

УДК 665.65.087.45

ПОЛУЧЕНИЕ СУДОВЫХ МАЛОВЯЗКИХ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2015 г. Н. К. Кондрашева¹, Д. О. Кондрашев

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», С.-Петербург

¹ОАО «Газпром нефть», С.-Петербург

E-mail: Natalia_kondrasheva@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2014 г.

Рассмотрены основные пути усовершенствования технологии производства судовых маловязких топлив, направленные на более рациональное использование топливно-энергетических ресурсов в условиях острого дефицита нефти, унификацию и сокращение ассортимента топлив, используемых на судах флота и организацию производства современных видов судовых дизельных топлив (ДТ), выпускаемых по передовым технологиям, обеспечивающим повышение их качества и улучшение экологических и низкотемпературных свойств как технологическим путем, так и применением высокоэффективных депрессорных присадок.

Ключевые слова: судовое топливо, маловязкое дизельное топливо, легкий газойль, дистиллят, технология, низкотемпературные свойства топлива, депрессорная присадка, экология.

DOI: 10.7868/S0028242115010074

В связи с углублением переработки нефти и изменением структуры производства товарных нефтепродуктов в составе дизельных и судовых маловязких топлив стали широко использоваться продукты глубокой переработки нефтяного сырья, отличающиеся от продуктов прямой перегонки нефти по своему углеводородному и химическому составу большим содержанием непредельных и ароматических углеводородов, гетероатомных соединений, а также физико-химическим и эксплуатационным, в том числе экологическим, свойствам – более высокой плотностью, вязкостью, коксуемостью, температурой застывания и помутнения, содержанием серы и металлов, меньшим цетановым числом [1–6].

Результаты многочисленных исследований, а также опыт эксплуатации судовых энергетических установок отечественных и ведущих зарубежных фирм, позволили в свое время авторам участвовать в разработке совместно с ВНИИ НП (Москва), ЦНИИ морского флота и ЛИВТ (г. С.-Петербург) научно-обоснованных технико-эксплуатационных требований и технических условий к судовым маловязким топливам [4–10], основные из которых приведены в табл. 1.

Вырабатываемое по разработанным ТУ 38.101567 топливо СМТ необходимо для судов, оснащенных высокооборотными дизельными установками [4–6]. В сравнении с дизельным топливом марки Л-0.2 по ГОСТ 305, предназначенным в основном для высокооборотных дизе-

лей наземной техники, к судовому маловязкому топливу предъявляются менее жесткие требования как по цетановому числу (не менее 40 вместо 45 для дизельного летнего), так и по содержанию серы (не более 1.5, 1.0 и 0.5% вместо 0.2% в дизельном летнем). Кроме того СМТ должно иметь утяжеленный фракционный состав и выкипать в пределах (180–200)–(400–410°С).

Технология производства СМТ разрабатывалась, исходя из существующего набора технологических установок для конкретного нефтеперерабатывающего предприятия с учетом перспектив его дальнейшего развития, экономической эффективности производства, а также потребностей рынка в данном виде продукции. В основу технологии положены результаты всесторонних экспериментальных исследований физико-химических и низкотемпературных свойств различных нефтяных фракций и их компаундов [4–6].

Первостепенной задачей использования СМТ на транспорте является проблема улучшения качества топлив с точки зрения охраны природы [1–5]. К более второстепенным задачам относятся вопросы улучшения качества сгорания топлива и очистки отработанных газов судовых двигателей. Для улучшения экологии одно из новых требований к ДТ – максимально низкая токсичность продуктов его сгорания, определяемая содержанием оксидов серы

Таблица 1. Требования к судовому маловязкому топливу (СМТ) по ТУ 38.101.567

Показатель	Судовое маловязкое топливо (СМТ)
Вязкость условная, °ВУ, не более:	
при 20°С	2.0
при 50°С	—
при 80°С	—
Массовая доля серы, %, не более:	
I вид	0.5
II вид	1.0
III вид	1.5
IV вид	—
V вид	—
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0.025
Зольность, %, не более	0.02
Массовая доля механических примесей, %, не более	0.02
Коксуемость, %, не более	0.2
Температура вспышки, °С не ниже:	
в закрытом тигле	62
в открытом тигле	—
Температура застывания, °С, не выше	10
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не выше	890
Цетановое число, не ниже	40

и сажи. Анализ химического состава дизельных топлив показывает, что в них для удовлетворения этого требования необходимо уменьшить содержание ароматических углеводородов, особенно полициклических, и серы.

Согласно Постановлению Правительства РФ от 27.02.2008 г. № 118 “О требованиях к бензинам автомобильному и авиационному, дизельному и судовому топливам, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту” претерпели изменения требования по следующим показателям судовых топлив: содержанию серы (не более 0.5, 1.0 и 1.5%) и температуре вспышки (не ниже 61°С), поскольку их использование на морском и речном транспорте тесно связано с проблемой экологической защиты окружающей среды прибрежных зон портовых городов, бассейнов рек, морей и океанов и существенно влияет на общую экологию во всех странах мира.

В настоящее время в рамках международных организаций проводится работа по созданию стандартов на судовые топлива, учитывающих природоохранные аспекты. За основу взят международный стандарт ИСО 8217 [7–10], на базе которого ВНИИ НП разработаны технические условия ТУ 38.401-58-302 на “Судовые топлива”. Содержание серы в судовых топливах, входящих в этот стандарт, находится в пределах от 1 до 2% для дистиллятных марок. Однако по мнению многих зарубежных и российских ученых, с природоохранной точки зрения максимальное содержание серы в судовом дистиллятном топливе должно быть не более 0.5–1.0%. Авторами на протяжении ряда лет проводятся работы по разработке и внедрению новых технологий производства экологически чистых судовых маловязких топлив (СМТ-ЭЧ) на базе современных процессов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных фракций. Качество исходных компонентов экологически чистого СМТ, отобранных с действующих промышленных установок одного из российских НПЗ, и полученного на их основе опытного образца СМТ-ЭЧ с массовой долей серы 0.147%, приведено в табл. 2. Анализ полученных результатов показал возможность производства экологи-

Таблица 2. Качество исходных компонентов и опытного образца экологически чистого топлива СМТ-ЭЧ

Наименование	Компоненты			Опытный образец СМТ-ЭЧ
	дизельное топливо “Л” гидрокрекинга	гидроочищенная дизельная фракция с установки гидроочистки	остаток гидрокрекинга	
Вязкость кинематическая при 20°, мм ² /с	14.52	4.72	°ВУ ₅₀ 7.17	7.49
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	124	78	142	89
Температура застывания, °С	+10	-17	+28	-2
Массовая доля серы, %	0.026	0.18	0.03	0.147
Массовая доля меркаптановой серы, %	0.0007	—	—	0.0016
Удельная объемная плотность при 20°С, кг/м ³	827	843	835	877
Зольность, мас. %	0.0014	отс.	отс.	0.0023
Коксуемость, мас. %	0.014	отс.	отс.	0.012

Таблица 3. Характеристика и компонентный состав базовых основ опытных образцов СМТ с улучшенными экологическими свойствами (на основе продуктов гидрокаталитических процессов)

Наименование показателей	Образец 1	Образец 2	Образец 3
	60% дизельного топлива “Л” гидрокрекинга, 40% легкого газойля каталитического крекинга	30% дизельного топлива “Л” гидрокрекинга, 70% гидроочищенного дизельного топлива	10% остатка гидрокрекинга, 40% дизельного топлива “Л” гидрокрекинга, 50% легкого газойля каталитического крекинга
Вязкость условная при 20°С, °ВУ	1.79	1.44	1.71
Соответствующая кинематическая вязкость, мм ² /с	9.34	5.27	8.4
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	103	85	89
Температура застывания, °С	–2	–10	+5
Массовая доля серы, %	0.5576	0.0662	0.6909
Уд. объемная плотность при 20°С, кг/м ³	868	826	873
Зольность, мас. %	0.0018	0.003	0.0037
Коксуемость, мас. %	0.01	0.014	0.031
Фракционный состав:			
– начало кипения	211	224	218
10%	260	270	258
50%	350	356	336
90%	390	389	390
96%	400	–	418
– конец кипения	408	401	418

чески чистого СМТ на отечественных предприятиях с соответствующим набором технологических установок.

В данной работе авторами была изучена возможность создания технологии получения СМТ с улучшенными низкотемпературными свойствами на основе продуктов прямой перегонки после их гидрооблагораживания и процессов глубокой переработки нефти: гидрокрекинга и каталитического крекинга [4–6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены основные физико-химические свойства: прямогонной дизельной фракции с установки АВТ и гидроочистки, тяжелой дизельной фракции “Л” и остатка установки гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора, отобранных с типовых установок легкого газойля каталитического крекинга в кипящем слое катализатора. Основная задача исследований – изучение возможности вовлечения в состав СМТ остатка и тяжелой дизельной фракции с установки гидрокрекинга, т.к. данные нефтепродукты не находят рационального применения на НПЗ. Это связано с тем, что в зимний период на НПЗ вырабатывается ДТ облегченного фракционного состава, с концом кипения 310–320°С для обеспечения тре-

буемых низкотемпературных характеристик (температура помутнения должна быть не выше –25°С, температура застывания – не выше –35°С). В связи с этим высвобождаются дополнительные ресурсы тяжелой дизельной фракции (310–360°С), выводимой с ректификационной и отпарной колонны, которая направляется на рециркуляцию и в остаток гидрокрекинга, а далее в сырье установки.

Подбор компонентного состава СМТ осуществлялся на основе определения основных физико-химических свойств различных топливных смесей, полученных путем прямого компаундирования легкого газойля каталитического крекинга с дизельной фракцией с установки гидрокрекинга, остатком гидрокрекинга и гидроочищенной прямогонной дизельной фракцией в различных массовых соотношениях. На основании проведенных исследований разработаны компонентные составы и получены лабораторные образцы 1–3 СМТ из дистиллятов прямой перегонки нефти после гидроочистки, дизельного топлива “Л” и остатка гидрокрекинга, а также легкого каталитического газойля, отобранных с типовых промышленных установок НПЗ. В качестве опытного образца 2 был взят образец топлива СМТ с улучшенными экологическими свойствами. В табл. 3 представлена характеристика и компонентный состав разработанных базовых основ

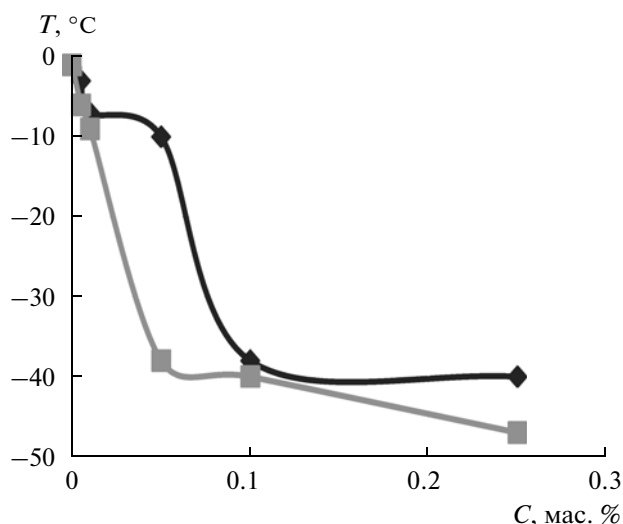


Рис. 1. Зависимость температуры застывания опытного обр. 1 от содержания присадок.

опытных образцов СМТ из продуктов гидрокаталитических процессов. Полученные опытные обр. 1 и 3 по температуре застывания не удовлетворяют требованиям действующих технических условий на зимнюю марку СМТ.

Поскольку разработанные нами опытные образцы топлива 1–3 по температуре застывания не соответствовали требованиям на СМТ, далее для улучшения их низкотемпературных свойств были проведены исследования по подбору отечественных и зарубежных депрессорных присадок типа Dodiflow 4300 и Dodiflow 4598 (с диспергатором). Критерий оценки эффективности действия присадок — максимальная величина снижения температуры застывания от исходной до конечной и

минимальное количество присадки необходимое для достижения максимальной депрессии.

В соответствии с требованиями ТУ 38.101.567 нами были получены опытные образцы судового маловязкого топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами с современными депрессорными присадками. Для этого к базовым основам опытных образцов СМТ (обр. 1–3) и другим были добавлены различные количества депрессорных присадок отечественного [17–19] и зарубежного производства (типа Dodiflow 4300 и Dodiflow 4598), снижающих температуру их застывания. Изменение температуры застывания опытных образцов СМТ 1–3 в зависимости от добавления этих депрессорных присадок представлено на рис. 1–3.

Для сравнения эффективности действия отечественных депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом типа ВЭС-408 для мазутов и Депрен “Д” (товарное название Дебран) для ДТ на рис. 4 приведены кривые изменения температуры застывания и предельной температуры фильтруемости (ПТФ) традиционного судового маловязкого топлива, в состав которого входят прямогонная дизельная фракция, легкие газойли каталитического крекинга и коксования с исходной температурой застывания -26°C и ПТФ — с -15°C . Выбор присадки ВЭС-408 обусловлен утяжеленным фракционным составом топлива СМТ и вовлечением в состав обр. 3 остатка установки гидрокрекинга, являющегося компонентом котельного топлива.

Установлено, что эффективность действия депрессорных присадок при добавлении к опытным обр. 1, 2 и 3 в каждом конкретном случае не одинакова, что связано с фракционным и углеводородным составом базового топлива. Так, при исследовании приемистости обр. 1 и 2 к присадкам Dodiflow 4300 и Dodiflow 4598 (с диспергатором)

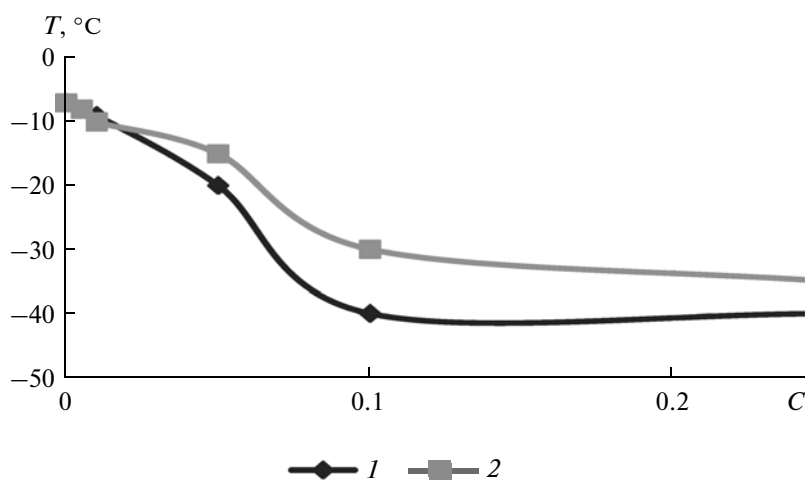


Рис. 2. Зависимость температуры застывания опытного образца 2 от содержания присадок: 1 — Dodiflow 4300; 2 — Dodiflow 4598 (с диспергатором).

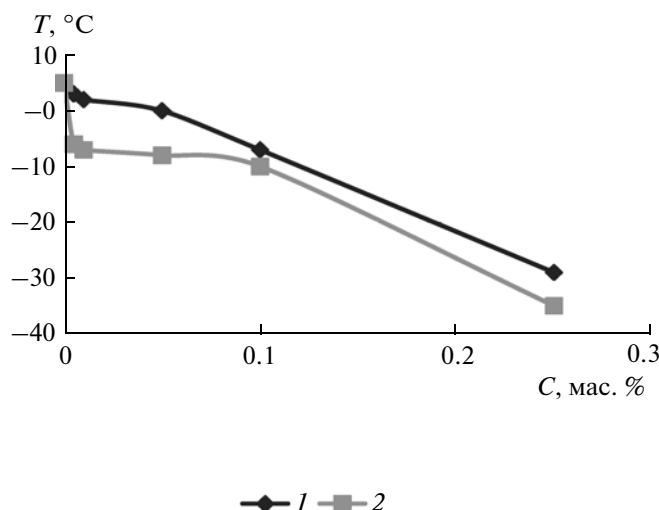


Рис. 3. Зависимость температуры застывания опытного образца 3 от содержания присадок: 1 – Dodiflow 4300; 2 – Dodiflow 4598 (с диспергатором).

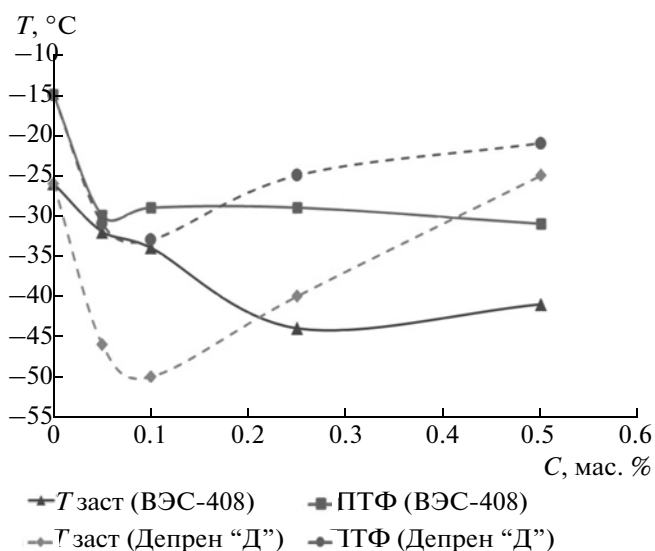


Рис. 4. Зависимость температуры застывания и ПТФ опытного образца традиционного СМТ от содержания отечественных присадок: ВЭС-408; Депрен "Д".

установлена лучшая восприимчивость, чем к обр. 3. Это объясняется тем, что обр. 3 содержит до 10% высокопарафинистого остатка гидрокрекинга и для эффективного снижения температуры застывания (до минус 25–35°C) требуется в два раза большее содержание депрессорной присадки, т.е. 0.25% по массе против 0.1% для обр. 1 и 2. При введении 0.1 мас. % присадок Dodiflow 4300 и Dodiflow 4598 (с диспергатором) удается достичь требуемой температуры застывания от –30°C до –40°C для обр. 1 и 2. Так, при введении в состав обр. 1 приса-

док Dodiflow 4300 и Dodiflow 4598 (с диспергатором) в массовом количестве 0,1% температура застывания понизилась до –38°C и –40°C соответственно; при этом максимальная депрессия соответственно составила $\Delta T = 39^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 46^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Температура застывания обр. 2 при добавлении такого же количества присадок Dodiflow снизилась до –40°C и –30°C соответственно, максимальная депрессия при этом составила $\Delta T = 33^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 29^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Максимальная депрессия для обр. 3 достигнута при введении присадок в массовом количестве 0.25% и составляет $\Delta T = 33^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ соответственно (рис. 3).

Максимальная депрессия температуры застывания СМТ при концентрации присадки ВЭС-408, равной 0.25%, составила 18°C, причем с вводом в топливо 0.05–0.1 и 0.25% присадки ВЭС-408 температура его застывания снизилась с –26°C до –32...–34°C и –44°C соответственно (рис. 4).

Следовательно, температура застывания топлива эффективно снижается при довольно малой концентрации присадки ВЭС-408. Увеличение концентрации присадки до 0,5% приводит к повышению температуры его застывания до –41°C. Предельная температура фильтруемости СМТ при введении 0.05% присадки ВЭС-408 снижается в 2 раза (с –15 до –29°C), однако лежит в области более высоких температур, чем температура застывания. Увеличение концентрации присадки до 0.25–0.5% неэффективно, т.к. ПТФ топлива практически не изменяется. Таким образом, максимальная депрессия ПТФ (16°C) соответствует минимальной концентрации (0.05%) присадки ВЭС-408. В этом случае низкотемпературные свойства СМТ, вырабатываемого по серийным ТУ 38.101567, значительно улучшаются.

Экспериментальными исследованиями установлена более высокая эффективность присадки Депрен "Д", обусловленная, очевидно, почти в 2 раза более высокой концентрацией молекул сополимера этилена с винилацетатом и большей близостью структур молекул присадки и парафиновых углеводородов, по сравнению с присадкой ВЭС-408. Максимальная депрессия температуры застывания и ПТФ СМТ соответственно равна 24 и 18°C. Добавление минимального количества присадки Депрен "Д" (0,05–0,1%) приводит к максимальному снижению температуры застывания (от –26 до –46...–50°C) и ПТФ (от –15 до –31–33°C) топлива. При концентрации присадки Депрен "Д" выше оптимальной температура застывания и ПТФ топлива возрастают в результате усиления процесса структурообразования молекул сополимера. При этом оптимальная концентрация в СМТ присадки Депрен "Д" в 2.5 раза меньше, чем присадки ВЭС-408 и соответственно составляет 0.1 и 0.25%. Следовательно, присадка

Депрен “Д” позволяет не только улучшить низкотемпературные свойства СМТ, но и получить судовое маловязкое топливо с температурой застывания -45°C , пригодное для применения в быстроходных дизелях, эксплуатируемых в северных морских и речных пароходствах, взамен товарных дизельных топлив зимней и арктической марок.

Из проведенного анализа следует, что использование зарубежных и отечественных депрессорных присадок в качестве добавок к опытным образцам СМТ на базе продуктов современных термодеструктивных и гидрокаталитических процессов перспективно с точки зрения улучшения их низкотемпературных свойств и применения в зонах холодным и арктическим климатом.

На основании результатов исследований были выбраны оптимальные компонентные составы и получены опытные образцы судового маловязкого топлива с содержанием серы до 1.5% из дистиллятов прямой перегонки нефти и термодеструктивных процессов (замедленного коксования и каталитического крекинга), а также опытные образцы судового маловязкого топлива с улучшенными экологическими свойствами (с содержанием серы до 1.0 и 0.5%) на базе продуктов современных гидрокаталитических процессов (дизельного топлива летнего и остатка гидрокрекинга, гидроочищенной дизельной фракции, легкого газойля каталитического крекинга), отобранных с промышленных установок одного из российских НПЗ.

На втором этапе исследований оценивалась эффективность депрессорной и депрессорно-диспергирующей присадок отечественных и зарубежных производителей в разрабатываемых образцах судовых маловязких топлив. При добавлении высокоэффективных зарубежных депрессорных присадок в количестве 0.05–0.1% (с диспергатором парафинов) и 0.1–0.25% (без диспергатора) для снижения температуры застывания были получены марки зимнего и арктического судового маловязкого топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами (с температурой застывания не выше $-35\text{...}-40^{\circ}\text{C}$ и не выше -45°C соответственно). Аналогичные результаты были получены и при использовании отечественной присадки Депрен “Д”, которая по эффективности не уступает зарубежным аналогам.

В заключении хотелось бы отметить, что организация промышленного производства судового маловязкого топлива с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами на нефтеперерабатывающих предприятиях отрасли, в состав которых входят современные гидрокаталитические процессы глубокой переработки нефти, позволит увеличить глубину переработки нефти, расширить ассортимент выпускаемой товарной продукции, повысить ее качество и конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках, а также решить экологические проблемы

по защите окружающей среды в бассейнах рек, морей и океанов и прибрежных портовых городов и районов от вредных воздействий. Кроме того, применение высокоэффективных отечественных и зарубежных депрессорных присадок позволит получить марки зимнего и арктического судового маловязкого топлива на базе продуктов современных термодеструктивных и гидрокаталитических процессов с улучшенными низкотемпературными свойствами, которые значительно расширят сферу их применения в регионах с холодным и арктическим климатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митусова Т.Н., Данилов А.М. // Мир нефтепродуктов. 2003. № 3. С. 44.
2. Данилов А.М., Митусова Т.Н. // Мир нефтепродуктов. 2004. № 1. С. 46.
3. Митусова Т.Н. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 9. С. 6.
4. Кондрашева Н.К., Рогачева О.И., Калимуллин М.М., Сухоруков А.М., Ханило В.И., Кондрашев Д.О. Способ получения судового маловязкого топлива. Патент на изобретение RUS 2149888 от 07.04.1999.
5. Кондрашева Н.К., Семенов В.М., Кондрашев Д.О., Безруков А.В. Способ получения экологически чистого судового маловязкого топлива. Патент на изобретение RUS 2213125 от 28.08.2002.
6. Кондрашев Д.О., Кондрашева Н.К. // Материалы Международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка – 2012”. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2012. С. 103.
7. Митусова Т.Н., Непомнящая Е.В. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 7–8. С. 67.
8. Митусова Т.Н., Непомнящая Е.В. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 9–10. С. 58.
9. Митусова Т.Н. // Мир нефтепродуктов. 2008. № 2. С. 17.
10. Митусова Т.Н., Пугач И.А., Аверина Н.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 4. С. 19.
11. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М., Осипов Л.Н., Бычкова Д.М., Лощенкова И.Н., Гуляева Л.А. // Мир нефтепродуктов. 2000. № 2. С. 9.
12. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Шмелькова О.И. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 3. С. 15.
13. Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 6. С. 12.
14. Рассадин В.Г., Дуров О.В., Васильев Г.Г., Гаврилов Н.Г., Шлыгин О.Ю., Лихтерева Н.М. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 1. С. 3.
15. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ефремов А.В., Басыров М.И., Трофимов О.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 13.
16. Смирнов В.К., Теляшев Э.Г., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ларионов С.Л., Рахманова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 6. С. 6.
17. Кондрашева Н.К. // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 6. С. 39.
18. Кондрашева Н.К. // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 1. С. 27.
19. Кондрашева Н.К. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 384 // Petrol. Chemistry. 2014. V. 53. № 5. P. 341.