

УДК 665.753.4

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОМУТНЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

*канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК; канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ;
канд. техн. наук, доц. А.В. СПИРИДОНОВ; Е.В. СЮБАРЕВА, И.В. КОВАЛЁВА
(Полоцкий государственный университет)*

Анализируются требования к качеству современных товарных дизельных топлив зимних классов. Рассмотрены способы регулирования температуры помутнения дизельных топлив. Рассмотрены достоинства и недостатки процессов каталитической депарафинизации дизельных фракций. Приведены литературные данные об использовании депрессорных присадок для снижения температуры помутнения дизельного топлива и их эффективности. Изучено влияние фракционного состава на температуру помутнения гидроочищенной дизельной фракции и дизельной фракции, полученной в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей. Проведена оценка снижения температуры помутнения дизельных фракций при добавлении к ним керосинов различного происхождения. Выявлены закономерности изменения температуры помутнения дизельных топлив от их фракционного состава, физико-химических свойств, содержания высокоплавких парафинов и ароматических углеводородов. Предложено регрессионное уравнение для прогнозирования температуры помутнения дизельного топлива многокомпонентного состава.

Ключевые слова: *дизельное топливо, температура помутнения, фракционный состав, керосины, гидроочистка, гидрокрекинг.*

Введение. В настоящее время дизельное топливо является одним из наиболее востребованных нефтепродуктов. Требования, предъявляемые к низкотемпературным свойствам дизельных топлив, определяются климатическими условиями их применения. Низкотемпературные свойства дизельных топлив характеризуются такими показателями, как температура помутнения и предельная температура фильтруемости (ПТФ). Для топлив, применяемых в условиях умеренного климата, согласно ГОСТ 32511 и СТБ 1658 регламентируется только ПТФ. По величине ПТФ дизельные топлива делятся на сорта: А, В, С, D, E, F. Дизельные топлива, предназначенные для использования в условиях арктического и холодного зимнего климата, подразделяют на классы: 0, 1, 2, 3, 4, низкотемпературные свойства которых регламентируются не только по величине ПТФ, но и температуре помутнения. По сравнению с топливом для умеренного климата плотность и вязкость топлив для арктического и холодного зимнего климата ниже, а диапазон изменения плотности шире. Топлива для арктического и холодного зимнего климата имеют облегченный фракционный состав – при 340 °С должно перегоняться не менее 95% от их объема. Также имеется ограничение по содержанию фракций (не более 10% об.), выкипающих при 180 °С.

Низкотемпературные свойства дизельного топлива зависят, главным образом, от его группового и фракционного состава. Для обеспечения требуемых температур помутнения зимние и арктические топлива получают путем облегчения их фракционного состава. Так, для получения дизельного топлива с температурой помутнения минус 25 °С требуется понизить его температуру конца кипения до 320 °С, а для получения топлива с температурой помутнения минус 35 °С – до 280 °С [1]. При этом в дизельном топливе снижается содержание высокомолекулярных парафинов нормального строения, которые, кристаллизуясь при понижении температуры, делают топливо мутным.

Помимо облегчения фракционного состава, понизить температуру помутнения дизельных топлив можно путём их депарафинизации, а также введением специальных депрессорных присадок [2]. Процессы депарафинизации основаны на выделении из дизельных фракций парафинов нормального строения или изменении их углеводородного состава. К первому типу процессов относятся депарафинизация кристаллизацией из растворов, адсорбционная (цеолитная) и карбамидная депарафинизация; ко второму – каталитическая гидродепарафинизация и каталитическая гидроизодепарафинизация.

В последнее время в промышленности всё большее применение находит процесс каталитической депарафинизации среднедистиллятных фракций, в котором за счёт селективного гидрокрекинга происходят реакции расщепления парафиновых углеводородов нормального строения [2–6]. К достоинствам процесса каталитической депарафинизации относятся: простота технологического оформления, возможность осуществления процесса на действующих установках гидроочистки при небольших изменениях схемы и невысоких затратах на реконструкцию. Однако у этого процесса имеются и недостатки – снижается цетановое число получаемого гидрогенизата, уменьшается выход компонента товарного дизельного топлива, так как катализаторы депарафинизации не обладают селективностью в отношении длины углеводородной цепи n-парафинов. Поэтому целесообразно подвергать гидродепарафинизации только высококипящие дизельные дистилляты.

Процесс каталитической гидроизодепарафинизации дизельных фракций заключается в протекании реакций гидроизомеризации n-парафинов [7]. Получаемые в этих реакциях изопарафины остаются

в составе целевого продукта. Это обеспечивает более высокий выход дизельных фракций по сравнению с процессом каталитической депарафинизации и не сопровождается заметным ухудшением их моторных характеристик, так как малоразветвленные изопарафины имеют достаточно высокие цетановые числа. Однако для проведения процесса каталитической гидроизодепарафинизации необходимы катализаторы, содержащие платину, для которой каталитическими ядами являются соединения серы [8; 9]. В связи с этим для осуществления изодепарафинизации дизельных фракций используется двухступенчатый процесс, включающий стадии гидрообессеривания, отделения от гидрогенизата сероводорода с газами, а затем уже проведение процесса гидроизомеризации. Также ведутся исследования по разработке более дешевых, не содержащих платину, катализаторов изодепарафинизации [10].

Опыт практического применения депрессорных присадок показал, что они способны эффективно снижать температуру застывания дизельного топлива на 30...40 °С, ПТФ – на 15...20 °С, но оказывают незначительное влияние на температуру помутнения – депрессия данного показателя составляет в среднем 3...4 °С [11]. Исследованиями в области получения присадок, снижающих температуру помутнения дизельного топлива, в настоящее время занимается ряд компаний, в частности BASF и Clariant, а также ВНИИ НП [12; 13].

Наиболее глубокие исследования в области получения и оценки эффективности депрессорных присадок, снижающих температуру помутнения дизельных топлив, представлены в патенте [14], где в качестве депрессорной присадки исследован сополимер малеинового ангидрида с α -олефином, а также сополимер имида малеинового ангидрида с α -олефином. Как показали исследования, максимальная депрессия температуры помутнения при использовании таких присадок может достигать 8 °С. Однако при этом необходимо проводить индивидуальный подбор присадки для каждой партии дизельного топлива, что в промышленных условиях, особенно при получении дизельного топлива из компонентов различного происхождения – гидроочищенных дизельных фракций, дизельных фракций процессов гидрокрекинга и пр. – практически невозможно. Опубликованных данных об использовании присадок, снижающих температуру помутнения в составе пакетов присадок к дизельным топливам, или особенностей их взаимодействия с депрессорными присадками другого функционального действия – диспергирующими и противозносными присадками – авторами настоящей статьи не найдено.

В связи с вышесказанным, наиболее простым способом получения дизельного топлива с заданной температурой помутнения является регулирование его группового и фракционного состава. Это может быть достигнуто изменением интервала температур кипения дизельных фракций, входящих в состав товарного дизельного топлива, а также путём смешивания дизельных фракций различного происхождения с керосинами.

Исследовательская часть. В качестве объекта исследований были выбраны дизельные и керосиновые фракции, полученные в процессе гидроочистки прямогонных фракций, выделенных из смеси Западно-Сибирских нефтей, и в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей по технологии «Юникрекинг».

С целью оценки влияния на температуру помутнения исследуемых дизельных фракций содержащихся в них высококипящих углеводородов с помощью автоматического анализатора AD 86 5G (ISL) были получены фракции облегченного фракционного состава. Перегонка образцов проводилась до температуры 300 и 330 °С. Кривые кипения исходных дизельных фракций, фракций облегченного фракционного состава, а также керосинов, приведены на рисунке 1 (штриховыми линиями показаны кривые кипения исходных дизельных фракций).

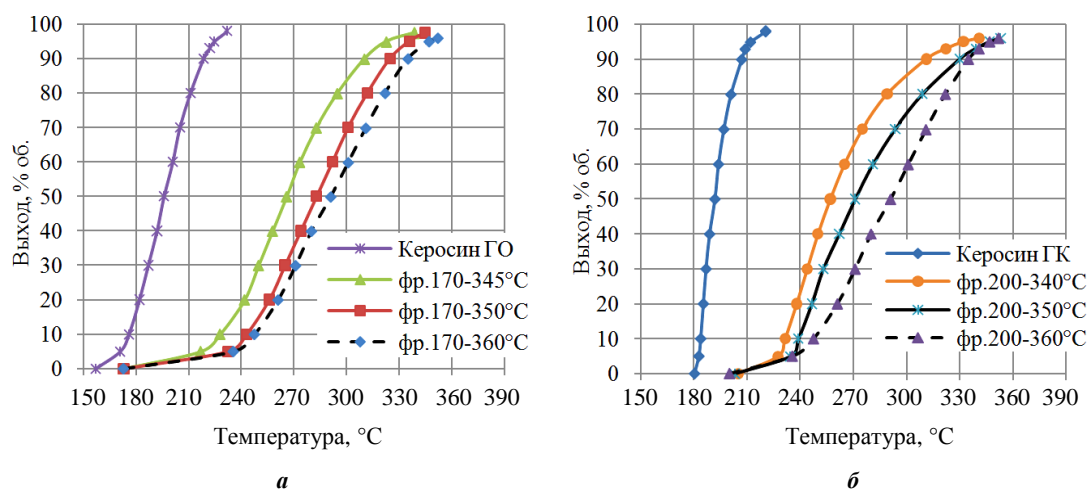


Рисунок 1. – Кривые кипения образцов гидроочищенной (ГО) дизельной фракции и керосина (а) и дизельной фракции и керосина, полученных в процессе гидрокрекинга (ГК) вакуумных газойлей(б)

Влияние высококипящих углеводородов, содержащихся в исследуемых дизельных фракциях, на их температуру помутнения, оцененное по показателям фракционного состава: температуре, при которой перегоняется 10, 50 и 90% от объема фракции, и содержанию фракции, выкипающей при 250 и 300 °С, представлено на рисунке 2.

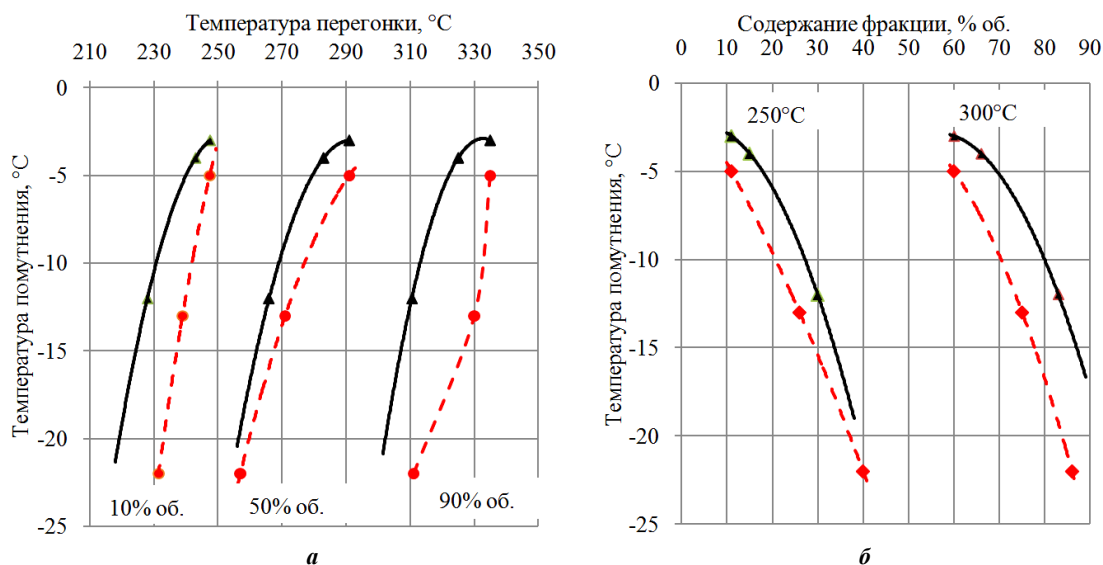


Рисунок 2. – Зависимость температуры помутнения образцов гидроочищенной дизельной фракции (сплошные линии) и дизельной фракции, полученной в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей (штриховые линии) от температуры, при которой перегоняется 10, 50 и 90% от их объема (а) и содержания фракции, выкипающей при 250 и 300 °С (б)

Удаление из дизельных фракций высококипящих углеводородов и тем самым облегчение их фракционного состава, безусловно, приводит к снижению их температуры помутнения. При этом характер снижения температуры помутнения у гидроочищенной дизельной фракции в зависимости от температуры, при которой перегоняется 10, 50 и 90% от её объема, идентичен. Удаление из фракции углеводородов, выкипающих при температуре выше 350 °С, способствует снижению температуры помутнения всего на 1 °С, причем у дизельной фракции, полученной в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей, при тех же условиях наблюдается снижение температуры помутнения на 8 °С. Очевидно, это связано с особенностями молекулярно-массового распределения в исследуемых дизельных фракциях углеводородов, повышающих их температуру помутнения. В дизельной фракции процесса гидрокрекинга такие углеводороды находятся преимущественно во фракции, выкипающей при температуре выше 330 °С, а в прямогонной гидроочищенной дизельной фракции они входят в состав и более лёгких фракций, что, вероятно, связано с особенностями углеводородного состава исследуемых фракций. Дизельные фракции процесса гидрокрекинга, обладая более тяжёлым фракционным составом по сравнению с гидроочищенными дизельными фракциями, имеют меньшую плотность и показатель преломления. Свойства дизельных фракций представлены в таблице.

Свойства дизельных фракций

Показатель	Гидроочищенные дизельные фракции			Дизельные фракции процесса гидрокрекинга		
	170...360 °С	170...350 °С	170...345 °С	200...360 °С	200...350 °С	200...340 °С
Плотность при 15 °С, кг/м ³	840,0	839,7	834,2	835,6	835,4	833,7
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	3,5802	3,4315	2,9216	3,6301	3,1310	2,6520
Цетановый индекс	58,1	54,7	54,6	60,2	55,7	52,8
Содержание серы, мг/кг	4,67	–	–	2,60	–	–
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4667	1,4657	1,4631	1,4633	1,4629	1,4622
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	74	72	66	106	98	92

Облегчение фракционного состава дизельной фракции процесса гидрокрекинга приводит к резкому падению её цетанового индекса: с 60,2 у фракции 200...360 °С до 52,8 у фракции 200...340 °С и до 34,5 у фракции 180...230 °С. При этом температура начала кристаллизации последней равна минус 67 °С. Возможно, это связано с тем, что дизельные фракции процесса гидрокрекинга состоят преимущественно из смешанных парафино-нафтеновых и изопарафиновых углеводородов. Причём с повышением температуры кипения молярная масса изопарафиновых углеводородов увеличивается, а степень их разветвленности уменьшается. Это подтверждается тем фактом, что температура помутнения фракции 330...360 °С, получаемой в процессе гидрокрекинга, равна плюс 15 °С, цетановый индекс составляет 80,9, показатель преломления n_D^{20} равен 1,4649, а содержание парафинов нормального строения, образующих комплекс с карбамидом, составляет всего 7,7% масс. В результате карбамидной депарафинизации температура помутнения фракции 330...360 °С процесса гидрокрекинга снизилась до плюс 9 °С, т.е. на 6 °С.

Аналогичная фракция гидроочищенного дизельного топлива имела температуру помутнения плюс 17 °С, цетановый индекс 60,1, показатель преломления n_D^{20} , равный 1,4729, содержание парафинов, образующих комплекс с карбамидом, составило 18,2% масс. В результате карбамидной депарафинизации температура помутнения гидроочищенной фракции 330...360 °С снизилась до минус 3 °С, т.е. на 20 °С.

Таким образом, снижению температуры помутнения дизельных фракций способствует облегчение их фракционного состава путём снижения температуры конца кипения, т.е. удаление наиболее высококипящих углеводородов. Однако данный способ снизит выработку компонента дизельного топлива и эффективность действия (приёмистость) депрессорных присадок по показателю «Предельная температура фильтруемости» [16; 17].

Другим способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является введение в их состав керосинов [18]. В связи с этим было проанализировано их влияние на температуру помутнения исследуемых дизельных фракций (рисунок 3).

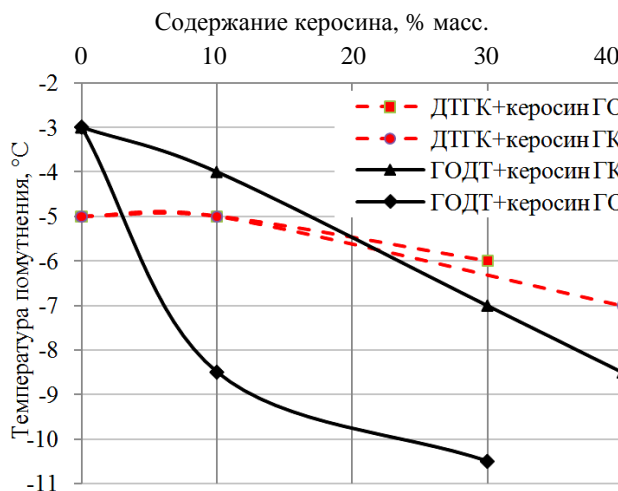


Рисунок 3. – Влияние добавки керосинов на температуру помутнения гидроочищенной дизельной фракции (ГОДТ – сплошные линии) и дизельной фракции, полученной в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей (ДТГК – штриховые линии)

Установлено, что при добавлении керосина интенсивность снижения температуры помутнения дизельных фракций зависит от их происхождения. Так, введение керосинов в дизельную фракцию, полученную в процессе гидрокрекинга, практически не оказывает влияния на её температуру помутнения. Температура помутнения гидроочищенной дизельной фракции при добавлении гидроочищенного керосина снижается более интенсивно, чем при добавлении керосиновой фракции процесса гидрокрекинга. Вероятно, это связано с различием как фракционного, так и химического состава керосинов.

По сравнению с керосином гидрокрекинга гидроочищенный керосин имеет более широкий фракционный состав и меньшую температуру начала кипения (рисунок 1). Содержание в исследуемом образце керосина гидрокрекинга н-парафинов составляет 8,4% масс., изопарафинов и нафтенов – 71,0% масс., ароматических углеводородов – 20,6% масс. В гидроочищенном керосине содержание н-парафинов составляет 15,4% масс., изопарафинов и нафтенов – 67,3% масс., ароматических углеводородов – 17,3% масс. В гидроочищенном керосине выше содержание н-парафинов. В связи с этим по сравнению с керосином гидрокрекинга на 9 °С выше его температура начала кристаллизации, которая составляет минус 58 °С, и выше цетановый индекс. Цетановые индексы гидроочищенного керосина и керосина гидрокрекинга

равны соответственно 47,0 и 34,5. Однако на температуру начала кристаллизации керосина, помимо общего содержания *n*-парафинов, оказывает влияние и их молекулярно-массовое распределение [19]. По сравнению с керосином гидрокрекинга, в гидроочищенном керосине содержатся более высокомолекулярные *n*-парафины, так как его температура конца кипения выше.

Как показали исследования, снижение температуры начала кипения керосина, а также добавление тяжелого бензина не оказывают существенного влияния на температуру помутнения смеси. При введении в дизельные фракции 10% масс. гидроочищенной фракции 140...180 °С их температура помутнения снижается не более чем на 1 °С.

Следовательно, эффективность влияния керосинов на снижение температуры помутнения дизельных фракций определяется содержанием в смеси *n*-парафинов и их молекулярно-массовым распределением, а также растворяющей способностью по отношению к *n*-парафинам, входящих в состав смеси изопарафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. При этом содержание ароматических углеводородов заметного влияния на снижение температуры помутнения не оказывает. Так, введение 1% масс. смеси ароматических углеводородов, состоящей из алкилбензолов $C_9...C_{10}$ с преобладанием триметилбензолов, вообще не оказало никакого влияния на температуру помутнения исследуемых дизельных фракций. Смесь ароматических углеводородов имела следующие свойства: интервалы выкипания от 160 до 200 °С; показатель преломления n_D^{20} составил 1,5043; температура начала кристаллизации минус 28 °С; плотность при 20 °С составила 879,8 кг/м³.

Важная практическая задача при получении зимних дизельных топлив путём смешивания различных компонентов – прогнозирование температуры помутнения смесей. В результате корреляционно-регрессионного анализа данных получено уравнение, позволяющее прогнозировать температуру помутнения дизельного топлива ($T_{\text{пом}}$, °С) сложного компонентного состава в зависимости от его плотности при 15 °С и содержания фракции, выкипающей при 250 °С, с точностью (± 2) °С при уровне надежности 95%:

$$T_{\text{пом}} = 0,0148 \cdot R - 0,6 \cdot V_{250^\circ\text{C}},$$

где R – плотность при 15 °С, кг/м³; $V_{250^\circ\text{C}}$ – содержания в дизельном топливе фракции, выкипающей при 250 °С, % об.

Объём выборки составил 173 наблюдения. Диапазон прогнозирования температуры помутнения – от минус 5 °С до минус 32 °С. Границы изменения переменных: R – от 815,9 до 839,2 кг/м³; $V_{250^\circ\text{C}}$ – от 25,8 до 69,6% об. Коэффициент множественной корреляции регрессионного уравнения равен 0,989. Критерий Фишера F равен 3929,3. Статистическая значимость – t -статистика факторов R и $V_{250^\circ\text{C}}$ равна соответственно 26,7 и 47,8. Это свидетельствует о том, что статистически температура помутнения в большей степени связана с фракционным составом топлива, чем с его плотностью. Чем больше в смесевом дизельном топливе фракции, выкипающей при температуре 250 °С, тем ниже его температура помутнения. Полученное уравнение рекомендуется применять для смесей, состоящих из гидроочищенных дизельных фракций, дизельных фракций процесса гидрокрекинга и керосинов, при условии, что при 180 °С перегоняется не более 3% об. смеси, а 95% от её объёма выкипает в диапазоне температур от 281,5 до 356,6 °С.

Заключение. Температура помутнения дизельных фракций зависит от содержания в них высокоплавких парафинов. Их удаление путём снижения температуры конца кипения фракции и тем самым облегчение её фракционного состава является наиболее простым и эффективным способом снижения температуры помутнения гидроочищенной дизельной фракции и дизельной фракции, полученной в процессе гидрокрекинга вакуумных газойлей. Введение в состав дизельного топлива керосинов с целью снижения его температуры помутнения малоэффективно. При этом интенсивность снижения температуры помутнения смеси зависит от происхождения и свойств смешиваемых компонентов. Снижение температуры начала кипения дизельного топлива и увеличение содержания в нём ароматических углеводородов не способствует снижению его температуры помутнения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Энглин, Б.А. Применение моторных топлив при низких температурах / Б.А. Энглин. – М. : Химия, 1980. – 208 с.
- 2 Камешков, А.В. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (Обзор) / А.В. Камешков, А.А. Гайле // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 29. – С. 49–60.
- 3 Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник / Р.А. Мейерс. – пер. с англ. 3-го изд. ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
- 4 Сериков, Т.П. Новые установки Атырауского НПЗ: установка гидроочистки и депарафинизации дизельного топлива : учеб. пособие / Т.П. Сериков, Б.Б. Оразбаев. – Алматы : Эверо, 2008. – 163 с.

- 5 Опыт получения дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами / В.В. Якушев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. – № 11. – С. 29–30.
- 6 Современные технологии производства дизельных топлив / В.А. Хавкин [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 4 – С. 17–25.
- 7 Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Ч. II / Д.Н. Герасимов, [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – № 2. – С. 30–45.
- 8 Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 293. – P. 1–10.
- 9 Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites. / J.A. Martens [et al.] // Catalysis Today. – 2001. – V. 65. – P. 111–116.
- 10 Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками / А.И. Груданова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 12. – С. 3–7.
- 11 Diesel Fuels Technical Review. Chevron Corporation. 2007. – P. 116.
- 12 Hassan Ali. Cloud Point Depressants / Ali Hassan // Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering, 2012. – P. 147.
- 13 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. 18–20.
- 14 Cloud point depressants for middle distillate fuels : Pat US 6143043 / Maged G. Botros, West Chester, Ohio. – Оpubл. 07.11.2000.
- 15 Башкатова, С.Т. Присадки к дизельным топливам / С.Т. Башкатова. – М. : Химия, 1994. – 256 с.
- 16 Маннапов, И.В. Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения / И.В. Маннапов, А.Ю. Спашенко // Нефтегазовое дело : электрон. науч. журн. – 2014. – № 3. – С. 168–186.
- 17 Лобашова, М.М. Улучшение качества дизельных и котельных топлив присадками / М.М. Лобашова : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 ; Всероссийский науч.-исслед. ин-т по переработке нефти. – М., 2014. – 125 с.
- 18 Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / И.Г. Анисимов [и др.] ; под ред. В.М. Школьников. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М. : Издат. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
- 19 Лобашова, М.М. Химмотология / М.М. Лобашова. – М. : Химия, 1986. – 368 с.

Поступила 20.08.2018

METHODS OF REGULATING THE CLOUD POINT OF DIESEL FUELS

A. YERMAK, I. BURAYA, A. SPIRIDONOV, E. SYUBAREVA, I. KOVALYOVA

The analysis of requirements to quality of modern diesel fuels of winter classes is carried out. Methods of regulation the cloud point of diesel fuels are considered. Advantages and disadvantages of catalytic dewaxing of diesel fractions are analyzed. The literature data on the use of depressant additives to reduce the cloud point of diesel fuel and their efficiency are presented. The effect of the fractional composition on the cloud point of the hydrotreating and hydrocracking diesel fractions is studied. The estimation of the decrease in the cloud point of diesel fractions with the addition of kerosene of different origin was carried out. The regularities of changes in the cloud point of diesel fuels from their fractional composition, physical and chemical properties, the content of high-melting paraffins and aromatic hydrocarbons are revealed. A regression equation for predicting the cloud point of diesel fuel of multicomponent composition is proposed.

Keywords: diesel fuel, cloud poin, fractional composition, kerosene, hydrotreating, hydrocracking.