей	Метод испытания	Номер образца		
		1	2	3
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	960,1	936,4	892,1
Кинематическая вязкость при 60 °С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	108,9	52,64	11,23
Содержание общей серы, %масс.	ГОСТ Р51947	0,388	0,282	0,170
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	–17	–21	–60
Коксуемость микрометодом, %масс.	ГОСТ 32392	5,68	4,33	1,77
Содержание смол, %масс.	СТО 00151911021-2017	22	16,2	8,1
Содержание асфальтенов, ррп	IP 143	0,05	0,14	Отсутствие
Содержание парафина, %масс.	ГОСТ 11851	0,2	0,4	0,3
Содержание меркаптановой серы, ррп	UOP 163	14	10	9,0
Содержание металлов: ррп:	МВИ-049-М/99			
Ni		4,2	2	<2
V		2,7	<2	2
Содержание азота, %масс.	МВИ № 40, свид. об аттестации № 224.12.02.044/2007	0,288	0,258	0,151
Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 11362	2,24	0,82	0,12
Вспышка в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333	156	146	–

Таблица 2

Показатели качества бензиновой фракции НК–200 °С

Наименование показателей	Метод испытания ГОСТ	Номер образца	
		2	3
Выход, %масс.	11011	0,7	10,6
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	3900	839,4	791,5
Массовая концентрация серы, %	P 51947	0,0174	0,0085
Кислотность, мг КОН/г	5985	0,6	0,12
Испытание на медной пластинке	6321	1а	1а

Из графика видно, что выравнивание кривой вязкости происходит только при температуре выше 80 °С. Этот факт подчеркивает уникальность вязкостно-температурных свойств исследуемых образцов нефти Тагульского месторождения и указывает на необходимость детального изучения физико-химических характеристик не только исходных образцов, но и фракций, полученных в лабораторных условиях.

Величина вязкости предопределяет способ транспортировки нефти по трубопроводам. Маловязкие нефти перекачивают при температуре окружающей среды без предварительной обработки, а ВВН необходимо перекачивать с применением специальных технологий.

Для подготовки ВВН к транспортировке требуется «изменить» реологические свойства ВВН с помощью подбора реагентов, режима и оборудования, для чего нужны дополнительные исследования с предварительным выбором доступных разбавителей, реагентов и/или технологического оборудования.

Рассматривая другие показатели качества исследуемых объектов, можно отметить, что некоторые из них также имеют различия. Например, кислотное число в образцах ВВН (№ 1 и № 2) по сравнению с образцом

№ 3 намного выше: 2,24, 0,82 и 0,12 мг КОН/г соответственно. Кислотное число указывает на наличие нефтяных кислот и кислородсодержащих соединений. Как известно, в наибольших количествах нефтяные кислоты содержатся в нефтях нафтенового типа, в наименьших — в высокопарафиновых. Все исследуемые нефти непарафинистые, содержание парафина в них менее 0,5 %, что сказывается на температуре застывания образцов. Все образцы застывают при температуре намного ниже нулевой отметки: –17, –21 и –60 °С соответственно.

Кроме того, ВВН, в отличие от образца № 3, характеризуются высокой коксообразностью. Последняя показывает склонность нефтепродукта к коксообразованию при нагревании и является нормируемым показателем качества сырья для установки коксования и производства технического углерода.

**Фракционирование нефти**

Определяющая характеристика при установлении области применения и выборе схемы переработки нефти — это фракционный состав. Чтобы дать оценку выходу топливных фракций и сырьевых потоков для вторичных процессов, была проведена разгонка трех обезвоженных и обессоленных в лаборатор-

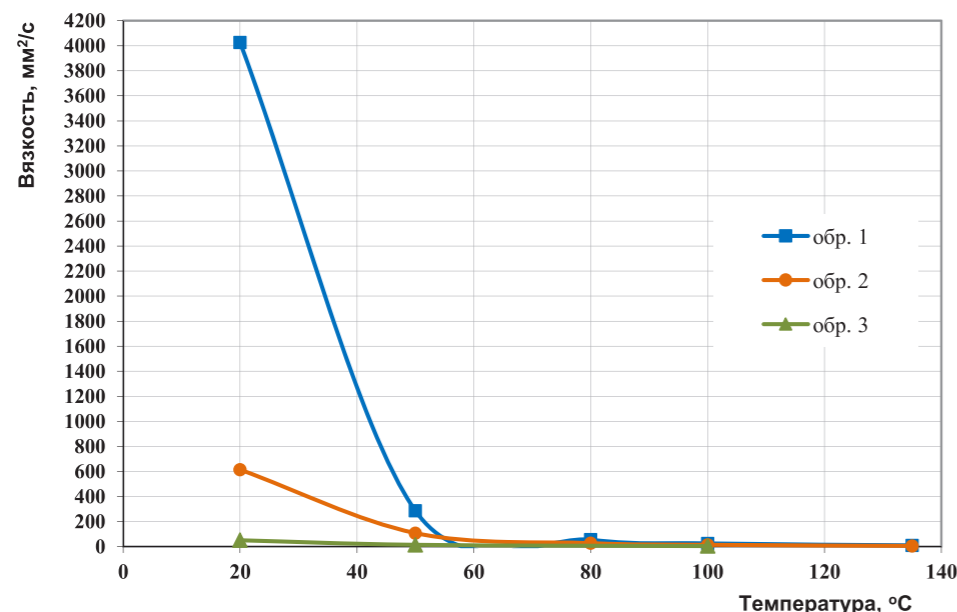


Рис. 1. Зависимость «вязкость кинематическая : температура испытания»

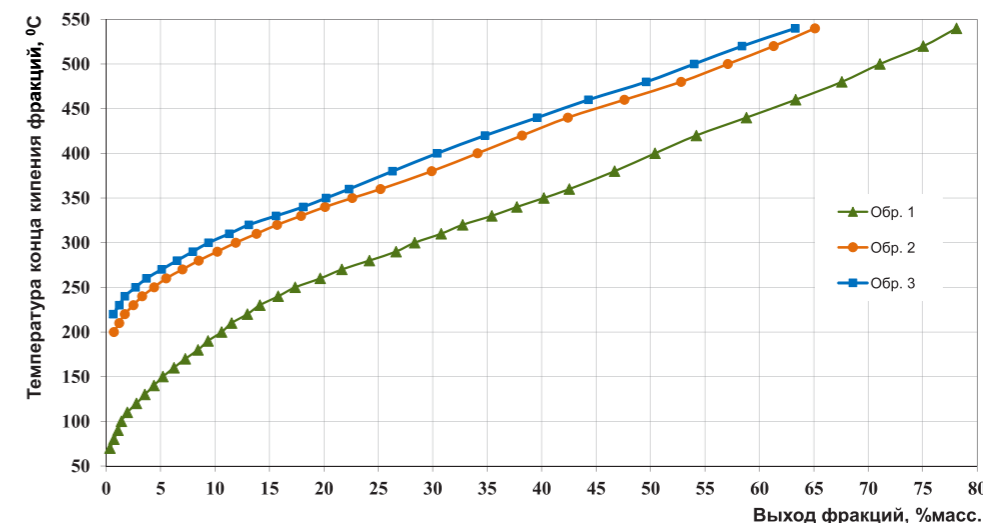


Рис. 2. Кривые разгонки (ИТК) трех образцов нефти

ных условиях образцов нефти двумя последовательными методами — ректификации по ГОСТ 11011 на аппарате АРН-2 (до 360 °С) и вакуумной перегонки остатка выше 360 °С на лабораторной установке EuroDist Potstill фирмы ROFA по ASTM D 5236 (до 540 °С).

Для наглядности на рис. 2 приведены кривые ИТК — сопоставительные данные определения фракционного состава трех образцов нефти Тагульского месторождения. Образцы ВВН довольно близки по фракционному составу: отсутствуют бензиновые фракции, в то время как образец № 3 отличается от них значительным содержанием ценных светлых фракций. Анализ кривых ИТК нефти показал, что в образце № 3 отсутствует бензиновая фракция; при этом в образце № 2 выход фракции НК...200 °С составил всего 0,7 %масс., а в образце № 3 — 10,6 %масс. (температура начала кипения образцов нефти была равна 191, 177 и 91 °С соответственно). Выход (на нефть) светлой фракции НК...360 °С —

22,3, 25,2 и 42,5 %масс., гудрона (фр. >540 °С) — 36,4, 34,6 и 21,6 %масс. соответственно.

**Изучение дистиллятов**

В ходе исследований ВВН Тагульского месторождения в лабораторных условиях были наработаны и изучены целевые фракции.

В табл. 2 представлена общая характеристика бензиновых фракций, выделенных из нефти образцов № 2 и 3.

Бензиновые фракции характеризуются высокими значениями плотности, но малым содержанием серы (0,0174 и 0,0085 %). По индивидуальному и групповому углеводородному составу бензиновые фракции исследуемых образцов нефти (образцы № 2 и № 3) отличаются от традиционных значительным содержанием аренов. Бензиновая фракция, выделенная из образца № 2, на треть состоит из аренов; та же, что получена из образца 3, демонстрирует значительное превосходство по содержанию циклоалка-

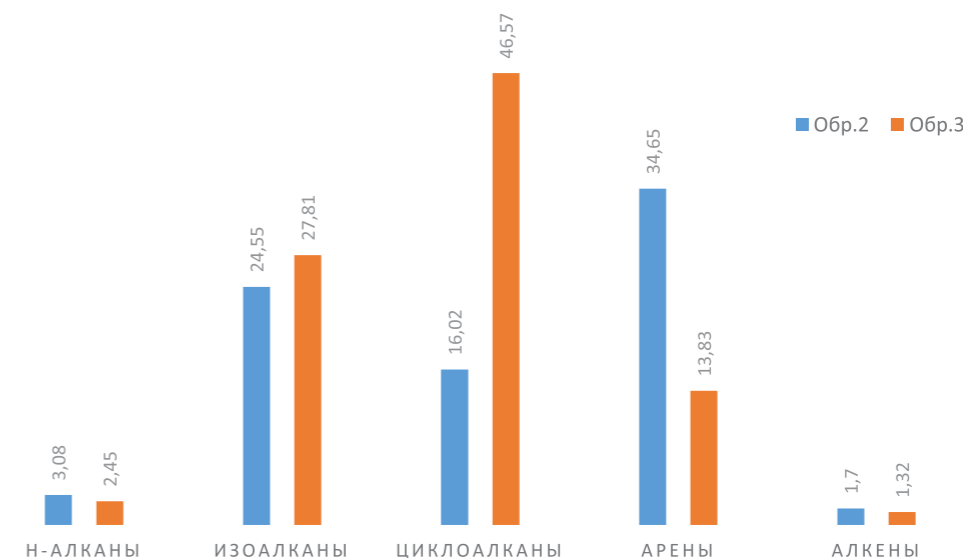


Рис. 3. Данные группового углеводородного состава бензиновых фракций



Таблица 3

## Показатели качества дизельных фракций 200–360 °С

Наименование показателей	Метод испытания	Номер образца			Нормы по ГОСТ 305–2013
		1	2	3	
Выход на нефть, %масс.	ГОСТ 11011	22,3	24,5	31,6	–
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	913,1	889,1	869,1	≤863,4
Содержание серы, %масс.	ГОСТ Р 51947	0,116	0,0926	0,0693	0,2
Содержание меркаптановой серы, ppm	UOP 163	22	17	11	100
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	16,96	12,00	6,833	3,0–6,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ГОСТ 6356	107	106	102	62
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	–60	Ниже –60	Ниже –60	
Содержание групп ароматических углеводородов, %масс.:	IP 391, ГОСТ Р EN 12916				
моноциклических		25,1	21,6	19,1	
бициклических		5,6	6,5	6,9	
трициклических+		0,2	0,5	0,8	
полициклических		5,8	7,0	7,7	
общее содержание ароматических углеводородов		30,9	28,6	26,8	
Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 11362	0,50	0,41	0,11	5

Таблица 4

## Показатели качества вакуумных фракций 360–540 °С

Наименование показателей	Метод испытания	Номер образца		
		1	2	3
Выход на нефть/на мазут, %масс.	ASTM D5236	41,0/53,0	39,9/53,6	35,6/62,4
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>		947,9	929,8	912,7
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	0,371	0,270	0,197
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	ASTM D445	176,6	82,60	50,51
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с		15,59	10,94	8,568
Азот общий, %масс.	МИ	0,15	0,13	0,12
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D93	229	231	233
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	–15	–24	–12
Коксуемость микрометодом, %масс.	ASTM D4530	0,34	0,20	0,11
Содержание асфальтенов, ppm	Total 642	<100	<100	<100

нов и является перспективным сырьем установок каталитического риформинга.

На рис. 3 приведены данные газохроматографического анализа бензиновых фракций, выполненного согласно ГОСТ Р 52714.

Дизельные фракции, выделенные из трех образцов исследуемых нефтей (табл. 3), характеризуются высокими значениями следующих показателей: плотность (913,1, 889,1 и 869,1 кг/м<sup>3</sup> соответственно); вязкость кинематическая (16,96, 12,00 и 6,833 мм<sup>2</sup>/с); температура вспышки в закрытом тигле (107, 106 и 102 °С). При этом все дизельные фракции имеют малое содержание серы (0,116, 0,0926 и 0,0693 %масс.) и низкую температуру застывания (–60 °С и ниже), что указывает на возможность получения компонентов дизельных топлив (в частности, зимних

и арктических) без предварительной депарафинизации.

Содержание вакуумного дистиллята (фр. 360–540 °С) в мазуте (фр. 360+), выделенного из трех образцов нефти, составляет 53,0, 53,6 и 62,4 %масс. соответственно; гудрона в мазуте — 47,0, 46,4 и 37,6 %масс. соответственно. В табл. 4 и 5 приведены характеристики вакуумного дистиллята и мазута.

Вакуумные дистилляты, как и все предыдущие фракции, имеют высокие значения плотности и вязкости, низкие значения содержания общей серы (менее 0,5 %), а также низкую температуру застывания.

Как видно из полученных данных, остаток 360+ характеризуется высокой плотностью, вязкостью и низким содержанием серы и металлов. Образцы

Таблица 5

## Показатели качества мазута — остатка выше 360 °С

Наименование показателей	Метод испытания	Номер образца		
		1	2	3
Выход на нефть, %масс.	ГОСТ 11011	77,4	74,5	57,1
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	974,6	953,8	929,7
Содержание серы, %масс.	ГОСТ Р 51947	0,442	0,360	0,249
Содержание металлов, ppm:	М-049-М/99, свид. об аттестации МВИ № 2420/20-99			
Ni		6,5	3,3	<2
V		4,4	2,2	<2
Коксуемость микрометодом, %масс.	ГОСТ 32392	7,68	6,17	3,37
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	128,1	46,32	22,34
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333	252	244	235
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	+2	–7	–18
Групповой углеводородный состав, %масс.:	МИ АО «СвНИИ НП»			
парафино-нафтеносодержащие		30,1	39,5	49,8
ароматические, в том числе:		57,8	51,1	44,1
легкие		6,3	6,6	6,4
средние		4,6	4,4	5,9
тяжелые		46,9	40,1	31,8
смолы		12,1	9,4	6,1
Зольность, %масс.	ГОСТ 1461	0,139	0,129	0,012

остатков ВВН отличаются высоким содержанием ароматических углеводородов (порядка 60 %). По ряду показателей эти остатки не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к мазуту как нефтяному топливу по ГОСТ 10585 «Топливо нефтяное. Мазут». Хотя сами образцы ВВН довольно близки к нормам ГОСТ 10585–2013 для марок М40 и М100, они не могут применяться как товарный продукт без определенной их подготовки, так как содержат значительное количество ценных светлых фракций, выкипающих до 360 °С. Возможна разработка специализированных локальных ТУ с повышенным содержанием фракций, выкипающих до 360 °С, что даст возможность легитимно использовать нестабилизированную нефть тагульского месторождения (образцы № 1 и 2) для производства котельных топлив. Однако данный вариант не может считаться рациональным технологическим решением в силу таких их ценных свойств, как низкое содержание серы, низкая температура застывания и значимое содержание светлых фракций, превышающее нормы для котельных топлив. По мнению специалистов СвНИИ НП, наиболее целесообразным решением в отношении использования исследуемых высоковязких образцов нефти тагульского месторождения в качестве котельных топлив следует считать организацию их оптимальной стабилизации (например, на блоках подготовки нефти с помощью монтажа узла ректификации) с выделением светлых фрак-

ций, которые могут быть использованы в качестве компонента зимнего и арктического дизельного топлива. Выход таких продуктов может составить от 15–25 %масс. (при стабилизации образцов № 1 и № 2) до 40–45 %масс. (при глубокой стабилизации образца № 3).

**Заключение**

Результаты комплексного исследования ряда образцов нефти Тагульского месторождения и детального изучения целевых фракций использованы для расчетов технико-экономического обоснования рационального и эффективного применения указанных выше ВВН и пополнении справочной базы данных.

**Список литературы**

- Петрухина Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Москва, 2014. 205 с.
- Занозина И. И., Бабинцева М. В., Гарина Н. Ю. [и др.]. Изучение сверхвязкой нефти в качестве альтернативного сырья процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 5. С. 8–12.
- Ахметов А. Ф., Гареева Н. И. Исследование тяжелой нефти Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 2. С. 10–12.

4. Глаголева О. Ф., Пискунов И. В., Белоконов Н. Ю. Особенности подготовки и переработки тяжелого нефтяного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 2. С. 3–7.

Zanozina I. I., Babintseva M. V., Garina N. Yu., Zanozin I. Yu., Kuznetsov V. G., Karpukhin A. K.

(JSC “Middle Volga Oil Refining Research Institute” (JSC “MidVolgaNIINP”), Novokuybyshevsk)

#### Physical-chemical Characteristics of Oil Samples of the Tagulskoye Field

**Keywords:** oil, high-viscosity oil, oil fractions, distillation, rectification, sulfur compounds, paraffins, pour point.

#### Abstract

The article presents the data of a comprehensive study of three samples of high-viscosity borehole oil of the Tagulskoye field. Using the instrumentation and methodological base of JSC “MidVolgaNIINP”, information was obtained on the composition and properties of samples of high-viscosity oil (HVO) after preliminary dehydration and desalination, as well as oil distillate fractions and residues from distillation obtained in laboratory

conditions according to GOST 11011, ASTM D2892/5236. In addition, it is shown that the objects of the study have valuable properties: a low content of total sulfur, a low content of paraffins and a fairly low pour point for heavy oils. The authors have proposed options for further use of the studied objects.

In general, valuable basic information has been obtained for the long-term planning of production and the choice of options for the use or processing of unique raw materials.

#### References

1. Petrushina N. N. Conversion control of high viscosity oil components in their preparation to transporting and processing: Ph.D. dissertation: 05.17.07. Moscow, 2014. 205 p.
2. Zanozina I. I., Babintseva M. V., Garina N. Yu. [et al.]. Research of high viscosity oil as an alternative raw material of refining // Oil Refining and Petrochemistry. 2021. No. 5. Pp. 8–12.
3. Akhmetov A. F., Gareeva N. I. Study of Volga-Ural oil and gas province heavy crude oil // Oil Refining and Petrochemistry. 2020. No. 2. Pp. 10–12.
4. Glagoleva O. F., Piskunov I. V., Belokon N. Yu. The features of heavy crude oil preparation and refining // Oil Refining and Petrochemistry. 2021. No. 2. Pp. 3–7.





**РОСНЕФТЬ**

Акционерное общество  
«Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»

446200, Российская Федерация Самарская область  
г. Новокуйбышевск, ул. Научная, д.1.

Тел. +7(84635)35-9-50

e-mail: [sekr@sni.rosneft.ru](mailto:sekr@sni.rosneft.ru)