УДК 665.7.038.64

РАЗРАБОТКА СУДОВЫХ МАЛОВЯЗКИХ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

–––––––

DEVELOPMENT OF LOW VISCOSITY MARINE FUELS WITH LOW-TEMPERATURE PROPERTIES UPDATES

Коноплин Ростислав Робертович
магистр,
Санкт-Петербургский горный университет
rostislav.konoplin1@gmail.com

Смышляева Ксения Игоревна
бакалавр,
Санкт-Петербургский горный университет
ksmyshlyaeva@gmail.com

Кондрашева Наталья Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Санкт-Петербургский горный университет
natalia_kondrasheva@mail.ru

Аннотация. В данной статье рассмотрено влияние депрессорно-диспергирующих присадок различных марок на низкотемпературные свойства компонентов судовых маловязких топлив, а также представлен их компонентный состав.

Ключевые слова: судовые маловязкие топлива, депрессорно-диспергирующие присадки, гидрогенизационные процессы, термодеструктивные процессы.

Konoplin Rostislav Robertovich
Undergraduate,
St. Petersburg mining university
rostislav.konoplin1@gmail.com

Smyshlyaeva Ksenia Igorevna
Student,
St. Petersburg mining university
ksmyshlyaeva@gmail.com

Kondrasheva Natalya Konstantinovna
Doctor of technical science, Professor,
St. Petersburg mining university
natalia_kondrasheva@mail.ru

Annotation. Thearticle describes the effect of depressor-dispersant additives different marks on pour-point properties of low viscosity marine fuels components and compositional analysis of them.

Keywords: low viscosity marine fuels, depressor-dispersant additives, hydrogenation processes, thermal decomposition processes.

Одновременно с углублением переработки нефти ужесточаются экологические требования к дистиллятным и остаточным видам топлив, которые применяются в судовых дизелях. Актуальным является вопрос улучшения эксплуатационных свойств судовых топлив и расширения области их применения.

Потребление судовых топлив ежегодно растет: мировое потребление составляет около 240 млн т в год. По предварительному прогнозу роста рынка бункерного топлива, к 2020 году этот показатель будет составлять 382–405 млн т в год. Это связано, в первую очередь, с началом обширных исследований на арктическом шельфе, где температуры могут опускаться ниже –50 ºС. Отсюда возникает вопрос о не застывании этих топлив в баках, резервуарах и топливной системе судов.

Судовое маловязкое топливо имеет дистиллятное происхождение и применяется для судов морского, речного и рыбопромыслового флота, т.е. в акваториях рек, морей и крупных портов. Из-за этого к нему предъявляются более жесткие требования по качеству.

Бункерные (судовые) топлива подразделяются на легкие (маловязкие), которые получают из дистиллятов, и тяжелые (высоковязкие), получаемые из смесей остатков с дистиллятами. Легкие судовые топлива нашли свое применение при использовании на быстроходных судах, а тяжелые наоборот – в тихоходных.

Для улучшения эксплуатационных свойств в судовом топливе, полученном на базе дистиллятных или остаточных фракций процессов прямой перегонки, термодеструкции, гидрогенизации и крекирования, применяют присадки различного функционального назначения. Среди множества альтернатив получения судовых топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами наиболее экономически-, технологически- и ресурсосберегающе- выгодным является применение депрессорных присадок.

Виды и качества судовых маловязких топлив

В настоящее время существуют различные виды дистиллятных топлив, они же судовые маловязкие топлива, легкие бункерные. Они производятся из среднедистиллятных фракций, образующихся при первичной перегонке нефти, а также продуктов процессов крекинга, коксования и гидроочистки. К таким видам топлива относятся судовые маловязкие топлива, которые, в частности, производятся по ТУ 38.101567-2005 «Топливо маловязкое судовое».

Данный вид топлива был разработан в качестве альтернативы дизельному топливу, ранее применявшемуся в судовых дизельных установках. В отличие от дизельного в состав данного вида топлива кроме средних дистиллятов первичной перегонки нефти, входят дистилляты вторичных крекинг-процессов (термических, каталитических). В его состав могут входить прямогонные дистилляты атмосферной и вакуумной перегонки, а также легкие газойли термодеструктивных процессов коксования и крекинга.

Предъявляемые требования по качеству к судовым маловязким топливам по ТУ 38.101567-2005 представлены в таблице 1 [4]:

Таблица 1 – Показатели качества судовых маловязких топлив

Показатель	Судовое маловязкое топливо (СМТ)
Вязкость условная при 20 ºС, не более:	2,0
Массовая доля серы, % масс., не более: I вид | II вид | III вид	0,5 | 1,0; | 1,5
Массовая доля меркаптановой серы, % масс., не более	0,025
Зольность, % масс., не более	0,02
Массовая доля механических примесей, % масс., не более	0,02
Коксуемость, % масс., не более	0,2
Температура вспышки в закрытом тигле, ºС, не ниже:	62
Температура застывания, ºС, не выше	–10
Плотность при 20 ºС, кг/м^3, не выше	890
Цетановое число, не ниже	40

Депрессорные и депрессорно-диспергирующие присадки к топливам

Назначение традиционных депрессорных присадок – снижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив. В основном депрессоры вводятся в ДТ непосредственно на НПЗ, но также могут быть использованы и конечным потребителем для улучшения низкотемпературных свойств топлив [9]. Работы по созданию эффективных депрессоров к ДТ ведутся более 40 лет, в то время как производство эффективных депрессоров к маслам налажено более 80 лет назад [8]. Столь позднее обращение исследователей к данной проблеме объясняется тем, что депрессоры, существенно снижая температуру застывания, практически не влияют на температуру помутнения, поскольку долгое время именно этот показатель считался главным для оценки пригодности топлив в зимний период [2, 3, 9]. То есть депрессорные присадки препятствуют не образованию зародышей кристаллов н-алканов, а только их росту. После того как было установлено, что основным в решении вопроса использования топлив при отрицательных температурах является показатель предельной температуры фильтруемости, исследования в области разработки депрессоров к топливам и за рубежом, и в России стали интенсивно развиваться [3, 9].

Механизм действия присадок

Механизм действия присадок на различные виды топлива на сегодняшний момент изучен не до конца. Сложность установления точного механизма действия присадок заключается в том, что они представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы. На сегодняшний момент имеют место основные три теории, которые объясняют механизм застывания нефтепродуктов [2]:

- мицеллярная теория – принимает нефтепродукт как сильно ассоциированную жидкость. С уменьшением температуры среды начинают образовываться мицеллы, которые влияют на застывание системы;
- сольватационная теория, рассматривающая сольватные оболочки, которые образуются при понижении температуры вокруг твердых парафинов углеводородов, а как следствие – причины застывания системы в целом;
- кристаллизационная теория – получила наибольшее распространение и экспериментально подтверждена. В ней застывание объясняется наличием кристаллической фазы, которая при определенной дисперсности вызывает образование пространственной сетки.

Существуют различные мнения о механизме действия депрессорных присадок на парафиновые углеводороды в нефтепродуктах. Наибольшее распространение получили поверхностно-адсорбционная и сокристаллизационная теории [1, 2].

Согласно первой теории, молекулы депрессора адсорбируются на поверхности кристаллов высокоплавких парафиновых углеводородов (рис. 1). Это приводит к тому, что форма кристаллов изменяется на звездообразную, а это, в свою очередь, препятствует образованию пространственной решетки.

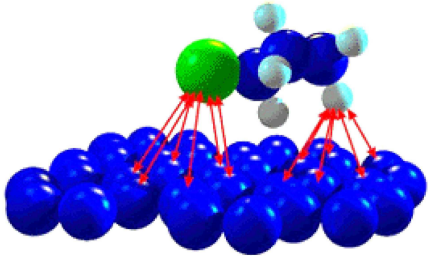

Рисунок 1 – Поверхностно-адсорбционная теория действия присадок [7]

Согласно второй теории, при понижении температуры застывания среды парафиновые углеводороды и молекулы депрессора кристаллизуются совместно посредством алкильных цепей. Из-за этого полярные группы депрессора остаются на поверхности и затрудняют присоединение следующих молекул парафинов, что ограничивает скорость роста кристаллов (рис. 2).

Рисунок 2 – Ограничение роста кристаллов парафинов с депрессорной присадкой [7]

Депрессорные присадки в области концентраций, используемых в промышленности, не влияют на температуру помутнения топлив, однако способны повышать растворимость высокоплавких парафиновых углеводородов в топливе. Депрессоры способны влиять на температуру застывания и предельную температуру фильтруемости топлив, замедляют рост кристаллов парафинов и не препятствуют их образованию.

Приемистость различных топлив к депрессорным присадкам, иначе говоря, эффективность действия этих присадок, определяется главным образом химическим составом и строением молекул самой присадки, а также компонентным и углеводородным составом исходного топлива. При подборе присадки к депрессируемым топливам особое внимание следует уделить содержанию в них твердых парафинов и их температуру плавления.

Физико-химические свойства базовых компонентов судовых топлив

К среднедистиллятным и остаточным фракциям, которые в дальнейшем используются как компоненты судовых маловязких и высоковязких топлив, предъявляются высокие требования по качеству.

С 01.01.2015 г. Международной Морской Организацией (IMO) была установлена новая, минимально допустима концентрация серы во всех бункерных топливах, которая составила 3,5 % масс.

В зонах SECA акватории портов крупных городов (зонах, в которых установлены ограничения по выбросам оксидов серы) запрещено использовать бункерное топливо с содержанием серы больше 0,1 % масс.

В таблице 2 представлены основные физико-химические свойства компонентов судовых маловязких топлив, которые использовались в ходе выполнения данной работы.

Таблица 2 – Физико-химические свойства компонентов судовых маловязких топлив

Наименование	Компоненты		
	ЛГЗК	Г/о ПДФ	ДТГК (Л)
Вязкость кинематическая при 40 ºС, мм^2/с	2,61	2,79	2,52
Температура вспышки в закрытом тигле, ºС	66	80	82
Температура застывания, ºС	–23	–17	–12
Массовая доля серы, % масс.	0,7290	0,0007	0,0005
Плотность при 20 ºС, кг/м^3	848	855	827
Зольность, % масс.	0,0195	отсутствие	отсутствие
Коксуемость, % масс.	0,014	отсутствие	отсутствие

Для гидроочищенной дизельной фракции, для легкого газойля замедленного коксования и был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ. Это проводится с целью изучения приемистости отдельных компонентов и классов соединений, из которых состоит фракция. В дальнейшем возможно будет смоделировать действия присадок в зависимости от состава фракции без проведения длительных и материалоемких опытов или проверять сходимость этих опытов. В таблице 3 представлены расшифрованные результаты хромато-масс-спектометрического анализа для фракции Г/о ПДФ и ЛГЗК.

Таблица 3 – Компонентный состав фракции Г/О ПДФ, ЛГЗК

Класс углеводородов	Содержание углеводородов в исследуемых среднедистиллятных фракциях, % масс.	
	Г/о ПДФ	ЛГЗК
Ароматические, в т.ч. производные	37,47	37,19
– бензола	4,64	7,77
– индана	2,44	4,88
– нафталина	16,19	16,14
– тетралина	8,87	1,00
– флуорена и дифенила	3,88	0,44
– фенантрена и антрацена	1,45	6,96
Парафиновые, в т.ч.	47,48	44,29
– нормального строения	26,52	29,24
– изомерного строения	20,96	15,05
Олефиновые	следы	2,20
Нафтеновые	2,63	2,09
Гетеросоединения	следы	0,44
Неидентифицированные	12,42	13,79

Методика приготовления и введения раствора депрессорно-диспергирующей присадки в топлива

Присадка в неразбавленном состоянии представляет собой очень вязкий сополимер. Чтобы ввести ее в топливо, необходимо растворить ее в ароматической фракции, либо в индивидуальных ароматических углеводородах (толуол, ксилол).

В нашей методике для введения присадки в топливо (исследуемый нефтепродукт) готовили раствор, состоящий на 10 % из присадки и на 90 % масс. из дизельного топлива. Смесь в заданном количестве вводилась в топливо с помощью малодозированного шприца.

Рисунок 3 – Методика разбавления присадки

Приемистость компонентов судового маловязкого топлива к депрессорно-диспергирующим присадкам

В таблице 4 представлено влияние депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5934 на низкотемпературные свойства компонентов судовых маловязких топлив. Данная присадка понизила температуру застывания каждого образца. Минимальная температура застывания для легкого газойля замедленного коксования, гидроочищенной прямогонной дизельной фракции и дизельного топлива гидрокрекинга (летней марки) достигается при концентрации 0,5 % масс. В таблице 4 представлены результаты эксперимента для присадки Dodiflow 5934.

Таблица 4 – Влияние депрессорной присадки Dodiflow 5934 на низкотемпературные свойства образцов судовых маловязких топлив

Название фракции	Концентрация присадки Dodiflow 5934, % масс.							Максимальная депрессия, ºС
	0	0,01	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	
ЛГЗК	–23	–25	–33	–33	–37	–40	–36	17
Г/о ПДФ	–17	–22	–32	–32	–34	–37	–34	20
ДТЛ ГК	–11	–15	–25	–29	–36	–36	–33	25

На рисунке 4 представлен график зависимости температуры застывания компонентов судовых маловязких топлив от концентрации депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5934.

С помощью графика можно определить минимально необходимую концентрацию, при которой достигается наименьшая температура застывания образцов.

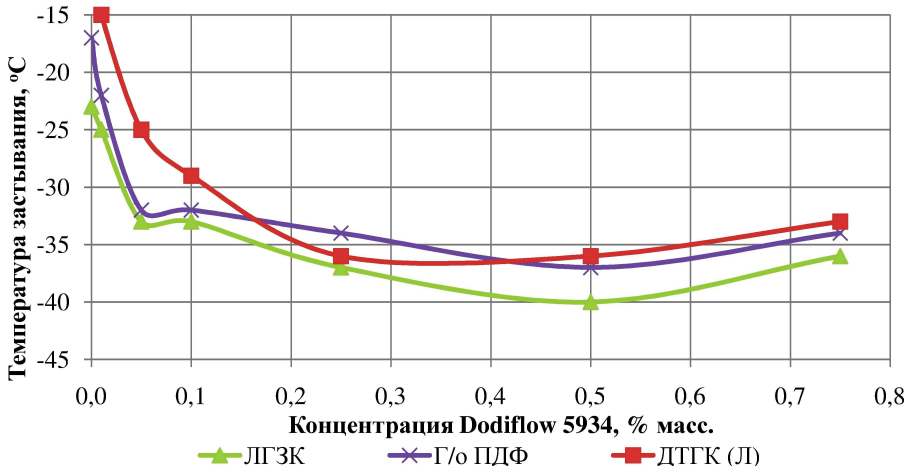

Рисунок 4 – Графики зависимости температуры застывания образцов топлив от концентрации добавляемых присадок

В таблице 8 представлено влияние депрессорно-диспергирующей присадки ДПН-172 на легкий газойль замедленного коксования и гидроочищенную дизельную фракцию.

Таблица 8 – Влияние депрессорной присадки ДПН-172 на низкотемпературные свойства образцов судовых маловязких топлив

Название фракции	Концентрация присадки ДПН-172, % масс.					Максимальная депрессия, °С
	0	0,01		0	0,01	
Г/о ПДФ	–17	–29	Г/о ПДФ	–17	–29	Г/О ПДФ
ЛГЗК	–23	–27	ЛГЗК	–23	–27	ЛГЗК

На рисунке 5 графически изображено изменение температуры застывания компонентов в зависимости от концентрации присадки ДПН-172.

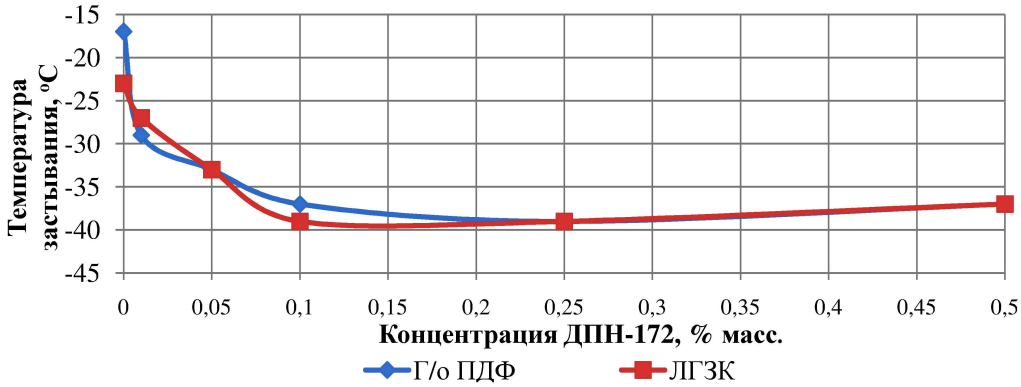

Рисунок 5 – График зависимости температуры застывания Г/о ПДФ и ЛГЗК от концентрации депрессорно-диспергирующей присадки ДПН-172

Вывод по экспериментальной части

По результатам экспериментальной части можно сделать следующие выводы:

1. При использовании присадки Dodiflow 5934 установлено, что:

- присадка лучше действует на дизельное топливо ГК (летнее), чем на легкий газойль замедленного коксования и гидроочищенную дизельную фракцию;
- максимальная депрессия для присадки в ЛГКЗ составила 17 °С при концентрации присадки 0,5 % масс., температура застывания снизилась с –23 до –40 °С;
- максимальная депрессия для гидроочищенной прямогонной дизельной фракции составила 20 °С при концентрации присадки 0,5 % масс., температура застывания снизилась с –17 до –37 °С;

● максимальная депрессия для дизельного топлива гидрокрекинга (летнее) составила 25 градусов при концентрации присадки 0,25 и 0,5 % масс. Температура застывания снизилась с –11 до –36 ºС;

● присадка рекомендована к использованию в качестве депрессора в судовых маловязких топливах.

2. При использовании депрессорно-диспергирующей ДПН-172 установлено, что:

● максимальная депрессия для Г/о ПДФ составила 22 ºС, минимальная температура застывания достигнута при концентрации присадки 0,25 % масс. Температура застывания снизилась с –17 ºС до –37 ºС;

● максимальная депрессия для ЛГЗК составила 20 ºС, минимальная температура застывания достигнута при концентрации присадки 0,10 % масс. Температура застывания снизилась с –23 ºС до –39 ºС.

Присадка отечественного производства ДПН-172 оказалась эффективнее присадки швейцарской фирмы «Clariant» Dodiflow 5934. Это позволяет заменить присадки импортного производителя отечественными, более эффективными аналогами.

На основании данных научно-технического раздела можно рекомендовать данные присадки в качестве депрессора к судовым маловязким топливам.

Литература:

1. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М. : Химия, 1994. – 256 с.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей : справ. изд. – М. : Химия, 2000. – 232 с.
3. Данилов М.А. Краткая история присадок к топливам. – М. : «Спутник +», 2013. – 22 с.
4. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М. : КолосС, 2008. – 232 с.
5. Митусова Т.Н. Разработка и внедрение дизельных, печных, судовых и котельных топлив с депрессорными присадками. – М. : ВНИИ НП, 1992. – 343 с.
6. Митусова Т.Н. Снижение температуры помутнения дизельного топлива за счет специальной присадки / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, Е.В. Полина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2005. – № 2. – С. 18.
7. Митусова Т.Н. Судовые топлива // Мир нефтепродуктов. – ВНИИ НП, 2009. – № 8.
8. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М. : Химия, 2010. – 140 с.
9. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова, А.Е. Драбкин, С.Г. Неручев, В.А. Проскуряков, Д.А. Розенталь и др. – СПб. : Химия, 1995. – 448 с.
10. Denis J. Modification of wax crystallization in petroleum products / J. Denis, J-P. Durand // Revue de I’ Institut Francais du Petrole. – 1991. – No 5. – V. 46 – P. 637.

References:

1. Bashkatova S.T. Additive compounds to diesel fuels. – M. : Chemistry, 1994. – 256 p.
2. Danilov A.M. Application of additive compounds in fuels for cars : reference media – M. : Chemistry, 2000. – 232 p.
3. Danilov M.A. Short history of additive compounds to fuels. – M. : «Sputnik +», 2013. – 22 p.
4. Kapustin V.M. Oil and alternative fuels with additive compounds and additives. – M. : ColosS, 2008. – 232 p.
5. Mitusova T.N. Development and deployment of diesel, oven, ship and boiler fuels with depressor additive compounds. – M. : All-Russian Scientific Research Institute for Petroleum Processing, 1992. – 343 p.
6. Mitusova T.N. Drop of temperature of turbidity of diesel fuel at the expense of a special additive compound / T.N. Mitusova, M.V. Kalinin, E.V. Polina // Oil processing and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices. – 2005. – No. 2. – P. 18.
7. Mitusova T.N. Ship fuels // World of oil products. – All-Russian Scientific Research Institute for Petroleum Processing, 2009. – No. 8.
8. Terteryan R.A. Depressor additive compounds to oil, to fuels and oils. – M. : Chemistry, 2010. – 140 p.
9. Chemistry of oil and gas / A.I. Bogomolov, A.A. Gayle, V.V. Gromova, A.E. Drabkin, S.G. Neruchev, V.A. Proskuryakov, D.A. Rosenthal, etc. – SPb. : Chemistry, 1995. – 448 p.
10. Denis J. Modification of wax crystallization in petroleum products / J. Denis, J-P. Durand // Revue de I’ Institut Francais du Petrole. – 1991. – No 5. – V. 46 – P. 637.