

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Савич С.А., Григорьев А.В., Смирнова Е.В.

научный руководитель канд. хим. наук Бурюкин Ф. А.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

В последнее время ежегодно увеличивается доля легкового автотранспорта, использующего дизельное топливо (далее – ДТ). В период с 2009 по 2013 год среднегодовой темп прироста автотранспорта, работающего на ДТ, составил ~6% [1]. Следует отметить, что потребность в зимнем и арктическом ДТ составляет 40% от общего потребления. Однако, российскими НПЗ производится в основном летнее ДТ (85%), зимнего ДТ выпускается в 6 раз меньше (14%), арктическое ДТ составляет 1% от объема производства [2].

В настоящее время в России действует ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО», регламентирующий выпуск ДТ ЕВРО по 6 сортам для использования в условиях умеренного климата (А, В, С, D, E, F) и 5 классов для использования в условиях холодного и арктического климата (0, 1, 2, 3, 4, 5).

Для зимних ДТ требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих парафинов нормального строения при оптимальном соотношении с низкокипящими n-парафинами C₁₀-C₁₅, углеводородами изостроения и моноциклическими ароматическими углеводородами, которые являются растворителями высококипящих n-парафинов [3].

Можно сделать вывод, что дефицит выпуска зимних видов ДТ объясняется тем, что при производстве низкозастывающих топлив требуется снизить температуру конца кипения дизельной фракции, что приводит к снижению суммарного выхода светлых нефтепродуктов. При организации производства низкозастывающих ДТ с ультранизким содержанием серы нефтеперерабатывающим предприятиям необходимо одновременно решать две сложные задачи: улучшение низкотемпературных свойств и значительное углубление гидроочистки.

Включение в технологическую схему НПЗ процесса каталитической гидродепарафинизации позволяет в широких пределах преобразовывать химический состав исходного сырья, значительно увеличить степень его использования и, следовательно, повысить выход и качество целевых продуктов.

Опыт производства в России низкозастывающих ДТ с содержанием серы 50 и 10 ppm показывает, что процесс депарафинизации в среде водорода хорошо интегрируется с процессом глубокого гидрообессеривания. Для внедрения процесса гидродепарафинизации можно использовать существующие установки гидроочистки без существенных изменений технологической схемы или строительства новых установок.

Внедрение процесса гидродепарафинизации, совмещенного с процессом гидроочистки, стало в 2006 г. одним из этапов модернизации производств Ачинского НПЗ, направленной на обеспечение выпуска летних и зимних ДТ, соответствующих современным экологическим и эксплуатационным требованиям [3].

Техническое перевооружение установки гидроочистки ДТ (секция 300/1), входящей в комбинированную установку по переработке нефти ЛК-6Ус, включало в себя ввод в строй дополнительного реактора (Р-301А), установленного последовательно с существующим реактором гидроочистки (Р-301), и реконструкцию блока стабилизации, так как процесс гидродепарафинизации связан с гораздо более

высоким выходом углеводородного газа и бензина, чем было предусмотрено в первоначальном проекте.

В настоящее время технологический процесс получения ДТ ЕВРО на Ачинском НПЗ включает в себя следующие технологические операции:

- Электрообезвоживание и электрообессолевание нефти (установка ЭЛОУ);
- Прямая атмосферная перегонка нефти (секция 100 установки ЛК-6Ус) с получением керосиновой прямогонной фракции, дизельной фракции и прямогонного погона утяжеленного фракционного состава (далее – УФС);
- Вакуумная перегонка мазута на вакуумной колонне К-1 установки ВТ-битумная с получением барометрического соляра (фракции до 350 °С) и верхнего циркуляционного орошения (фракция до 360 °С);
- Каталитическая депарафинизация и гидроочистка смеси фракций (секция С-300/1 установки ЛК-6Ус): средней дизельной фракции колонны К-103/2, прямогонного погона УФС колонны К-103/3, барометрического соляра и верхнего циркуляционного орошения колонны К-1 установки ВТ-Битумная с получением гидроочищенных (далее -г/о) компонентов: бокового погона колонны К-301 и дизельной фракции (куб колонны К-301);
- Гидроочистка керосиновой прямогонной фракции (секция С-300/2 установки ЛК-6Ус) с получением г/о керосиновой фракции;
- Смешение компонентов с получением базового ДТ;
- Вовлечение в базовое топливо присадок с получением товарного ДТ требуемого качества;
- Контроль качества в ходе изготовления и окончательная приемка продукции.

В зимнее время Ачинский НПЗ производит ДТ класса 2 вид II. Рассматривая различные современные технологии перехода на производство ДТ для арктического климата класса 4 вид III, специалисты предприятия, основываясь на исследованиях, выполненных в Институте нефти и газа СФУ, пришли к выводу о необходимости реализации следующих мероприятий:

1. Переобвязка реактора Р-301Б объемом 110 м³ с включением первым в системе хода сырья и реактора Р-301А объемом 70 м³ с включением вторым по ходу сырья (рис. 1).

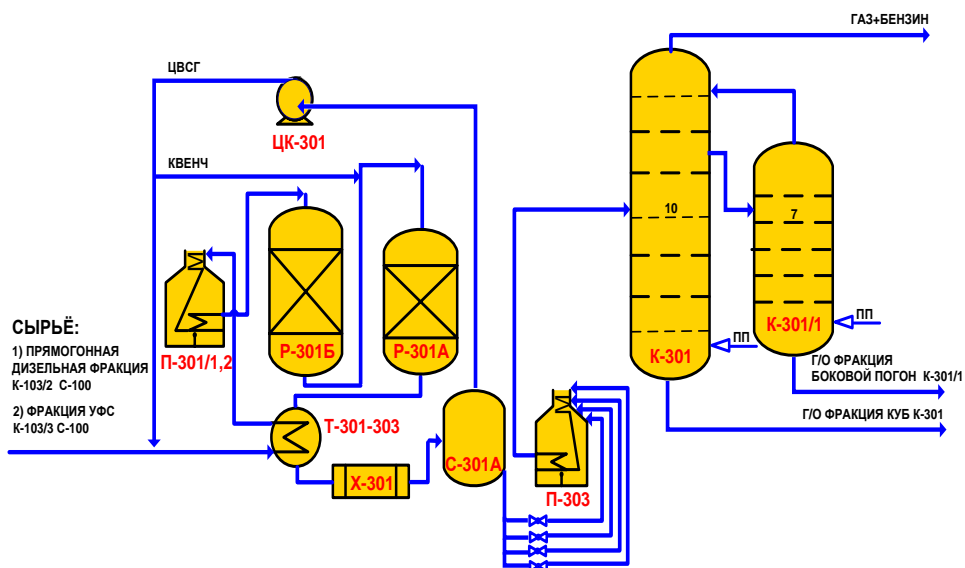


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема секции гидроочистки ДТ С-300/1, где: Р-301А – реактор депарафинизации; Р-301Б – реактор гидроочистки; П-301/1,2, П-303 – печь; ЦК-301 – циркуляционный компрессор водородсодержащего газа; Т-301-

303 – теплообменники реакторного блока; X-301 – воздушный холодильник; С-301А – сепаратор высокого давления; К-301 – колонна стабилизации; К-301/1 – колонна стабилизации бокового погона К-301; ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ; пп - перегретый водяной пар; г/о – гидроочищенная фракция.

Данное технологическое решение связано с тем, что реакции в процессе гидроочистки дизельных фракций носят экзотермичный характер. Реактор с катализатором депарафинизации в этом случае должен быть вторым по ходу сырья с возможностью регулирования температурного режима работы реакторного блока путем подачи квенча (холодного водорода).

Сырьем секции С-300/1 является смесь фракций К-103/2 и К-103/3 из секции 100. Соотношение фракций зависит от поставленной производственной задачи: при производстве ДТ зимнего доля фракции К-103/2 в соотношении с фракцией К-103/3 увеличивается. При производстве дизельного топлива летнего увеличивается доля фракции К-103/3 в сырье секции 300/1, а избыток К-103/2 выводится на приготовление топлива маловязкого судового или в резерв для последующего приготовления ДТ летнего.

В реакторе Р-301Б на катализаторах гидрообессеривания KF-757-1.3Q STARS фирмы ALBEMARLE и HR-626 фирмы «AXENS» происходит гидрирование сернистых, азотистых, кислородсодержащих и непредельных соединений содержащихся в смесевом сырье. Реакции гидрирования прямогонных фракций протекают с незначительным тепловым эффектом, в результате чего температура на выходе из реактора может повышаться на $10 \div 20$ °С.

Газосырьевая смесь (далее – ГСС) идет в реактор Р-301А, где на катализаторе обессеривания и деазотирования KF-859-1.5Q и катализаторе депарафинизации KF-1102-3 фирмы «ALBEMARLE» происходит частичный гидрокрекинг углеводородов C₁₄-C₁₆ с образованием легких углеводородов и частичной изомеризацией, а также образование легких бензиновых фракций (эндотермические реакции).

При температуре 400°С входа ГСС по предложенной схеме в Р-301Б, предполагаемая температура выхода ГСС из реактора составит 420-425°С, что является предельной температурой для работы катализатора депарафинизации. Это обстоятельство регламентирует необходимость использования линии подачи квенча (температура квенча 80 °С) на вход ГСС в Р-301А. Отсутствие подачи квенча на вход в Р-301А может вызвать более значительный крекинг с выделением углеводородного газа и бензиновой фракции, что значительно снизит выход балансового количества ДТ.

Проектирование переобвязки реакторов позволит стабильно получать ДТ с содержанием серы ниже 50 ppm. Причем реактор депарафинизации возможно подключить с байпасной линией, для исключения потерь выхода ДТ в летний период работы.

С перспективным переходом на производство ДТ с остаточным (ультранизким содержанием серы (10 ppm)) потребуется более жесткий температурный режим при эксплуатации катализатора гидроочистки.

2. На блоке стабилизации с целью достаточного отбора компонента ДТ зимнего, выводимого боковым погоном из К-301 в отпарную колонну К-301/1 до объемов не менее 80 м³/ч предлагается выполнить следующие мероприятия:

- увеличить диаметр линии вывода бокового погона из К-301 в К-301/1 с ДУ=150 мм до ДУ=200 мм;
- смонтировать запорно-регулирующую арматуру на каждом потоке перед входом в печь П-303;

- произвести расчет печи П-303 с целью увеличения температуры выхода продукта из печи. Необходимость увеличения температуры до 255 °С установлена в период опытного пробеге установки.

Вниз колонны К-301 и колонны К-301/1 подается перегретый водяной пар для снижения парциального давления нефтепродуктов.

3. На секции гидроочистки керосина С-300/2 следует ужесточить температурный режим реактора Р-302, что позволит снизить содержание серы в керосине до уровня 3 ppm и получить компонент ДТ для арктического климата класса 4 вид Ш.

Сотрудниками Института нефти и газа СФУ проведены лабораторные исследования по подбору оптимального состава сырья для получения ДТ класса 4 вид Ш и сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368-2005 для применения в регионах России с холодным и арктическим климатом, результаты экспериментов представлены в табл. 1. Таблица 1 – Показатели качества компонентов для получения ДТ класса 4 вид Ш и сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368-2005.

Наименование	г/о фракция бокового погона К-301/1	г/о дизельная фракция куб К-301	г/о керосиновая фракция С-300/2	НТД на методы испытания
Плотность при 20, кг/м ³	818,7	842,8	795,1	ASTM D 4052
Фракционный состав, °С:				ГОСТ 2177
НК	182	197	155	
10%	200	234	173	
50%	217	270	191	
90%	239	326	206	
96/98%	248	345	214	
Т _{вспышки} , °С	53	65	34	ГОСТ 6356
Предельная температура фильтруемости, °С	-53	-21	-	ГОСТ 22254
Т _{помутнения} / Т _{кристаллизации} , °С	- / -51	- / -17	- / -62	ГОСТ 20287 ГОСТ 5066
Содержание серы, ppm	0,4	1,4	3	ГОСТ Р 51947

Экспериментально составлены компоновки образцов ДТ класса 4 вид Ш и ДТ сорта Е (F) вид II при одновременном производстве этих марок ДТ, а также проведена технико-экономическая оценка предлагаемого варианта производства по сравнению с действующей схемой.

Смешение компонентов ДТ осуществляется в трубопроводе при откачке в товарный резервуар или непосредственно в товарном резервуаре.

Для повышения противоизносных свойств производимых топлив и получения запаса по цетановому числу необходимо компаундирование с противоизносной и цетаноповышающей присадками. Введение присадок осуществляется на узле ввода присадок путем отдельной подачи их концентратов в базовое ДТ. Не исключена возможность подачи присадок в рабочем растворе, что позволит за счет эффективного перемешивания снизить удельные расходы присадок. Расход может меняться в зависимости от качественных характеристик базового топлива.

Результаты лабораторных испытаний (табл. 2) образца ДТ, полученных по предлагаемой схеме модернизации производства, показали, что по фракционному составу, плотности, содержанию серы и температуре помутнения образец соответствует требованиям ГОСТ Р 52368.

Таблица 2 – Показатели качества образца ДТ на соответствие ГОСТ Р 52368-2005.

Наименование	Норма для сорта Е (F) вид II	Фактический показатель с вовлечением пакета присадок	Норма для класса 4 вид III	Фактический показатель с вовлечением пакета присадок
Цетановое число, не менее	51,0	51,2	47	48
Плотность при 15°C, кг/м ³	820-845	833,3	800-840	838,2
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	-15	-21	-44	-49
Массовая доля серы, мг/кг, не более	50	40	10	7,7
T _{вспышки} в закрытом тигле, °С, не ниже	55	56	30	44
Смазывающая способность мкм, не более	460	440	460	396
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,00-4,50	2,8	1,20-4,00	2,01
Фракционный состав, выход до температуры, 180°C, %об., не более 250°C, %об., не более 350°C, %об., не менее 95%об. перегоняется при температуре, не выше	-	-	10	3,0
	65	47	-	-
	85	97	95	98,0
	360	325	-	314

Таким образом, предлагаемая схема модернизации в комплексе с эффективным использованием современного пакета катализаторов фирмы «ALBEMARLE» и «AXENS» позволит Ачинскому НПЗ стабильно производить ДТ класса 4 вид III с необходимыми показателями низкотемпературных свойств, а также выполнять экологические требования по содержанию серы в товарных нефтепродуктах.

Вовлечение г/о керосиновой фракции позволит значительно увеличить производство ДТ зимнего, улучшить его низкотемпературные характеристики и в большей степени вовлечь гидроочищенную фракцию УФС (кубовый продукт К-301).

Незадействованные в производстве ДТ прямогонные дизельные фракции УФС предлагается направить в производство топлива маловязкого судового.

Список используемой литературы

- 1) Интернет-ресурсы. Анализ рынка дизельного топлива в России в 2006-2010 гг, прогноз на 2011-2015 гг. <http://businesstat.ru/>.
- 2) Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Н.Я./ Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов.–2012.–№2.–С.6-8.
- 3) Касюк Ю.М., Дружинин О.А., Мельчаков Д.А., Хандархаев С.В., Пичугин В.М., Твердохлебов В.П./ Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами// Технология нефти и газа.–№ 3.–2009.–С. 12-16.