DOI: 10.25515/PMI.2017.6.722

УДК 662.757

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СУДОВЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ ТОПЛИВ

Т.Н.МИТУСОВА[1], **Н.К.КОНДРАШЕВА**[2], **М.М.ЛОБАШОВА**[1], **М.А.ЕРШОВ**[1], **В.А.РУДКО**[2]
[1] *Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*

В работе дано определение стабильности судового высоковязкого топлива с точки зрения коллоидно-химического представления о нефтяных дисперсных системах. Указана необходимость и важность включения в действующие нормативные требования данного параметра качества судового высоковязкого топлива. Объектами исследования выбраны судовые высоковязкие топлива, базовыми компонентами которых стали тяжелые нефтяные остатки: мазут – атмосферный остаток переработки нефти и висбрекинг-остаток – продукт легкого термического крекинга мазута. В качестве разбавителя или дистиллятного компонента был взят легкий газойль с установки каталитического крекинга. Стабильность полученных образцов была определена через показатель ксилольного эквивалента, который характеризует устойчивость судового высоковязкого топлива к расслоению во время хранения, транспортировки и эксплуатации. Для улучшения эксплуатационных характеристик полученные базовые составы судовых высоковязких топлив были подвергнуты модификации посредством добавления в малых концентрациях (0,05 % по массе) стабилизирующих присадок на основе оксиэтилированных аминов отечественного происхождения и алкилнафталинов импортного производства.

Ключевые слова: судовые топлива, присадки, мазут, висбрекинг-остаток, газойль, нефтяные дисперсные системы, ксилольный эквивалент

Как цитировать эту статью: Митусова Т.Н. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив / Т.Н.Митусова, Н.К.Кондрашева, М.М.Лобашова, М.А.Ершов, В.А.Рудко // Записки Горного института. 2017. Т. 228. С. 722-725. DOI: 10.25515/PMI.2017.6.722

Введение. Основным нормативным документом для изготовления судовых топлив во всем мире является ISO 8217, а в России – ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые», разработанный на основе ISO 8217. Кроме того, на территории РФ с 1990 г. действуют ТУ 38.1011314 «Топливо судовое высоковязкое» и ТУ 38.101567 «Топливо маловязкое судовое» (разработаны Уфимским нефтяным институтом, ВНИИ НП и Центральным научно-исследовательским институтом морского транспорта, Санкт-Петербург). Топлива судовые маловязкое и высоковязкое прошли государственные испытания в стендовых и эксплуатационных условиях и допущены к применению в судовых энергетических установках. По своему качеству они не уступают требованиям ISO 8217, а по ряду показателей даже превосходят требования зарубежного стандарта.

С июля 2017 г. вступила в действие новая версия стандарта ISO 8217, при этом требования к судовым остаточным топливам остались практически без изменений. Однако проблем с их качеством за последние годы не уменьшилось [12]. С углублением переработки нефти сокращаются ресурсы мазута прямогонного, что вызывает необходимость его замены в составе судовых остаточных топлив гудроном или остатками термодеструктивных процессов. На судах стали возникать проблемы, связанные с высоким содержанием в топливе смолисто-асфальтеновых веществ, высокими значениями коксуемости, нестабильностью топлив, приводящими к образованию осадков в танках и топливной системе. Ухудшился процесс сгорания топлив, увеличились отложения в камере сгорания и выхлопном тракте [1, 13].

В связи с этим ряд международных нефтяных компаний работает над созданием судовых топлив с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами с применением кроме термодеструктивных еще и гидрокаталитических процессов. К таким компаниям, например, относится «Shell» (США) с технологией получения низкосернистого судового высоковязкого топлива на базе мазута (от 50 до 90 %) и дистиллятных разбавителей с ультранизким содержанием серы [9].

В 2016 г. компания «ExxonMobil» предложила способ получения судового бункерного топлива, которое на 50-70 % содержит гидроочищенный вакуумный остаток в смеси с дизельными погонами [10], а Французский институт нефти в 2015 г. предложил смешивать вакуумные дистилляты и остатки, прошедшие последовательные процессы гидроочистки и «гибридного» гидрокрекинга [11].

Обобщению технологий по переработке нефтей с использованием различных комбинаций процессов термодеструктивной и гидрокаталитической переработки посвящены работы [2, 5].

Оттиск

DOI: 10.25515/PMI.2017.6.722

Полученная по технологии термодеструктивной и гидрокаталитической переработки топливная смесь должна иметь мелкодисперсную структуру и быть стабильной. Стабильность характеризует способность судового топлива, не расслаиваясь, сохранять свой состав и основные свойства при хранении, транспортировании и применении без образования осадка. Потеря стабильности смеси проявляется в образовании и выпадении (седиментации) осадка. Основной причиной потери стабильности является несовместимость компонентов смеси, используемых для приготовления топлива. Потеря стабильности также наблюдается при продолжительном хранении топливной смеси.

Согласно коллоидно-химическим представлениям судовое топливо является многокомпонентной смесью, зависит от совокупности внешних факторов и свойств дисперсной системы, где в качестве дисперсной фазы выступают смолисто-асфальтеновые вещества, парафины или специально вводимые синтетические присадки, а дисперсионная среда – это совокупность остальных неполярных или малополярных углеводородов [7].

Устойчивость этих коллоидных систем определяется толщиной сольватной оболочки асфальтенов, которая является структурно-механическим барьером, препятствующим ассоциации асфальтенов [3]. В прямогонных остатках адсорбционный слой – это смолы и ароматические углеводороды, отнесенные к единице асфальтенов, который составляет в мазуте 16 %, а в гудроне – 9 %, что и делает структуру последних неустойчивой. Асфальтены – твердые вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах. В зависимости от углеводородного состава топлива они находятся либо в коллоидно-диспергированном состоянии (во взвешенном виде), либо выпадают в виде твердой фазы (осадок). В высокоароматизированной среде асфальтены образуют стабильные и устойчивые тонкодисперсные системы [6, 8]. Поэтому при получении судовых топлив на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) или смешении их компонентов при бункеровках судов необходимо регулировать агрегативную устойчивость.

Однако стандарты ISO 8217 и ГОСТ 32510-2013 не нормируют показатели, ответственные за стабильность (ксилольный эквивалент) и совместимость (метод пятна) смесей, но поставщики судового топлива не могут не обращать внимания на эти два важнейших показателя качества. В связи с этим необходимы специальные методы, позволяющие оценить стабильность судовых топлив.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были взяты прямогонный мазут, остаток висбрекинга с установки легкого термического крекинга и легкий газойль с установки каталитического крекинга. На основе данных компонентов, взятых в определенном массовом соотношении, были приготовлены четыре образца судовых высоковязких топлив.

Углеводородный состав и его влияние на физико-химические показатели качества легкого газойля каталитического крекинга были рассмотрены авторами в работе [4].

Методы исследования. Метод определения ксилольного эквивалента позволяет оценить устойчивость против осадкообразования для судовых высоковязких топлив, мазутов и битумов и заключается в растворении испытуемого остаточного топлива в смеси ксилола и нормального гептана с последующим исследованием капли этой смеси на бумажном фильтре.

Ксилольный эквивалент – это минимальная объемная доля ксилола в растворе нормального гептана, не образующая кольца в центре пятна при растворении испытуемого топлива.

Ксилольный эквивалент записывается дробью, в числителе – минимальная концентрация ксилола в н-гептане, при которой появляется кольцо внутри пятна, а в знаменателе – минимальная концентрация ксилола в н-гептане, при которой кольцо внутри пятна исчезает. Ксилольный эквивалент не более 25/30 является одним из критериев прямогонности остаточных топлив.

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 33288-2015 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения ксилольного эквивалента», разработанного АО «ВНИИ НП».

Экспериментальная часть. На стабильность исследовали смеси прямогонного мазута и остатка висбрекинга с легким газойлем каталитического крекинга, составленные в массовом соотношении (табл.1).

Исследования смесей прямогонного мазута и остатка висбрекинга с легким газойлем каталитического крекинга, содержащим 80 % ароматических углеводородов, показали, что смеси на основе висбрекинга в отличие от мазута прямогонного крайне нестабильны. Ксилольный эквивалент повышается с 20/25 до 100, а общий осадок с 0,01 до 0,6 %. Использование в качестве разбавителя ароматизованных нефтяных фракций, например легкого газойля каталитического крекинга, дает положительные результаты (табл. 2).

ОТОЗВАНО

DOI: 10.25515/PMI.2017.6.722

Таблица 1

Компонентный состав образцов судовых топлив

Компоненты	Соотношение компонентов, %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Мазут прямогонный	50	–	50	–
Остаток висбрекинга	–	50	20	80
Легкий газойль каталитического крекинга	50	50	30	20

Таблица 2

Стабильность образцов судовых топлив на основе остатка висбрекинга и прямогонного мазута с легким газойлем каталитического крекинга

Показатели качества	Норма для стабильного топлива, не более	Образец			
		1	2	3	4
Ксилольный эквивалент, % по объему	25/30	20/25	< 100	40/45	60/65
Метод пятна	2	–	5	–	–
Общий осадок, %	0,1	0,01	0,6	–	–

Таблица 3

Действие диспергирующих присадок на стабильность судового топлива

Ксилольный эквивалент топлива без присадок, % по объему	Ксилольный эквивалент топлива с 0,05 % присадки, % по объему	
	ВНИИ НП 200 (Россия)	Бункерсол Д (Амерод, США)
30/35	25/30	25/30
35/40	35/40	30/35
55/60	50/55	45/50

Примечание. Норма для стабильных топлив не более 25/30.

Таблица 4

Стабильность смесевого судового топлива

Компоненты	Ксилольный эквивалент смесей, %			
Мазут прямогонный	70	55	50	40
Остаток висбрекинга	–	15	20	30
Дистиллят вторичных процессов	30	30	30	30
Ксилольный эквивалент, % по объему	25/30	35/40	40/45	55/60

Примечание. Норма для стабильных топлив не более 25/30.

Как и следовало ожидать, смеси мазута прямогонного и легкого газойля каталитического крекинга стабильны – ксилольный эквивалент составляет 20/25, в то время как смешение остатка висбрекинга с легким газойлем каталитического крекинга приводит к образованию осадка.

Улучшить стабильность топлива можно при помощи добавления стабилизирующих присадок, которые удерживают смолисто-асфальтеновые вещества во взвешенном состоянии (табл.3).

Диспергирующие присадки, сорбируясь на частицах смолисто-асфальтеновых веществ, препятствуют их ассоциации и поддерживают эти вещества в тонкодисперсном состоянии, тем самым повышая физическую стабильность судовых топлив.

В работе исследованы две диспергирующие присадки: зарубежная – Бункерсол Д (Амерод, США) и отечественная – ВНИИ НП 200. Активным веществом зарубежной присадки являются неионогенные поверхностно-активные вещества на основе оксиэтилированных аминов, основным действующим веществом отечественной присадки являются алкилнафталины.

Однако если топливо содержит значительное количество нестабильных компонентов (ксилольный эквивалент 55/60), то использование присадки не даст положительного результата. Присадки этого типа, наряду со стабилизирующими, содержат моющий компонент, поэтому начальная концентрация добавляемой присадки должна быть минимальной. В противном случае при добавке повышенного количества присадки произойдет вымывание отложений и попадание их на фильтры, что может привести к полной забивке последних.

Для получения стабильного топлива наряду с добавкой присадки необходим подбор оптимального соотношения компонентов, основное правило которого заключается в том, чтобы не смешивать прямогонные компоненты с тяжелыми остаточными фракциями, имеющими различную плотность. В табл.4 представлено влияние такого смешения на стабильность судового топлива.

Заключение. В работе определена стабильность судовых высоковязких топлив через показатель ксилольного эквивалента. По результатам анализа получено, что смеси мазута прямогонного и легкого газойля каталитического крекинга стабильны и ксилольный эквивалент соответственно составляет 20/25, в то время как смешение остатка висбрекинга с легким газойлем каталитического крекинга приводит к образованию осадка.

ОТОЗВАНО

Было определено влияние стабилизирующих присадок, активным веществом которых являются неионогенные ПАВ на основе оксиэтилированных аминов, а также алкилнафталины. Установлено, что при добавлении 0,05 % присадки ксилольный эквивалент топливных смесей с различным содержанием дистиллятов каталитического крекинга снижается, что говорит о повышении стабильности топлив.

При смешении судовых высоковязких топлив необходимо регулировать их стабильность, подбирая природу и состав исходных компонентов и концентрацию вводимой стабилизирующей присадки с учетом установленных значений ксилольного эквивалента для исследуемых образцов.

Благодарность. *Прикладные научные исследования выполняются при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» в соответствии с Соглашением № 14.576.21.0088 о предоставлении субсидии по теме «Разработка технологий прямого и косвенного гидрооблагораживания мазута с получением судового топлива с улучшенными экологическими характеристиками» (уникальный идентификатор работ RFMEFI57617X0088).*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Альфар Г.* Топлива. Производство, применение, свойства: Справочник. Пер. с англ. / Г.Альфар, Б.Элверс; Под. ред. Т.Н. Митусовой. СПб: Профессия, 2012. 413 с.

2. *Castañeda L.C.* Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum / L.C.Castañeda, J.A.D.Muñoz, J.Ancheyta // Fuel. 2012. Vol. 100. P. 110-127. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.022.

3. *Gawrys K.L.* The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation / K.L.Gawrys, P. Matthew Spiecker, P.K. Kilpatrick // Petroleum science and technology. 2003. Vol.21. № 3-4. P. 461-489. DOI: 10.1081/LFT-120018533.

4. Effect of Hydrocarbon Composition on Quality and Operating Characteristics of Middle Distillate Fractions and Low-Viscosity Marine Fuels / N.K.Kondrasheva, D.O.Kondrashev, V.A.Rudko, A.A.Shaidulina // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 53. P. 163-172. DOI: 10.1007/s10553-017-0792-8.

5. *Kondrasheva N.K.* Modern hydroprocesses for the synthesis of high-quality low-viscous marine fuels / N.K.Kondrasheva, D.O.Kondrashev // Catalysis in Industry. 2017. Vol. 9. №. 1. P. 1-9. DOI: 10.1134/S207005041701007X.

6. *Laux H.* Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents / H.Laux, I.Rahimian, T.Butz // Fuel Processing Technology. 2000. Vol. 67. № 1. P. 79-89. DOI: 10.1016/S0378-3820(00)00087-4.

7. *Murzakov R.M.* Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems / R.M.Murzakov, S.A.Sabanenkov, Z.I.Syunyaev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1980. Vol.16. N. 10. P. 674-677. DOI: 10.1007/BF00726261.

8. *Nikooyeh K.* Interactions between Athabasca pentane asphaltenes and n-alkanes at low concentrations / K.Nikooyeh, S.R.Bagheri, J.M.Shaw // Energy & Fuels. 2012. Vol. 26. № 3. P. 1756-1766. DOI: 10.1021/ef201845a.

9. Patent № 8987537 US. Fuel compositions / D.F.Droubi, M.A.Branch, C.Delaney-Kinsella, D.T.Lipinsky, L.S.Kraus T.L.Brumfield, A.Bru, K.Steernberg, P.Tardif, S.Boudreaux. Opubl. 24.03.2015.

10. Patent № 14/943313 US. Low sulfur marine bunker fuels and methods of making same / C.E.Robinson, S.Dawe, E.Karlsson , H.Grati. Opubl. 09.06.2015.

11. Patent № 14/932379 US. Process for the production of fuels of heavy fuel type from a heavy hydrocarbon-containing feedstock using a separation between the hydrotreatment stage and the hydrocracking stage / W.Weiss, I.Merdrignac. Opubl. 25.06.2015.

12. Particle size distributions from heavy-duty diesel engine operated on low-sulfur marine fuel / S.Ushakov, H.Valland, J.B.Nielsen, E.Hennie // Fuel processing technology. 2013. Vol. 106. P. 350-358. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.08.022.

13. *Zamiatina N.* Comparative overview of marine fuel quality on diesel engine operation // Procedia Engineering. 2016. Vol. 134. P. 157-164. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.01.055.

Авторы: **Т.Н.Митусова**, *д-р техн. наук, профессор, заведующая отделом, mitusovatn@vniinp.ru* (*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*), **Н.К.Кондрашева**, *д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой, natalia_kondrasheva@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **М.М.Лобашова**, *канд. техн. наук, заведующая лабораторией, lobashovamm@vniinp.ru* (*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*), **М.А.Ершов**, *канд. техн. наук, заведующий отделом, ershovma@vniinp.ru* (*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*), **В.А.Рудко**, *аспирант, rva1993@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*).

Статья принята к публикации 01.11.2017

Отобрано