

Экологические аспекты хранения и транспортировки дизельных топлив

В.Х. Нуруллаев¹,Х.Г. Исмайилова², Л.М. Шихиева²¹SOCAR,²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

e-mail: asi_zum@mail.ru

Ключевые слова: фракционный состав, дизельное топливо, содержание парафинов, физико-химические свойства, кинематическая вязкость, гидроочистка, экологическая безопасность.

DOI:10.37474/0365-8554/2021-1-49-54

Tərkibindən asılı olaraq dizel yanacaqlarının saxlanması və naçlinin ekoloji aspektləri

V.X. Nurullayev¹, H.Q. İsmayılova², L.M. Şixiyeva²¹SOCAR,²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

Açar sözlər: dizel yanacağı, fraksiya tərkibi, parafinların miqdər, fiziki-kimyavi xassalar, kinematik özlülük, hidrotəmizləmə, ekoloji təhlükəsizlik.

Dizel yanacaqlarının keyfiyyat göstəricilərinə qoyulan müasir və perspektiv tələblər göstərilməkən kimyavi və fraksiya tərkibinin onların keyfiyyətinə təsiri qeyd olunmuşdur. Azərbaycan neftinin qarışığınə əsasında hidrotəmizləmə yolu ilə perspektivdə ekoloji cəhətdən tamiz dizel yanacağının alınmasının müraciətləri göstərilmişdir.

Maqaladə hamçin göstərilmişdir ki, TC – 1 yanacağına A – 76 benziniñ 5%-dək (kütlə payı) alava etdiydi onun keyfiyyət göstəriciləri, demək olar ki, dayımrı. İki neft məhsulunun qarışığından alınan məhsulun ardıcıl naqlı zamanı bir ayinci kimi istifadə olunmasının perspektivliyi da vurğulanmışdır.

Ecological aspects of storage and transportation of diesel fuels

V.X. Nurullayev¹, Kh.G. Ismayilova², L.M. Shikhiyeva²¹SOCAR,²Azərbaycan State University of Oil and Industry

Keywords: fractional composition, diesel fuel, paraffin content, physical-chemical properties, kinematic viscosity, hydro-treatment, environmental safety.

The paper presents up-to-date and perspective requirements for the quality of diesel fuels. The effect of chemical, as well as fractional composition on the quality of diesel fuels is marked. The capability of obtaining prospective ecologically friendly diesel fuel based on the mixture of Azerbaijani oils via hydro-treatment in the presence of the catalyst of aluminicelminobidene is noted. Ecologically friendly diesel fuels with ASTMD 4294 by sulfur - 0.039 % mass, ASTMD 3227 by sour sulfur - 0.006 % mass, ASTMD 5708 by metals: V > 2 mg/kg, Ni > 1 mg/kg, Fe > 3 mg/kg, Na > 8 mg/kg, as well as with the freezing temperature of ASTMD 97 – 50 °C have been obtained. Such kinds of diesel fuel meet EN standards and provide environmental safety in storage and transportation to the European countries.

The prospect of obtaining and using buffer plug (mixture of petroleum products) during consistent pumping of various sorts of oil products without ecologic-economic risks of jet fuels is shown as well.

Наряду с бесспорными преимуществами у дизельных топлив длительное время были и существенные недостатки. В первую очередь это большие выбросы сажи и оксидов серы. Сернистые соединения, сгорая образуют сернистый газ, который взаимодействуя с водой образует сернистую кислоту – основной источник кислотных дождей. В последние годы развитие мировой и отечественной нефтепереработки было основано на соблюдении требований к экологичности нефтепродуктов и технологиям их производства. Поэтому требования к содержанию серы в дизельном топливе постоянно ужесточались и снизились с 2000 ppm в современных топливах экологического класса до 5 ppm. Все это стало возможно только благодаря внедрению на нефтеперерабатывающих предприятиях высокотехнологичных процессов гидроочистки и гидрокрекинга.

В процессе гидроочистки под воздействием водорода, высокой температуры (350–420 °C) и давления (до 2 МПа) на специальных никель-молибденовых катализаторах происходит удаление не только серосодержащих соединений, но и полинициклических ароматических углеводородов, которые снижают цетановое число выпускаемого топлива. Однако борьба за экологию и миллиардные вложения в строительство установок привели к неожиданным последствиям. В странах Европы, где впервые стали выпускаться топлива с ультрагрязным содержанием серы, водители начали массово жаловаться на отказ топливных насосов высокого давления. Оказалось, что сернистые соединения, содержащиеся в топливе, служили природной смазкой для трущихся деталей и в их

отсутствие дорогостоящий механизм быстро приходил в негодность.

Одним из наиболее важных свойств дизельных топлив, обеспечивающих нормальную работу двигателя и топливоподающей системы при отрицательных температурах являются низкотемпературные свойства: предельная температура фильтруемости, температура помутнения и температура застывания. В нашей стране, как и в ряде других северных стран эта проблема особенно актуальна. Данная проблема усугубляется тем, что определенная доля нефти, добываемых в Азербайджане, является парафинистой, т.е. содержащей значительное количество алканов нормального или малоразветвленного строения. Последние отличаются от других углеводородов нефти повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшающиеся низкотемпературные свойства (подвижность, текучесть и др.) как самой нефти, так и продуктам её переработки. Разработаны различные способы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Наиболее распространенным из них является снижение конца кипения дизельных топлив, т.е. удаление из них высокоплавких парафиновых углеводородов, однако такой способ связан с резким снижением производительности. Сравнение потенциального содержания зимнего дизельного топлива с температурой помутнения -25 °C и летнего показало, что при переходе на производство зимнего дизельного топлива ресурс снизится примерно на 13 %. При этом некондиционный остаток дизельного топлива (фракция 300–370 °C) будет вовлечен в мазут. Технологические процессы карбамидной, цеолитной дегидратации и гидродепарафинизации снижают общее содержание парафиновых углеводородов. Но они дорогостоящие, а удаление парафиновых углеводородов не всегда благоприятно оказывается на других эксплуатационных свойствах дизельного топлива. Также существует способ получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами путем компаундингования топлива с более низкозастывающими продуктами. Эксперименты по разбавлению летнего дизельного топлива керосином марки ТС-1 показали возможность снижения температуры помутнения с -5 °C в исходном топливе до -9 °C при добавлении 30 % керосина и до -14 °C при добавлении 50 % керосина (значения предельной температуры фильтруемости

составили соответственно – 10 °C и -14 °C, при -5 °C в исходном топливе). Однако еще одной важной проблемой производства топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами является их седиментационная устойчивость при длительном хранении в условиях отрицательных температур. Была разработана методика определения устойчивости дизельных топлив при холодном хранении, которая заключается в том, что 500 мл среднего дистиллята помещают в холодильную камеру с температурой на 5 °C ниже температуры помутнения. После 16 часовового выдерживания при температуре испытаний, верхние и нижние 20 % топлива отбираются, им измеряется температура помутнения и предельная температура фильтруемости. В случае если разница между показателями до и после холодного хранения составляет не более 2 °C, топливо считается седиментационно устойчивым. Топлива со значительными добавлениями керосина оказались неустойчивыми при холодном хранении. Испытания прошел только образец с добавлением 10 % керосина, но в нем температура помутнения снизилась лишь на 1 °C по сравнению с исходной, что делает такой способ нецелесообразным. В данном случае наиболее эффективным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является использование специально синтезированных депрессорно-диспергирующих присадок, при введении которых в малых количествах достигается значительное снижение температуры застывания и улучшение текучести при низкой температуре [1].

Современная технология получения дизельных топлив практически исключает возможность присутствия в них элементов серы, сероводорода и металлоатомов в количествах, вызывающих коррозионные воздействия на металлы. Общее содержание серы мало характеризует коррозионную агрессивность дизельных топлив и зависит, в основном, от содержания меркаптанов серы и металлов, а коррозионная активность меркаптанов серы в дизельном топливе определяется присутствием в нем свободной воды и растворенного кислорода. Большое влияние на коррозионную агрессивность дизельных топлив оказывает глубина их гидроочистки, так как при этом вместе с сернистыми и ароматическими соединениями удаляются поверхностно-активные вещества, в результате чего ухудшаются защитные свой-

ства топлив. Удаление поверхностно-активных веществ приводит к снижению способности топлива выносить влагу с поверхности металлов и образовывать защитную пленку [2, 3].

Прямоугольные дизельные топлива обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с гидроочищенными. Основной причиной повышенной коррозии и износа является присутствие в топливе металлов: V, Ni, Fe, Cu, Pb, Ca, Al, Na, Mo. Все перечисленные металлы и сернистые соединения действуют на экологическую и химическую стабильность дизельного топлива, т.е. способность противостоять окислительным процессам, протекающим при хранении и транспортировке. В мировом масштабе отсутствие элементов серы, сероводорода и металлов надежно контролируется при транспортировке современными методами, испытанием на медной пластинке по ASTM D 130, ISO 2160/98, IP 154 и по методике компании, IICORR. Химическая стабильность дизельного топлива оценивается по количеству образовавшегося осадка по ASTM D 2274.

В последнее время добыча малосернистых нефтей растет в основном за счет ввода в эксплуатацию новых месторождений парафинистых нефтей. Получаемые из последних среднедистиллятные топливные фракции характеризуются неудовлетворительными низкотемпературными свойствами, так как при низких температурах нормальные парафиновые углеводороды ограниченно растворяются в углеводородах других классов, образуя кристаллы, в результате чего не обеспечивается вязкость и прокачиваемость, необходимая для нормальной работы топливной аппаратуры [1–3].

Как известно, в случае необходимости, вязкость и температуру в начале кристаллизации, практически, регулируют подбором пределов выкипания топлива, что очень сильно отражается на их ресурсах. С целью сохранения этих ресурсов требуется применение процессов, позволяющих изменять углеводородный состав топлив. Учитывая высокий дебит парафинистых нефтей, перерабатываемых на Бакинском НПЗ представляло интерес изучить возможность получения на базе топливных фракций с удовлетворительными низкотемпературными свойствами.

Азербайджанские нефти являются несернистыми и отличаются содержанием парафинов. Приведенные данные топливных фракций, вы-

деленные с примерно одинаковым фракционным составом отличаются по температуре начала кристаллизации, минус 16, 32 и 42 °C, но ни одно из них не может быть использовано в качестве сырья для производства экологически чистых дизельных топлив, для которых температура строгого регламентируется и должна иметь температуру застывания минус 45 °C [4, 5]. С целью улучшения низкотемпературных свойств топливных фракций, получаемых из парафинистых нефтей, требуется организация процесса карбамидной дегидратации или специальных гидрогенационных процессов – гидрогеномеризация и каталитическая дегидратация. В настоящее время как у нас, так и за рубежом проводятся интенсивные разработки процессов получения экологически чистых дизельных топлив с использованием процесса каталитической дегидратации – селективного гидрокрекинга и-парафинов [6, 7]. Процесс осуществляется на катализаторах, содержащих сверхвысококремнеземный цеолит. Этот процесс позволяет получать топлива, выделенные из гидрогенаторов в пределах выкипания исходного сырья, обладающие улучшенными низкотемпературными и экологическими свойствами.

Нами проведены исследования по получению экологически чистых и низкозастывающих дизельных топлив, отличающихся основным требованиям топлива с использованием процессов карбамидной дегидратации и селективного крекинга [8–11].

Использован процесс гидродепарафинизации дизельных топлив, полученных из дистиллятов азербайджанской нефти, содержащих серу – 0,18 % масс., меркаптанов серу 0,0025 % масс., металлы: V > 0,8 мг/кг; Ni > 3 мг/кг; Fe > 4 мг/кг; Na > 10 мг/кг, с температурой застывания – 12 °C.

В таблице представлены результаты процесса селективного гидрокрекинга дизельных дистиллятов. Так как исследуемые дизельные дистилляты нефти являются несернистыми, то процесс селективного гидрокрекинга проводился на топливной фракции без предварительной гидроочистки. Процесс селективного гидрокрекинга осуществляется в условиях применения к существующим установкам гидроочистки. После процесса гидрокрекинга топливная фракция подвергается стабилизации и гидрированию в вышеуказанных условиях с целью уменьшения ароматических углеводородов.

Показатели	Топливо дизельное. Технические условия (ГОСТ 305-82)			
	Норма Зимний	Исходный	После депарафинации	После гидроочистки и гидрирования
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	840.0	838.1	838.2	835.1
Фракционный состав:				
50 % перегоняется при температуре, °С, не выше	280	265	234	259
96 % перегоняется при температуре, °С, не выше	340	332	310	328
Цетановое число, не менее	45	42	89	47
Температура застывания, °С, не выше, для климатической зоны:	-35	-38	-42	-49
умеренной	-45	-47	-49	-57
Кинематическая вязкость, при +20 °С, мм ² /с	1.8-5.0	3.18	2.69	3.78
Массовая доля серы, %, не более, вида II	0.05	0.07	0.07	0.02

дородов до 10 % масс и ниже.

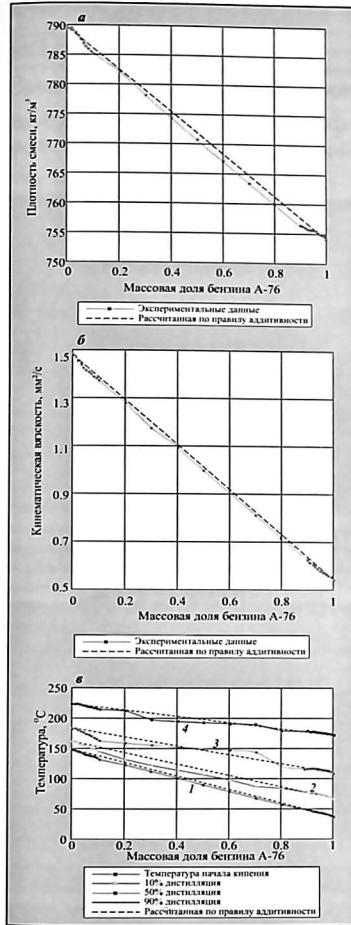
Таким образом, показана принципиальная возможность получения низкозастывающих топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов из малосернистых парафинистых нефтей с использованием процесса селективного гидрокрекинга преднедиэтилифтиловых фракций с дальнейшим гидрированием. Согласно предварительно проведенным расчетам себестоимости I т топлива, полученного с использованием процесса карбанидной депарафинации по сравнению с себестоимостью топлива, полученного селективным гидрокрекингом, увеличивается.

Малостабильность процесса, сравнительно высокий экономический эффект при получении низкозастывающих топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов из парафинистых нефтей, а также проведение процессов в мягких условиях (при давлениях до 5 МПа) дают возможность использования существующих гидроочисточных мощностей и отдать предпочтение процессу селективного гидрокрекинга.

Более того, в настоящее время создание новых технологий последовательной перекачки авиационных керосинов с бензинами и дизельными топливами, свободных от недостатков, присущих известным технологиям, представляет собой актуальную проблему. Состав смесей, найденных расчетным путем, является ориентировочным. Прежде чем приступить к смешению в реальных эксплуатационных условиях, он должен быть экспериментально проверен в лаборатории. После окончания смешения проводят отбор проб и полный химический анализ, качество топлива проверяют согласно действующим техническим ус-

ловиям или стандартам. Каждый конкретный образец нефтепродукта имеет определенные физико-химические свойства, которые меняются не только в зависимости от марки, но и от сырья, технологии и партии изготовления, срока хранения и других параметров. Качество топлива может иметь большой или малый запас или вовсе не иметь его и находиться на пределе кондиции. Поэтому при смешении нефтепродуктов разных марок не может быть заранее установленного постоянного соотношения, при котором качество топлива одного из смешиваемых продуктов не пострадает. Это соотношение будет меняться в зависимости от запаса, который имеет качество топлива того или иного образца. Поэтому зависимости физико-химических свойств нефтепродуктов от концентрации их примесей в процессе смешения находят экспериментально на базе данных химического анализа смешиваемых продуктов. Многие физико-химические свойства нефтепродуктов и качество топлива при смешении подчиняются закону прямой пропорциональности, т.е. являются аддитивными.

Наличие примеси одного нефтепродукта в другом изменяет фракционный состав каждого, в том числе температуры их начала и конца кипения. В частности, при перекачке нефтепродуктов, к качеству которых предъявляют особенно жесткие требования, например авиационного керосина ТС-1, попадание в них даже незначительных примесей чужеродных углеводородов изменяет температуры помутнения и застывания, что абсолютно недопустимо [5-7]. Поэтому согласно существующим технологическим условиям вся смесь таких топлив изымается из обращения или переводится в другой нефтепродукт, что приводит к



Изменение плотности (а), вязкости (б) и фракционного состава (в) смеси нефтепродуктов ТС-1 и А-76 в зависимости от массовой доли бензина А-76

существенным убыткам. Используемый в качестве разделительной пробы нефтепродукт получают в процессе перегонки одного из контактирующих нефтепродуктов в интервале температур выкипания углеводородов, общих для них обоих. Так, например, если речь идет о последовательной перекачке авиакеросина ТС-1, выкипающего в интервале температур от 150 до 250 °С между партиями бензина А-76, выкипающего в интервале температур от 35 до 195 °С, буферным продуктом является остаток после перегонки бензина А-76 при температуре не ниже 150 °С. Если же речь идет о последовательной перекачке авиакеросина ТС-1, выкипающего в интервале температур от 150 до 250 °С, между партиями дизельного топлива Л-45, выкипающего в интервале температур от 190 до 360 °С. Буферным продуктом является дистиллят дизельного топлива Л-45, конденсируемый в приемнике-холодильнике после перегонки дизельного топлива при температуре не выше 250 °С. Иными словами, всякий раз буферный нефтепродукт для разделительной пробы образуется углеводородами, общими для данной пары перекачиваемых жидкостей.

Нами был также проведен физико-химический анализ нефтепродуктов, полученных из азербайджанской нефти, ТС-1 по ГОСТ 10227-86 и бензина А-76 по ГОСТ 2084-77. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, расчеты для рассматриваемых смесей по правилам аддитивности удовлетворительно описывают в основном результаты измерений лишь для параметра вязкости. В остальных случаях наблюдаются отклонения измеренных величин от расчетных. Причинами такого отклонения могут быть, в частности, нарушения структур исследуемых систем.

Проведенные исследования по ASTM D 130 показали, что топливо выдерживает эти испытания, если содержание свободной серы по ASTM D 4294 не выше 0.0015 % масс., сероводорода по UOT 163 – не более 0.0003 % масс. При увеличении содержания с 0.18 % масс. до 1.0, незначительном повышении содержания меркаптановой серы с 0.005 % масс. до 0.009 коррозионная агрессивность топлива по ASTM D 130 почти не изменяется.

Проведенные нами исследования показали, что повышение содержания меркаптановой серы по ASTM D 3227 с 0.01 % масс. до 0.06 и повышение содержания металлов в топливе

по ASTMD 5708 V > 5 мг/кг; Ni > 5 мг/кг; Fe > 5 мг/кг; Na > 20 мг/кг увеличивает коррозию более чем в 3 раза.

Исследования также показали, что при добавке в авиакеросин TC-1 бензина А-76 в количествах до 5 % качество авиакеросина, не ухудшается, а при добавке до 3 % – вообще не

отражается на его качестве. Новыми и оригинальными являются разработки, относящиеся к экспериментам получения буферных пробок и их использования для последовательной перекачки без экологических и экономических рисков авиационных керосинов.

Список литературы

1. Калинина М.В., Капитонов И.В. Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: технология получения зимних дизельных топлив стабильных при холодном хранении // IX Всероссийская научно-техническая конференция, Москва, 2012, с. 191-194.
2. Султанов С.А., Рустамов М.И., Недев Б.К., Гасанова Ж.И., Мусаева С.Г., Коновалчиков Л.Д., Коновалчиков О.Д. Получение низкозастывающих топливных фракций из смеси парафинистых нефей // Химия и технология топлив и масел, 1987, № 7, с. 6-8.
3. Недев Б.К. Высококремнеземные цеолиты в процессах переработки нефти // Химия и технология топлив и масел, 1985, № 9, с. 18-21.
4. Султанов С.А., Нуруллаев В.Х. Получение термостабильного топлива // III Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, Баку, 1998, с. 194.
5. Абдулова Ф.Ф., Бронштейн И.С., Новоселов В.Ф. Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов при их транспортировке и хранении. – М.: Недра, 1981, 248 с.
6. Балашов Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. – Л.: Недра, 1974, 243 с.
7. Абдуллов А.А., Бланк В.В., Юфиин В.А. Контроль в процессах транспорта и хранения нефтепродуктов. – М.: Недра, 1990, 264 с.
8. Нуруллаев В.Х., Султанов С.А., Велиева Ф.М., Мусаев Д.Д., Ибраимова Р.А. Оптимизация процесса получения экологически чистого дизельного и реактивного топлива из Азербайджанских малопарафинистых нефей // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, № 3(6), с. 11-14.
9. Исмаилов Г.Г., Нуруллаев В.Х., Келова И.Н., Нурамедова Р.Г. О влиянии смешения разносортных нефтепродуктов на их реологические и физико-химические свойства // Пятая международная научно-практическая конференция, проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии Алматы: КБТУ, 2013, с. 21-27.
10. Нуруллаев В.Х., Рустамов М.И., Султанов С.А. Получение топлив РТ и А-1 из Азербайджанских нефей путем гидроочистки // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2001, № 1, с. 48-50.
11. Нуруллаев В.Х., Гусейнов А.Г., Султанов С.А. Получение перспективных дизельных топлив // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2004, № 5, с. 35-39.

References

1. Kalinina M.V., Kapitonov I.V. Aktual'nye problemy razvitiya neftegazovogo kompleksa Rossii, tekhnologiya polucheniya zimnikh dizel'nykh topliv, stabil'nykh pri kholodnom khranenii // IX Vserossiyskaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya, Moskva, 2012, s. 191-194.
2. Sultanov S.A., Rustamov M.I., Nedev B.K., Gasanova Zh.I., Musayeva S.G., Konoval'chikov L.D., Konoval'chikov O.D. Poluchenie nizkozastyvayushchikh toplivnykh fraktsiy iz smesi parafinistikh nefey // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 1987, No 7, s. 6-8.
3. Nedev B.K. Vysokokremnzemnye tselyoty v protsessakh pererabotki nefti // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 1985, No 9, s. 18-21.
4. Sultanov S.A., Nurullayev V.Kh. Poluchenie termostabil'nogo topliva // III Bakinskaya Mezhdunarodnaya Mamedalievskaya neftekhimicheskaya konferentsiya, Baku, 1998, 194 s.
5. Abduzova F.F., Bronshteyn I.S., Novosel'yev V.F. Bor'ba s poteryami nefti i nefteproudutov pri ikh transportirovke i khranenii. – M.: Nedra, 1981, 248 s.
6. Bol'shakov G.F. Vosstanovlenie i kontrol' kachestva nefteproudutov. – L.: Nedra, 1974, 243 s.
7. Abdullayev A.A., Blank V.V., Yufin V.A. Kontrol' v protsessakh transporta i khraneniya nefteproudutov. – M.: Nedra, 1990, 264 s.
8. Nurullayev V.Kh., Sultanov S.A., Veliyeva F.M., Musayev D.D., Ibragimova R.A. Optimizatsiya protsessa polucheniya ekologicheski chistogo dizel'nogo i reaktivnogo topliva iz Azerbaidzhanskikh maloparafinistikh nefey // Protsessy neftekhimii i nefteperekopotki, 2001, No 3(6), s. 11-14.
9. Ismayilov G.G., Nurullayev V.Kh., Kelova I.N., Nuramedova R.G. O vliyaniye smesheniya raznosortnykh nefteproudutov na ikh reologicheskie i fiziko-khimicheskie svoystva // Pyataya Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya, problemy innovatsionnogo razvitiya neftegazovoy industrii Almaty: KBTU, 2013, s. 21-27.
10. Nurullayev V.Kh., Rustamov M.I., Sultanov S.A. Poluchenie topliv RT i A-1 iz Azerbaidzhanskikh nefey putem gidroochistki // Azerbaidzhanskoe nefyanoe khozaiystvo, 2001, No 1, s. 48-50.
11. Nurullayev V.Kh., Guseynov A.G., Sultanov S.A. Poluchenie perspektivnykh dizel'nykh topliv // Azerbaidzhanskoе nefyanoe khozaiystvo, 2004, No 5, s. 35-39.