

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.11-665.658.26-665.654.2

DOI 10.55421/1998-7072_2025_28_2_39

М. А. Кеймиров, А. Т. Хангельдиев, Н. Г. Хоммадова

СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ОБЪЕМА И УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРООЧИЩЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ключевые слова: нефтепродукты, дизельное топливо, гидроочистка, легкие газойли, установки, вакуумная, каталитический крекинг, замедленное коксование, присадки, смазывающие, депрессионные, диспергирующие.

В работе приведены результаты получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками по разработанному способу. Сущность разработанного способа заключается в том, что дизельное топливо «Гидро Плюс» производится на установке гидроочистки дизельного топлива путем объединения дизельных фракций атмосферно-трубчатых установок и легких газойлей вакуумных установок, установки каталитического крекинга, а также установки замедленного коксования и гидроочисткой полученной смеси водородосодержащим газом, образующегося на установке каталитического риформинга. После гидроочистки в его состав добавляется технический керосин (до 15%) произведенный на атмосферно-трубчатых установках. В предлагаемом способе увеличения объема и улучшения эксплуатационных свойств гидроочищенного дизельного топлива (экологическое чистое топливо) для нивелирования и улучшения некоторых технических показателей данного топлива предлагается использовать следующие присадки: Kerofluks 6100 - данная присадка препятствует образованию кристаллов взаимосвязанных углеводородов предельного ряда, в результате чего происходит снижение предельной температуры фильтрования и температура замерзания получаемого дизельного топлива; Kerofluks 3614 - данная присадка действует как диспергатор парафинов за счет уменьшения размеров образующихся кристаллов алканов парафинового ряда, а также за счет сил электростатического действия; Kerokorr LA99C - данная присадка увеличивает смазывающие свойства дизельного топлива, в результате чего увеличивается износостойкость и эксплуатационный ресурс двигателя. Кроме того добавление определенного количества технического керосина к полученному экологически чистому дизельному топливу приводит к общему увеличению объема выпускаемого продукта, а также улучшению некоторых эксплуатационных характеристик конечного продукта (температуры возгорания и температуры замерзания).

М. А. Keymirov, A. T. Khangeldiyev, T. G. Khommadova

METHOD OF VOLUME INCREASE AND IMPROVEMENT OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF HYDROTREATED DIESEL FUEL

Keywords: petroleum products, diesel fuel, hydrotreating, light gasoil, installations, vacuum, catalytic cracking, delayed coking, additives, lubricating, depressing, dispersing.

The paper presents the results of obtaining diesel fuel with improved characteristics using the developed method. The essence of the developed method is that the Hydro Plus diesel fuel is produced in a diesel fuel hydrotreating unit by combining diesel fractions from atmospheric-tubular units and light gas oils from vacuum units, a catalytic cracking unit, and a delayed coking unit and hydrotreating the resulting mixture with hydrogen-containing gas formed in a catalytic reforming unit. After hydrotreating, technical kerosene (up to 15%) produced in atmospheric-tubular units is added to its composition. In the proposed method for increasing the volume and improving the performance properties of hydrotreated diesel fuel (ecologically clean fuel), the following additives are proposed to be used to level and improve some technical indicators of this fuel: Kerofluks 6100 - this additive prevents the formation of crystals of interconnected hydrocarbons of the limiting series, resulting in a decrease in the maximum filtration temperature and the freezing temperature of the resulting diesel fuel; Kerofluks 3614 - this additive acts as a paraffin dispersant by reducing the size of the resulting crystals of paraffin alkanes, as well as due to electrostatic forces; Kerokorr LA99C - this additive increases the lubricating properties of diesel fuel, resulting in increased wear resistance and service life of the engine. In addition, adding a certain amount of technical kerosene to the resulting environmentally friendly diesel fuel leads to an overall increase in the volume of the product produced, as well as an improvement in some performance characteristics of the final product (flash point and freezing point).

Введение

Дизельное топливо, которое составляет 28-30% от общего количества перерабатываемой нефти-это один из видов моторных топлив, широко используемое в наземном (автомобили, трактора, тепловозы и др.) и водном транспорте. Дизельные топлива представляют из себя смесь C_{14} - C_{19} углеводородов, перегоняемые в интервале температуры 150-320 и 180-360°C.

Сущность способа производства «Гидро Плюс» заключается в том, что исходными компонентами сырья, которое подвергается гидроочистке водородосодержащим газом, помимо дизельных фракций атмосферно-трубчатых установок являются легкие газойли вакуумных установок, установки каталитического крекинга и установки замедленного коксования. Данные процессы получения гидроочищенного дизельного топлива (получение исходной смеси и ее гидроочистка) одновременно

проводится на установке гидроочистки дизельного топлива, где используется водородосодержащий газ установки каталитического риформинга. Далее в его состав добавляется технический керосин (до 15%) произведенный на атмосферно-трубчатых установках, а также соответствующие смазывающие, депрессионные и диспергирующие присадки. При получении дизельного топлива по этому способу увеличивается его выход и улучшаются его эксплуатационные характеристики (для всех времен года).

Современные реалии времени предъявляют особые требования к выпуску продукции промышленности и сельского хозяйства. Это также относится и к различным видам топлива, производимые на нефтеперерабатывающих заводах. Вопросы экологии и загрязнения окружающей среды приводят к определенным ограничениям по содержанию вредных веществ в топливе, в том числе и серы [1-5].

Кроме того развитие науки и техники, эксплуатация машин и механизмов в различных условиях, в том числе и климатических выдвигает свои специфические технические требования к используемому топливу: октановое число или цетановое число, температура вспышки топливной смеси и т.д [1-2].

Известно множество технических и технологических решений в вопросе уменьшения содержания вредных газов при сжигании различного вида топлива. Уменьшение содержания вредных серосодержащих соединений в выхлопных газах осуществляется путем уменьшения количества серосодержащих компонентов в топливе, которое чаще всего подвергается гидроочистке водородосодержащим газом при определенных условиях [5-8]. Таким образом, процесс гидроочистки топлива является составной частью технологической цепочки производства высококачественного дизельного топлива.

Вопросы соответствия технических характеристик производимого топлива техническим требованиям, предъявляемые к топливу обычно решаются подбором фракционного состава компонентов нефтепродукта, где большое значение имеет содержание различных углеводородов в их составе. При этом необходимо также учитывать содержание вредных примесей в топливе.

Нивелирование эксплуатационных характеристик получаемого дизельного топлива с улучшенными характеристиками также осуществляется путем использования присадок различного предназначения, например антипригарных, депрессионных, повышающие цетановое число (цетановый индекс) и др. Количество, добавляемого в дизельное топливо присадок, обычно составляет 0,5-2%.

Одной из важной эксплуатационной (моторной) характеристикой дизельного топлива является его способность к самовозгоранию после подачи (впрыскивания) и сжатия воздушно-топливной смеси в цилиндре. При этом важное значение имеет показатель промежутка между впрыскиванием топлива и его самовозгорания, а также скорость

сгорания топлива, которое должно быть равномерным. Здесь необходимо отметить и то, что при эксплуатации дизельного топлива в различных условиях имеет значение температура возгорания и температура замерзания дизельного топлива. Этим свойствам обычно соответствует топливо с большим содержанием нормальных парафинов (алканов) и меньшим содержанием ароматических углеводородов. Температура возгорания таких топлив низкое, а промежуток между впрыскиванием и самовозгоранием топлива маленький. В качестве такого вида топлива, которое добавляется в дизельное топливо, чаще всего используются определенные марки керосина.

Среди альтернативных способов получения дизельного топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками (экологически чистое топливо) необходимо отметить способы получения синтетического дизельного топлива, где в качестве сырья могут быть использованы различные химические соединения органической природы, например на основе диметилового эфира, полученного из синтез газа.

Наличие, чаще всего в составе синтетических дизельных топлив кислородсодержащих соединений приводит к повышению некоторых эксплуатационных свойств топлива, в частности полнота сгорания топлива, температура возгорания топливной смеси и др.

Конечно, кроме множество преимуществ, синтетическое дизельное топливо имеет и определенные недостатки, которые обычно устраняются путем использования добавок и присадок. Среди этих недостатков главными являются сложность технологического осуществления процесса получения синтетического топлива и его относительная высокая себестоимость. Современный уровень развития науки и технологии позволяет решать указанные недостатки. Уже известны и внедряются в производство некоторые технологические разработки в этой области, например «Процесс Tigas» компании «Haldor Torsoe» и «Амосо» [4]. В этих разработках для получения синтетического топлива в качестве сырья используется дешевый природный газ.

В литературе приводятся множество примеров разработок, которые относятся к способам улучшения качества нефтепродуктов получаемых при переработке нефти. Для нас особый интерес представляли разработки на примере получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками.

Так наиболее близким в решении данного вопроса является Патент России RU № 2387700 [6] – в этом изобретении в начале на атмосферно-трубчатых установках получают дизельные фракции с температурой кипения 171-341 °С. Дизельная фракция с температурой кипения выше 341 °С вместе с мазутом направляется на повторную переработку на вакуумную установку. Дизельные фракции с вакуумной установки, кипящие в промежутке 141-304 °С и 226-326 °С, смешиваются с дизельными фракциями получаемых с атмосферно-трубчатых

установок. После полученная смесь очищается на установке гидроочистки. Температура кипения полученного дизельного топлива не превышает 340°C. Так как температура кипения используемых в качестве дизельного топлива фракций не превышает 340°C, соответственно уменьшается исходный объем сырья для получения готового продукта. Преимущество этого способа – использование дизельных фракций получаемых при температуре ниже 341 °C (потому что в состав дизельной фракции полученной при температуре выше 341 °C переходит много дибензотиофенов – серных соединений с пространственной структурой, трудноудаляемые при процессе гидроочистки) позволяет уменьшить количество серы в составе получаемого дизельного топлива до 10 ppm.

Другой способ получения дизельного топлива, содержащий мало серы в составе, излагается в Патенте России №2247140 [7]. В этом способе легкая дизельная фракция, температура кипения которой не превышает 300°C (что также намного уменьшает исходный объем сырья для получения продукции) подвергается двухступенчатой гидроочистке. Этот процесс проводится при высокой температуре и давлении. В результате, получаемая гидроочищенная дизельная фракция компонуется.

Также суть способа получения дизельного топлива с очень малым содержанием серы в составе излагается в Патенте России №2303624 [8]. В этом способе, для получения дизельного топлива с очень малым содержанием серы в составе, дизельная фракция в промежутке 180-360 °C подвергается двухступенчатой гидроочистке, т.е. гидрогенизат, полученный на первой ступени очищается от серы (до 10 ppm) на второй ступени. Недостаток изложенных последних двух способов – многоступенчатость их исполнения. В свою очередь, этим можно охарактеризовать высокое потребление энергии и малый выход дизельного топлива при осуществлении этих способов.

Экспериментальная часть

Свойства и характеристики сырьевых компонентов, добавок и полученного продукта (экологически чистое гидроочищенное дизельное топливо с улучшенными характеристиками) определены нижеследующими способами:

1. Отбор проб гидроочищенного дизельного топлива осуществляли по TDS (ГОСТ)-2517-2012. Объемы объединенных проб составляли 2дм³.
2. Определение цетанового индекса-TŞ 05766698-87-2006 и ASTM D 976-04a.
3. Фракционный состав-TDS (ГОСТ)-2177.
4. Массовая доля серы в составе гидроочищенного дизельного топлива- TŞ 05766698-41-2004 и ASTM D 5453-93.
5. Массовая доля азота- TŞ 05766698-83-2006 и ASTM D 4629-96.
6. Температура воспламенения в закрытом тигле- TŞ 05766698-86-2006 и ASTM D 93-02 или TDS -6356.
7. Массовая доля воды- TŞ 05766698-85-2006 и ASTM D 6304-04a.
8. Массовая доля полициклической ароматики -

- TŞ 05766698-84-2006 и ASTM D 5186-99.
9. Температуру застывания- TŞ 05766698-43-2004 и ASTM D 97-96 или TDS-20287.
 10. Коэффициент фильтрования- TDS-19006.
 11. Цветность гидроочищенного дизельного топлива- TŞ 05766698-48-2004 и ASTM D 1500-96 или TDS -2084.
 12. Кинематическая вязкость при 20°C- TŞ 05766698-44-2004 и ASTM D 445-96 или TDS -33.
 13. Зольность гидроочищенного дизельного топлива- TDS-1461.
 14. Коксуемость 10%-го остатка - TDS-19932.
 15. Испытание гидроочищенного дизельного топлива на медной пластинке - TDS-6321.
 16. Плотность при 20°C- TŞ 05766698-40-2004 и ASTM D 4052-96 или TDS-3900.

На ТКНПЗ (Туркменбашинский комплекс нефтеперерабатывающих заводов) для производства дизельного топлива «Гидро Плюс» в качестве составных частей сырья (компоненты, 847,85кг/т) добавляются:

- дизельные фракции (360°C), получаемые при перегонке нефти на атмосферно-трубчатых установках (АТ-2, АТ-3, АТ-6, АТ-7);
- легкие вакуумные газойли (фракция до 360°C) вакуумных установок ВТ-2 и ВТ-3;
- легкие газойли (фракция до 340°C) установки каталитического крекинга (MSCC);
- легкие газойли (фракция до 360°C) установки замедленного коксования (УЗК-3, в перспективе УЗК-ДАГ).

Водородсодержащий газ, образующийся на установке каталитического риформинга (CCR) используется при совместной гидроочистке перечисленных фракций.

При производстве товарного дизельного топлива «Гидро Плюс» в его состав также до 15% добавляется технический керосин (фракция до 300°C – 150кг/т), производимый на атмосферно-трубчатых установках АТ-2 и АТ-3.

При получении товарного дизельного топлива «Гидро Плюс» для улучшения его эксплуатационных характеристик используются присадка Keroflaks 6100 в количестве 1,5кг/т (это присадка предотвращает образования системы кристаллов взаимосвязанных парафинов в составе производимого дизельного топлива, в результате чего значительно снижается предельная температура фильтрования и температура замерзания среднестиллятных топлив), присадка Keroflaks 3614 в количестве 0,4 кг/т (это присадка путем уменьшения размеров кристаллов парафинов, а также за счет электростатического действия действует как диспергатор парафинов) и присадка Kerocont LA99C в количестве 0,25кг/т (это присадка увеличивает смазывающие свойства дизельных топлив с низким содержанием сернистых и ароматических соединений).

На рисунке 1 показана принципиальная технологическая схема производства дизельного топлива «Гидро Плюс» на ТКНПЗ по разработанному способу.

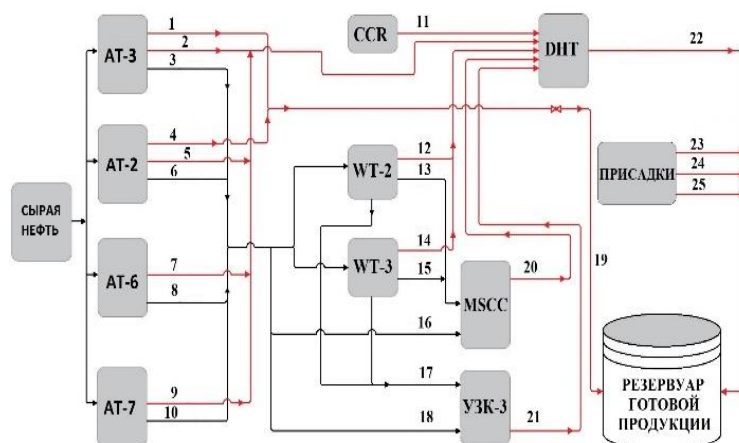


Рис. 1 - Принципиальная технологическая схема производства дизельного топлива «Гидро Плюс» на ТКНПЗ, где потоки: 1, 4, 19 - технического керосина, 2, 5, 7, 9 - дизельных фракции, 3, 6, 8, 10, 16, 18 - мазута, 17 - гудрона, 13, 11 - водородосодержащего газа, 12, 14 - легких вакуумных газойлей, 20 - легких газойлей каталитического крекинга, 21 - легких газойлей коксовой установки, 23, 24, 25 - присадок, соответственно смазывающие, депрессионные, диспергирующие

Fig. 1 - Principal technological scheme of production of diesel fuel “Hydro Plus” at TKNPZ, where the flows are: 1, 4, 19 - technical kerosene, 2, 5, 7, 9 - diesel fractions, 3, 6, 8, 10, 16, 18 - fuel oil, 17 - tar, 13, 11 - hydrogen-containing gas, 12, 14 - light vacuum gas oils, 20 - light catalytic cracking gas oils, 21-light gas oils of coke unit, 23, 24, 25 - additives, respectively lubricating, depressing, dispersing ones

При анализе пробы дизельного топлива с использованием разработанного способа получения дизельного топлива «Гидро Плюс» на ТКНПЗ получены следующие результаты (табл.1).

Таблица 1 - Основные показатели дизельного топлива, произведенного по разработанному способу

Table 1 - Main indicators of diesel fuel produced by the developed method

Наименование показателя	Норма
Массовая доля серы, %, (ppm), не более	0,005 (50ppm)
Цетановый индекс, не менее	45
Фракционный состав:	
50% перегоняется при °C, не более	280
95% перегоняется при °C, не более	360
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, не ниже °C,	55
Массовое доля воды, %, (ppm), не более	0,02
Массовая доля полициклической ароматики, %, не более	11,0
Температура застывания, °C, не выше	минус 30
Предельная температура фильтруемости, °C, не более	минус 15
Цветность, не более: единиц ASTM или единиц ЦНТ	2,0 2,0
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с, (сSt)	1,5-4,0
Зольность, %, не более	0,01
Коксуемость 10%-ного остатка, %, не более	0,25
Испытание на медной пластинке	выдерживает
Плотность при 20°C, г/м ³ , не более	0,840

Как видно из таблицы 1 полученное дизельное топливо имеет следующие характеристики: цетановый индекс [9] составляет не менее 45; температура вспышки [10] не ниже 55°C; температура застывания [11] не выше минус 30 °C; коксуемость 10%-ного остатка [12] не более 0,25%; плотность [13] при 20°C не более 0,840 г/м³; массовая доля серы [14] не более 0,005% (50ppm). Таким образом, основные показатели произведенного по вышеизложенному способу дизельного топлива «Гидро Плюс» полностью удовлетворяют требованиям ТШ 0566698-22-2024 [15] по составным частям (компонентам) и качественным характеристикам.

Заключение

1. Разработан способ производства дизельного топлива «Гидро Плюс», отличающийся увеличением выхода продукта и улучшением его эксплуатационных характеристик (для всех времен года) за счет объединения кроме дизельных фракций атмосферно-трубчатых установок с легкими газойлями вакуумных установок, установки каталитического крекинга, установки замедленного коксования и гидроочистки водородосодержащим газом, образующегося на установке каталитического риформинга и с добавлением технического керосина атмосферно-трубчатых установок и соответствующих смазывающих, депрессионных, диспергирующих присадок.

2. Разработанный способ получения дизельного топлива внедрен на Туркменбашинском комплексе нефтеперерабатывающих заводов (ТКНПЗ).

Литература

- Агабеков В.Е., Косяков В.К., Ложкин В.М. Нефть и газ: добыча, комплексная переработка и использование.- Минск: Изд. БГТУ, 2003. -376с.

2. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и промышленного газа: учебное пособие для вузов. -2-е издание. -М. Химия, 2001.-568с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей: учебное пособие для вузов. -М.: Химия, Колос С, 2004. -456с;
4. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шершун И.Г., Кореляков Л.В. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. -М.: ЦНИИТЭ нефтехим., 2002. -292с.
5. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: учебник для вузов/ под ред. М.Ю.Доломатова и Э.Г.Теляшева. -М.: Химия, 2002. -608с.
6. Дуров О.В., Гаврилов Н.В. Накипова И.Г. и др. Способ получения дизельного топлива. Патент России RU № 2387700 C1, C10G 69/10 2006.
7. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И. и др. Способ получения дизельного топлива. Патент России RU №2247140 C2, МПК C10G 65/16, 2001.
8. Тараканов Г.В., Лыкова Л.Ф., Тараканов А.Г., Нурахмедова А.Ф. Способ получения сверхмалосернистого дизельного топлива. Патент России RU №2303624 C1, МПК 10G 65/04, 2006.
9. An American National Standart. Designation: 976-04a. Standart Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels.
10. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
11. ГОСТ 20287-23. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.
12. ГОСТ 19932-99. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона.
13. An American National Standart. Designation: D 4052-96. Standart Test Method for Density and Relative Density of Liquides by Digital Density Meter.
14. An American National Standart. Designation: D 5453-00^{e1}. Standart Test Method for Determination of Total Sulfar in Light Hidrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.
15. TŞ 0566698-22-2024. Топливо дизельное Hudro Plus. Технические условия ТКНПЗ. Главная Государственная Служба Туркменстандартлары».
2. Manovyan A.K. Technology of primary processing of oil and industrial gas: textbook for universities. -2nd edition. -M. Chemistry, 2001.-568 p.
3. Manovyan A.K. Technology of processing of natural energy carriers: textbook for universities. -M.: Khimiya, Kolos S, 2004. -456 p;
4. Somov V.E., Sadchikov I.A., Shershun I.G., Korelyakov L.V. Strategic priorities of Russian oil refining enterprises. -M.: TsNIITE petrochem., 2002. -292 p.
5. Abrosimov A.A. Ecology of hydrocarbon systems processing: textbook for universities/edited by M.Y.Dolomatov and E.G.Telyashev. -M.: Chemistry, 2002. -608 p.
6. Durov O.V., Gavrilov N.V., Nakipova I.G. et al. Method of obtaining diesel fuel. Russian patent RU № 2387700 C1, C10G 69/10 2006.
7. Loginov S.A., Kapustin V.M., Lugovskoy A.I. et al. Method of obtaining diesel fuel. Russian Patent RU № 2247140 C2, MPK C10G 65/16, 2001.
8. Tarakanov G.V., Lykova L.F., Tarakanov A.G., Nurakhmedova A.F. Method of obtaining super low-sulfur diesel fuel. Russian patent RU № 2303624 C1, MPK 10G 65/04, 2006.
9. An American National Standard. Designation: 976-04a. Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels.
10. GOST 6356-75. Petroleum products. Method for determination of flash point in closed crucible.
11. GOST 20287-23. Petroleum products. Methods for determination of yield and solidification temperatures.
12. GOST 19932-99. Petroleum products. Determination of coking ability by the Conradson method.
13. An American National Standard. Designation: D 4052-96. Standart Test Method for Density and Relative Density of Liquides by Digital Density Meter.
14. An American National Standard. Designation: D 5453-00^{e1}. Standart Test Method for Determination of Total Sulfar in Light Hidrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.
15. TŞ 0566698-22-2024. Diesel fuel Hudro Plus. Technical conditions TKNPZ. Main State Service of Turkmenstandartlary”.

References

1. Agabekov V.E., Kosyakov V.K., Lozhkin V.M. Oil and gas: extraction, complex processing and utilization.-Minsk: Izd. BSTU, 2003. -376 p.

© **М. А. Кеймиров** – доктор химических наук, заведующий лаб. Химия и технология нефти и газа, Институт химии Академии наук Туркменистана (ИХ АНТ), Ашхабад, Туркменистан, muradkeymirov@gmail.com; **А. Т. Хангельдиев** – вед. науч. сотрудник, ИХ АНТ, azizhangeldi59@gmail.com; **Н. Г. Хоммадова** – аспирант, ИХ АНТ, nazikhommad1984@gmail.com.

© **М. А. Keymirov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the Laboratory of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Turkmenistan (IC AST), Ashkhabad, Turkmenistan, muradkeymirov@gmail.com; **A. T. Khangeldiyev** – Leading Researcher, IC AST, azizhangeldi59@gmail.com; **N. G. Khommadova** – PhD-student, IC AST, nazikhommad1984@gmail.com.