



Отечественные присадки для ЕВРО-5. Опыт подбора и результаты испытания при производстве дизельного топлива

Процесс получения малосернистых дизельных топлив на Астраханском газоперерабатывающем заводе Газпром добыча Астрахань осложнён исходными показателями качества дизельной фракции.



Процесс получения малосернистых дизельных топлив на Астраханском газоперерабатывающем заводе [Газпром добыча Астрахань](#) осложнён исходными показателями качества дизельной фракции, такими как высокое начальное содержание общей серы в дизельной фракции (до 1,6% масс) и индивидуальный и групповой углеводородные составы этой фракции с преобладанием парафиновых углеводородов и недостаточными для обеспечения нормативных требований вязкостными, смазывающими, антидетонационными и низкотемпературными характеристиками.

Однако, несмотря на это, с ноября 2015 г производимые на [Астраханском ГПЗ](#) дизельные топлива соответствуют стандарту [ЕВРО-5](#).

Для решения этой задачи в Газпром добыча Астрахань осуществлен комплекс организационных и производственно-технических мер, в ходе которых проведена оптимизация каталитической системы и режимов работы установки гидроочистки дизельной фракции для обеспечения требуемого уровня по содержанию остаточной серы, а при фракционировании обеспечены температурные пределы выкипания дизельной фракции и вязкость топлива, удовлетворяющие требованиям стандартов.

Условия работы установки гидроочистки и физико-химические характеристики сырья и получаемой в процессе гидроочистки дизельной фракции приведены в таблицах 1-3.

Необходимым условием для повышения качества и доведения отдельных характеристик дизельного топлива Астраханского ГПЗ до требований нормативных документов ТР ТС 013/2011 и ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) является вовлечение функциональных присадок, в том числе промотора воспламенения, присадки, улучшающей смазывающую способность, и присадки, улучшающей низкотемпературные свойства топлива для облегчения запуска двигателя в зимнее время.

Первоначально на этапах производства дизельного топлива классов [ЕВРО-3](#) и [ЕВРО-4](#) в этих целях на Астраханском ГПЗ использовались цетаноповышающая, противоизносная и депрессорно-диспергирующая присадки фирмы [BASF](#). С появлением на рынке достаточного ассортимента присадок отечественных производителей и в целях реализации программы импортозамещения важной задачей для Газпром добыча Астрахань при производстве дизельного топлива экологического класса К5 стал подбор наиболее эффективных отечественных присадок с учетом специфики имеющегося углеводородного состава дизельной фракции.

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические характеристики сырья установки гидроочистки дизельной фракции

№ п/п	Наименование показателя и единица измерения	Значение
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	837
2	Плотность при 15 °С, кг/м ³	840
3	Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	2,18
4	Температура вспышки, °С	78
5	Содержание серы, % масс	1,3
6	Фракционный состав, °С:	
	начало кипения	122
	50 % об. выкипает при температуре	237
	90 % об. выкипает при температуре	306
	конец кипения	343

ТАБЛИЦА 2. Физико-химические характеристики гидроочищенной дизельной фракции

№ п/п	Наименование показателя и единица измерения	Значение
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	824
2	Плотность при 15 °С, кг/м ³	828
3	Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	2,04
4	Температура вспышки, °С	76
5	Содержание серы, % масс	0,0008
6	Фракционный состав, °С:	
	начало кипения	196
	50 % об. выкипает при температуре	245
	90 % об. выкипает при температуре	306
		343

	конец кипения	
7	Цетановое число	46,9
8	Смазывающая способность (диаметр пятна износа), мкм	677
9	Предельная температура фильтруемости, °С	- 17

ТАБЛИЦА 3. Режимные параметры эксплуатации установки гидроочистки

№ п/п	Наименование показателя и единица измерения	Значение
1.	Температура на входе в реактор, °С	356
2.	Давление на выходе из реактора, МПа	3,65
3.	Перепад давления в реакторе, МПа	0,13
4.	Расход свежего водородсодержащего газа (ВСГ), нм ³ /ч	17 600
5.	Расход циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), нм ³ /ч	95 510

Из анализа источников научно-технической информации по рассматриваемой тематике [1-9] было выявлено, что присадки различного функционального назначения взаимно влияют при их совместном присутствии на характеристики дизельного топлива, причем достоверно оценить степень их влияния на качественные характеристики топлива возможно только опытным путем.

В 2015-2016 гг на базе ЦЗЛ-ОТК Астраханского ГПЗ проведены исследования образцов гидроочищенной дизельной фракции с добавлением в неё присадок российских производителей: Русская инженерно-химическая компания» (г Москва), НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» (г. Салават), Химсорбент (г Дзержинск), Завод им. Я.М. Свердлова (г Дзержинск).

Все использованные при проведении испытаний топлива цетаноповышающие присадки отечественных производителей получены на основе 2-этилгексилнитрата (2-ЭГН).

Противоизносные присадки представляли собой или смеси карбоновых кислот либо их производных в углеводородном растворителе, или смеси модифицированных жирных кислот на основе таллового масла либо смеси продуктов лесохимического производства и специальных добавок. Минимальное значение кислотного числа этих присадок варьировалось в пределах от 120 до 200 мг КОН/г.

Депрессорно-диспергирующие присадки были представлены образцами, полученными на основе сополимера этилена с винилацетатом в углеводородном растворителе или на основе смесей сополимеров и углеводородных растворителей. Эти присадки отличались по показателям плотности, температуры вспышки, температуры застывания или температуры текучести, что, по-видимому, связано с составом применяемых растворителей.

Оценку эффективности действия присадок осуществляли путём добавления определенного количества присадок различного функционального назначения к дизельной фракции с последующим анализом целевых показателей и сравнением их со значениями тех же показателей исходной гидроочищенной фракции; при этом начальные дозировки присадок были приняты по рекомендациям производителей. Концентрацию цетаноповышающих присадок в испытанных образцах топлива изменяли от 0,07 до 0,12 % масс, концентрацию противоизносных присадок варьировали от 0,005 до 0,035 % масс, а концентрацию депрессорно-диспергирующих присадок - от 0,025 до 0,075 % масс.

Лабораторные испытания характеристик образцов топлива с присадками проводили по стандартным методикам проведения испытаний дизельного топлива (ГОСТ Р ИСО 12156-1, ГОСТ 22254 и ГОСТ Р 52709).

Для анализа полученных результатов образцы топлива с присадками различных производителей были случайным образом зашифрованы (образцы топлива 1, 2, 3... с присадками производителей соответственно 1, 2, 3...).

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что все образцы цетаноповышающих присадок на основе 2-этилгексилнитрата (2-ЭГН) демонстрируют примерно одинаковую в пределах погрешности метода способность повышать цетановое число дизельной фракции Астраханского ГПЗ.

Минимальное количество присадки, требуемое для повышения цетанового числа топлива на 1 пункт, в опытах составило 150-175 г/т топлива. При добавлении во фракцию 0,07 % масс цетаноповышающей присадки цетановое число дизельной фракции увеличивается в среднем на 4,6 пункта, а при добавлении 0,012 % масс присадки цетановое число увеличивается на 6,4 пункта вне зависимости от концентрации других присадок (рисунок 1).

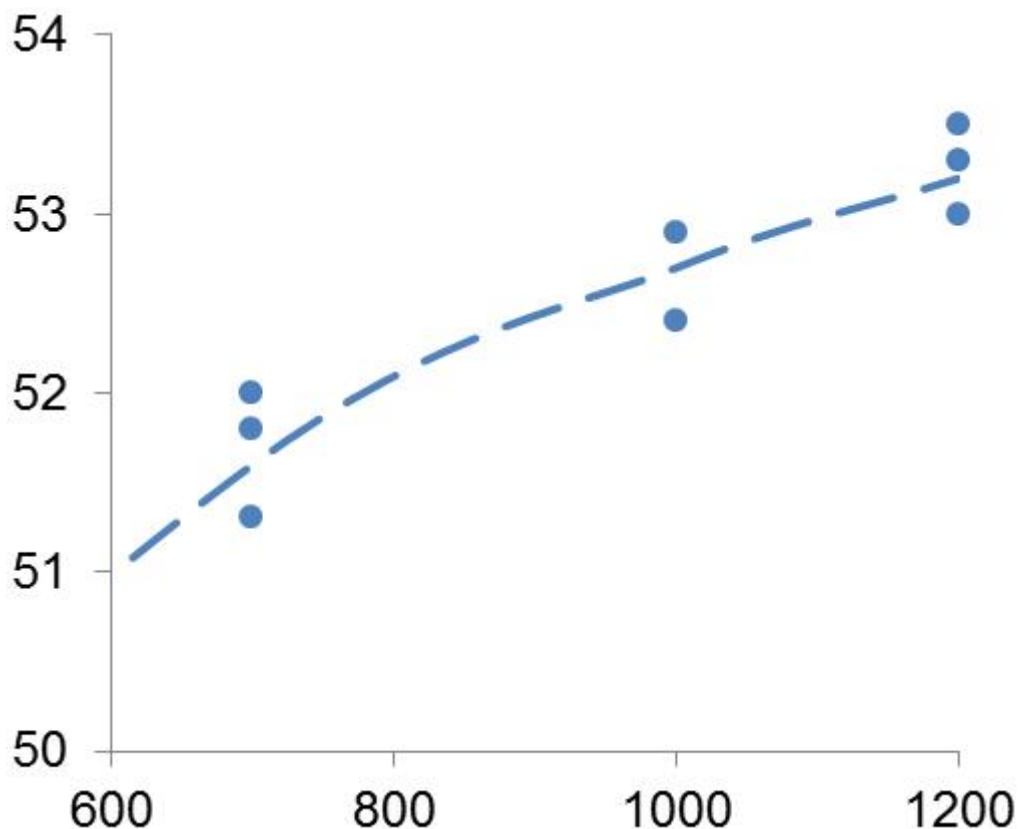


РИС. 1. Влияние количества цетаноповышающей присадки (г/т топлива) на цетановое число дизельного топлива

Добавление противоизносных присадок улучшает смазывающую способность топлива, оцениваемую по изменению скорректированного диаметра пятна износа (табл. 4). При этом, как показали проведенные испытания, внесение в топливо с ультранизким содержанием серы противоизносных присадок в рекомендованном производителем количестве 0,005% масс не позволяет существенно уменьшить диаметр пятна износа до требуемого уровня не более 460 мкм.

Для достижения заданного уровня значение показателя скорректированного диаметра пятна износа гидроочищенной дизельной фракции Астраханского ГПЗ необходимо уменьшить на 220-240 мкм, что в зависимости от исходной смазывающей способности дизельной фракции и состава применяемых присадок было обеспечено вовлечением 0,010-0,019 % масс противоизносных присадок (для дизельного топлива, содержащего цетаноповышающие и депрессорно-диспергирующие присадки) до 0,025-0,037% противоизносных присадок (для дизельного топлива, содержащего только цетаноповышающие присадки).

При наличии цетаноповышающих и депрессорно-диспергирующих присадок смазывающая способность топлива с противоизносной присадкой изменялась, а именно: диаметр пятна износа снижался при увеличении доли депрессорно-диспергирующих присадок (табл. 4) и увеличивался с повышением концентрации цетаноповышающих присадок (табл. 5), причём присадки разных производителей демонстрировали неравноценное изменение. Установлено, что в исследованном

диапазоне концентраций присадок при увеличении содержания промотора воспламенения ухудшение смазывающей способности топлива доминировало над влиянием количества депрессорно-диспергирующей присадки.

ТАБЛИЦА 4. Смазывающая способность (скорректированный диаметр пятна износа, мкм) при использовании противоизносных присадок разных марок

Присадки	Содержание (% масс) противоизносной присадки в топливе, содержащем 0,07% масс промотора воспламенения			Содержание (% масс) противоизносной присадки в топливе, содержащем 0,070% масс промотора воспламенения и 0,035% масс депрессорно-диспергирующей присадки		
	0	0,015	0,035	0	0,005	0,015
Образец 1	677	-	331	677	531	432
Образец 2	677	-	-	677	588	414
Образец 3	677	492	337	677	514	304
Образец 4	884	525	-	585	-	381

ТАБЛИЦА 5. Смазывающая способность (скорректированный диаметр пятна износа, мкм) для дизельного топлива при одинаковом вовлечении противоизносной присадки 0,015% масс и различном вовлечении цетаноповышающей присадки

Присадки	Содержание цетаноповышающей присадки в топливе, % масс		
	0	0,07	0,12
Образец 1	677	432	464
Образец 2	677	414	492
Образец 3	677	304	480
Образец 4	585	381	408

Полученные результаты хорошо согласуются с известными сведениями о механизме взаимодействия присадок в топливах. Антагонизм при одновременном действии цетаноповышающей присадки 2-этилгексилнитрата и противоизносной присадки на основе высших жирных кислот можно объяснить их конкурентным взаимодействием с поверхностью металла, при котором молекулы 2-этилгексилнитрата образуют более прочные соединения с металлической поверхностью по сравнению с высшими жирными кислотами. При этом толщина хемосорбционного слоя значительно ниже, чем в случае жирных кислот, что приводит к снижению смазывающих свойств дизельного топлива. В то же время синергизм в отношении смазывающих свойств дизельного топлива при наличии в нем одновременно депрессорно-диспергирующих и противоизносных присадок объясняется образованием смешанных хемосорбционных слоев этих присадок на поверхности деталей двигателя.

Исследование характеристик топлива в зависимости от содержания в нем депрессорно-диспергирующих присадок различных марок показало, что при прочих равных условиях использование образца депрессорно-диспергирующей присадки производителя 3 давало лучший технический эффект, как для улучшения низкотемпературных свойств топлива (табл. 6), так и в отношении синергизма действия на смазывающую способность топлива при совместном

использовании с противоизносной присадкой. Характерно, что данный образец депрессорно-диспергирующей присадки отличался по своим характеристикам от других депрессорно-диспергирующих присадок более высокими значениями показателей плотности, температуры вспышки и температуры застывания.

ТАБЛИЦА 6. Предельная температура фильтруемости топлива (°С) при использовании депрессорно-диспергирующих присадок разных марок

Присадки	Содержание депрессорно-диспергирующей присадки в зимнем топливе, % масс		
	0	0,025	0,035
Образец 1	-17	-22	-23
Образец 2	-17	-21	-24
Образец 3	-17	-22	-27

По результатам проведенных исследований для каждого испытанного пакета присадок установлены необходимые дозировки и соотношения содержания присадок (цетаноповышающей, противоизносной, а для зимнего топлива - и депрессорно-диспергирующей), которые позволяют повысить цетановое число гидроочищенной фракции Астраханского ГПЗ до уровня не менее 51 пункта улучшить смазывающую способность и обеспечить диаметр пятна износа топлива не более 460 мкм. Для межсезонного топлива, вырабатываемого для применения в Астраханской области в зимний период с 15 октября по 15 марта, установлены требуемые дозировки депрессорно-диспергирующей присадки, позволяющие понизить значение показателя предельной температуры фильтруемости до уровня не выше минус 20°С.

В заключение отметим, что успешная апробация полученных результатов исследования по изучению эффективности действия отечественных присадок для дизельного топлива класса ЕВРО -5 была осуществлена в условиях опытных пробегов на установках Астраханского ГПЗ в 2016 г. Проведенный комплекс исследований позволил Газпром добыча Астрахань начиная с 2016 г полностью перейти на использование отечественных присадок и решить задачу импортозамещения при производстве дизельных топлив в соответствии с требованиями государственных стандартов ТР ТС 013/2011, ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Буров Е. А. Исследование эффективности действия функциональных присадок в дизельных топливах различного углеводородного состава. [Текст] / дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13: защищена 19.05.2015 / Е.А. Буров. - М., 2015. - 152 с.
2. Недайборщ А. С. Исследование совместимости присадок различного функционального назначения в дизельных топливах ЕВРО. [Текст] / дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07: защищена 16.12.2015 / А.С. Недайборщ. - М., 2015. - 147 с.
3. Митусова Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним. [Текст] / Т.Н. Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина. - М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2002. - 64 с. - ISBN 5-93969-018-1.
4. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. [Текст] / В.М. Капустин. - М.: КолосС, 2008. - 230, [1] с., [1] л. портр. : ил., табл.; 22 см.; ISBN 978-5-9532-0584-9.
5. Данилов А.М. Отечественные присадки к дизельным топливам. [Текст] / А.М. Данилов / Мир нефтепродуктов. - 2010. - № 1. - С. 9-13.
6. Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006-2010 г.г. [Текст] / А.М. Данилов / Химия и технология топлив и масел. - 2011. - № 6. - С. 41-50.

7. Гришина И.Н. Механизм действия депрессорно-диспергирующих присадок к дизельным топливам. [Текст] / И.Н. Гришина, В.А. Любименко, И.М. Колесников, В.А. Винокуров / Материалы VI международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем». - Москва, 2011. - С. 118-120.
8. Зиннатуллина Г. М. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив [Текст] / Г. М. Зиннатуллина, Д. Е. Алипов, О. А. Баулин, Ф. А. Шахова, А. И. Мухамадеева, Е. М. Карпенко, Э. Т. Гумерова, А. Ю. Спащенко / Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. - 2014. - № 2 (275). - С. 43-51.
9. Фозилев С.Ф. Исследование депрессорных присадок к дизельным топливам, полученных на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот [Текст] / С. Ф. Фозилев [и др.] / Молодой ученый. - 2013. - № 5. - С. 192-195.

Автор: Г. В. Тараканов, О. Ю. Павлюковская, А. В. Мельниченко, О. В. Танаянц, А. Ф. Нурахмедова,
Т. И. Сасина,
Источник : Neftegaz.RU



Реклама на neftegaz.ru