

Чернявський А.В., Григоров А.Б., д. техн. н., професор

ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА, ОТРИМАНЕ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
Харків, Україна

Ключові слова: морське паливо; фракції; каталізатор; цеоліт; піроліз; полімерна сировина; сірка; стабільність; фізична стабільність.

Вступ. Розширення сировинної бази процесу виробництва моторних палив на сьогоднішній день для України набуває особливого значення. Нездатність вітчизняної нафтопереробної промисловості забезпечити попит на моторні палива пов'язана як з обмеженою наявною сировинною базою, так і зі скороченням внаслідок дефіциту цієї бази виробничих потужностей виробництва. При цьому, виникає гостра потреба у залучанні до виробництва палива альтернативної сировини, використання якої в умовах, що склалися, дозволить отримувати моторні палива з високим рівнем експлуатаційних та екологічних властивостей.

Мета та постановка завдання дослідження. На сьогоднішній день основним джерелом сировини для виробництва різних видів моторних палив, зокрема палив для судноплавства, є «класична» вуглеводнева сировина – нафта. Але за останнє десятиріччя, з огляду на погіршення світової екологічної ситуації та значний попит на моторні палива, все частіше в технології виробництва різних видів палива (наприклад, моторних та енергетичних) пропонується використовувати вторинну сировину, зокрема полімерну [1–3]. Означена сировина поміж іншої вторинної сировини має ряд суттєвих переваг, які можуть бути використані при виробництві нафтопродуктів, зокрема моторних палив. Основними технологічними процесами її переробки є низькотемпературний термічний та каталітичний піроліз ($t = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 0,11\text{--}0,14\text{ МПа}$).

На нашу думку, розширення сировинної бази процесу виробництва морських палив – *marine gasoil* (MGO) за рахунок залучення вторинної полімерної сировини є досить перспективним, але потребує свого всебічного дослідження.

Експериментальні дослідження. В якості вторинної полімерної сировини нами було обрано для дослідження поліетилен високої густини (HDPE), який був представлений використаними плівками та пакетами. Даний тип полімерного матеріалу відноситься до багатотоннажних, бо завдяки своїм позитивним властивостям використовується у складі понад 30 % усіх полімерних виробів.

Попередня підготовка сировини полягала в її відмиванні, подрібненні (розмір часточок 3–5 мм) та просушуванні (температура 70–80 °С, тривалість – 4 год.).

Підготовлений полімерний матеріал підлягав піролізу в лабораторному реакторі як з використанням каталізатору (цеолітний каталізатор ZSM-5), так і без нього. Температура піролізу складала 450 °С, а тиск – 0,12 МПа.

Далі, продукти піролізу проходили стадію фракціювання за ASTM D86, де з них було виділено фракцію з межами википання 190–360 °С, яка сьогодні досить широко

використовується для виробництва палива для судноплавства. Окрім цих продуктів, з метою проведення подальшого порівняльного аналізу, з нафтової сировини нами також було виділено прямогонну фракцію з аналогічними межами википання.

На наступному етапі досліджень в отриманих фракціях, використовуючи стандартні методики, нами було визначено їх хімічний склад та пов'язані з ним деякі показники їх якості.

Згідно з ISO 8217 2017 до переліку основних показників якості морських палив, які в першу чергу впливають на забруднення навколишнього середовища, відноситься вміст сірки. Сьогодні в світі за вмістом сірки діють досить жорсткі обмеження – максимальний вміст сірки в морському паливі не повинен перевищувати 5000 ppm, за винятком зони контролю викидів сірки в Європі (SECA), де максимальний рівень становить 1000 ppm [4, 5].

Проведені нами дослідження за ASTM D4294 показали, що в зразку прямогонної газойлевої фракції вміст сірки дорівнював 3000 ppm, що є неприпустимим для морського палива. Однак, таке паливо без проведення гідроочищення не може використовуватися в зоні контролю викидів сірки в Європі (SECA). При цьому, вміст сірки в фракціях, отриманих з поліетилену, оказався на рівні нижчому ніж поріг визначення ($S < 5$ ppm).

Окрім вмісту сірковмісних сполук, для морських видів палива, особливо враховуючи умови їх застосування, певний інтерес представляє гігроскопічність, хоча цей показник і не входить до переліку показників якості за ISO 8217 2017. Гігроскопічність – здатність палива до поглинання вологи з навколишнього середовища. Відомо, що розчинність води, або гігроскопічність палива, залежить від кількох факторів: хімічного та фракційного складу палив; температури, вологості повітря [6, 7]. За величиною такого показника можна судити про придатність палива для даних умов застосування або про відповідність місця та умов його зберігання [8].

Дослідження гігроскопічності отриманих фракцій нами здійснювалося у наступний спосіб: фракції ретельно перемішували з водою у співвідношенні 1:1 та зберігали протягом 120 діб при температурі 20 ± 1 °C. Далі шляхом декантації, відокремлювали паливний шар і визначали вміст води методом ASTM D1744-13. Результати залежності гігроскопічності (Γ , ppm) від температури (t_n , °C) та початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C) отриманих фракцій представлено на рис. 1.

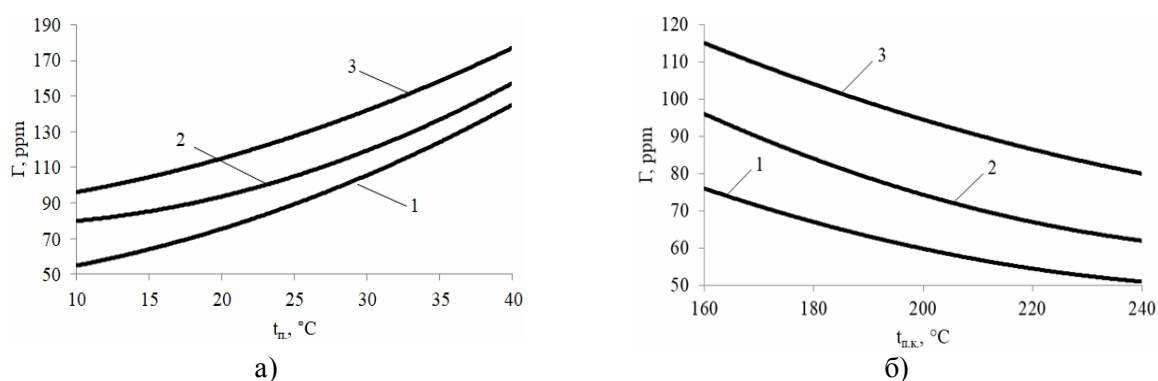


Рисунок 1 – Залежність Γ від t_n (а) та $t_{п.к.}$ (б):

1 – нафтова фракція; 2 – фракція каталітичного піролізу; 3 – фракція термічного піролізу

Аналізуючи отримані залежності, очевидно, що найбільшою гігроскопічністю (при 20 °C, $\Gamma=115$ ppm) характеризується фракція, що отримана при термічному піролі-

зу полімерної сировини, а найнижчою (при 20 °С, $\Gamma=75$ ppm) – прямогонна фракція, отримана з нафти. Фракція, отримана при каталітичному піролізі на цеолітах, за значенням гігроскопічності (при 20 °С, $\Gamma=94$ ppm) займає проміжне значення. Це пояснюється з огляду на груповий хімічний склад отриманих фракцій. Відомо, що найбільшою гігроскопічністю проміж груп вуглеводнів, що входять до складу фракцій, володіють ароматичні та ненасичені (олефінові) вуглеводні. Причому, значення гігроскопічності для вуглеводнів означених класів знаходяться в межах одного інтервалу, при 20 °С – 300–600 ppm [9].

Так, використовуючи метод газової хроматографії – мас-спектрометрії (ГХ/МС), було встановлено, що прямогонна фракція в своєму складі сумарно містить 5,7 % вуглеводнів цих груп. Фракція, отримана термічним піролізом полімерної сировини, містить 35,8 % ненасичених вуглеводнів і зовсім не містить ароматичних вуглеводнів. Фракція, отримана каталітичним піролізом полімерної сировини, на відміну від фракції, що отримана термічним піролізом, містить 2,5 % ненасичених вуглеводнів і 14,8 % ароматичних вуглеводнів.

Також встановлено, що зі збільшенням температури початку кипіння фракції на 80 °С незалежно від хімічного складу отриманих продуктів відбувається зменшення величини їх гігроскопічності. Це зниження складає: для прямогонної фракції – 25 ppm; для фракції каталітичного піролізу – 37 ppm; для фракції термічного піролізу – 38 ppm. Зважаючи на це відмітимо, що температура початку кипіння фракцій виступає тим самим технологічним параметром, яким можна керувати гігроскопічністю фракцій.

Хоча отримані результати і ілюструють, що фракції, отримані як термічним, так і каталітичним піролізом полімерної сировини, володіють дещо більшим значенням гігроскопічності, ніж прямогонна фракція, отримана з нафтової сировини, але це не є критичним. Зважаючи на це, фракція каталітичного піролізу разом з прямогонною нафтовою фракцією навіть без додаткової стабілізації/очищення можуть вважатися повністю придатними для виробництва палива для судноплавства. Фракцію термічного піролізу, з огляду на вміст ненасичених вуглеводнів, можна вважати лише компонентом для виробництва морського палива.

Відомо, що наявність води в паливі пришвидшує і корозійний вплив палив на різні метали [10, 11]. Зважаючи на це, певний практичний інтерес викликає дослідження, пов'язані з встановленням впливу гігроскопічності палив, отриманих з полімерної сировини на корозію мідної пластинки, яка визначається за методом, що описаний у ASTM D130, але в широкому діапазоні температур (10–50 °С).

Встановлено, що незалежно від технології отримання фракцій (термічний або каталітичний піроліз), вони показали рівень корозії 1 а. Тобто, мідна пластинка мала світло-оранжевий колір, майже такий самий, як вихідна відполірована мідна пластинка. Це пояснюється відсутністю у сировині агресивних до металів корозійних агентів (органічних кислот, сірки, хлору).

Певний практичний інтерес представляє вплив температури початку кипіння фракцій, отриманих з полімерної сировини, на величину температури їх спалаху ($t_{сп.}$, °С) та вихід цільового продукту (В, %). Відповідні залежності представлені на рис. 2.

Як показано на рис. 2 а, температура початку кипіння істотно впливає на величину температури спалаху фракції. Так, досягти температуру спалаху, яка дорівнює 60 °С, що у відповідності до ISO 8217 2017 є мінімально-допустимою температурою для морських палив, можливо лише при досягненні температури початку кипіння на рівні 184 °С (для фракцій каталітичного піролізу) та 187 °С (для фракцій термічного

піролізу). Різниця між величинами температури спалаху для фракцій термічного та каталітичного піролізу, складає 3 °С, що пояснюється різницею у хімічному складі фракцій.

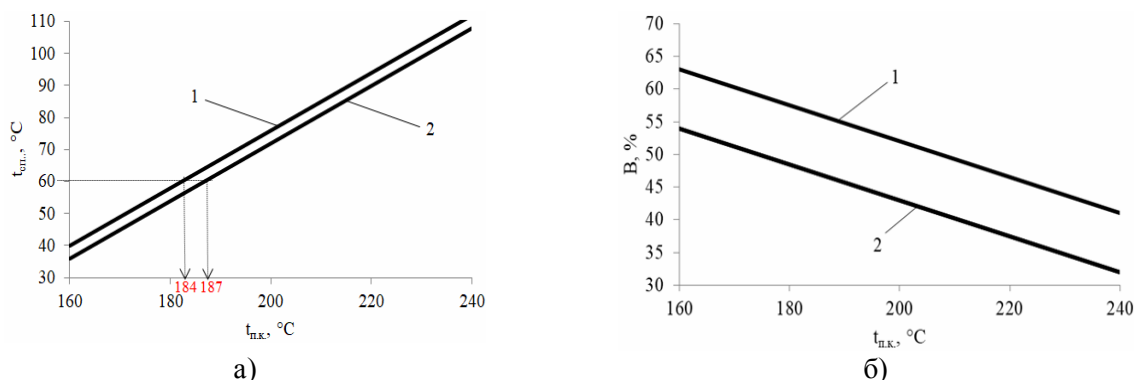


Рисунок 2 – Залежність $t_{сп}$ (а) та B (б) від $t_{п.к.}$:
1 – фракція каталітичного піролізу; 2 – фракція термічного піролізу

Отже, температура початку кипіння фракцій, як і в випадку з гігроскопічністю, може виступати параметром, що дозволяє керувати якістю кінцевого продукту. Але, разом з тим, значно підвищувати цей показник не доцільно з огляду на зниження виходу цільового продукту (див. рис. 2 б).

Висновки. Вторинна полімерна сировина, особливо для України, є перспективною сировиною, за рахунок якої можна значно розширити сировинну базу технологічних процесів, спрямованих на виробництво різних видів моторних палив.

Основною перевагою такої сировини є або відсутність (при використанні відсортованих вторинних поліолефінів) або досить низький (при використанні сумішей полімерів) вміст сірковмісних сполук. Для сумішей полімерів вміст сірковмісних сполук в рідких продуктах піролізу може доходити до 150–200 ppm.

Переробляючи вторинні полімери шляхом піролізу або каталітичного піролізу, можна отримати палива, які за вмістом сірки (0,5 % та 0,1 %, відповідно) будуть відповідати *marine gasoil* (MGO) або *low sulfur marine gasoil* (LS-MGO).

В продуктах термічного піролізу вторинної полімерної сировини міститься до 30–40 % олефінових вуглеводнів, які мають низьку хімічну стабільність та підвищену, у порівнянні з парафіновими та нафтоновими вуглеводнями, гігроскопічність. Такі продукти, з огляду на їх низьку хімічну стабільність, доцільно використовувати лише як компоненти морських палив.

Продукти каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини навпаки, мають високу хімічну стабільність внаслідок низького (до 3 %) вмісту олефінових вуглеводнів. Але, при цьому, вони містять у своєму складі до 15 % ароматичних вуглеводнів, що не перевищує загально прийняті обмеження на їх вміст у моторних паливах.

Основним параметром, яким можна регулювати деякі показники якості отриманих продуктів, виступає температура початку кипіння отриманих фракцій. Її збільшення значно знижує гігроскопічність та підвищує температуру спалаху отриманих продуктів. Але, одночасно з цим, збільшення температури початку кипіння фракції лише на 1 °С призводить до зниження її виходу на 0,275–0,325 %.

Література

1. Energy recovery of waste plastics into diesel fuel with ethanol and ethoxy ethyl acetate additives on circular economy strategy / Sambandam Padmanabhan, K. Giridharan, Balasubramaniam Stalin, Subramanian Kumaran, V. Kavimani, N. Nagaprasad, Leta Tesfaye Jule, Ramaswamy Krishnaraj // *Scientific Reports*. – 2022. – № 12. – 5330.
2. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw materials / K. Shevchenko, A. Grigoryov, V. Ponomarenko, M. Nahliuk, O. Bondarenko, Y. Stetsiuk, V. Matukhno // *Petroleum & Coal journal*. – 2021. – Volume 63. – Issue 3. – pp. 736–741.
3. Thermal conversion of waste plastics into fuel oil / A.S. Olufemi, S.A. Olagboye // *International Journal of Petrochemical Science & Engineering*. – 2017. – Volume 2. – Issue 8. – P. 252–257.
4. A study on the necessity of integrated evaluation of alternative marine fuels / Hyungju Kim, Kwi Yeon Koo, Tae-Hwan Joung // *Journal of International Maritime Safety, Environmental Affairs, and Shipping*. – 2020. – Volume 4. – Issue 2. – P. 26–31.
5. Toward an evaluation of marine fuels for a clean and efficient autonomous ship propulsion energy / A. Ait Allal, K. Mansouri, M. Youssfi, M. Qbadou // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Volume 13. – Part 3. – P. 486–495.
6. Shuang Han/ Hygroscopicity of organic compounds as a function of organic functionality, water solubility, molecular weight and oxidation level / Shuang Han, Juan Hong and all // *Atmospheric chemistry and physics discussions*. – 2022. – P. 3985–4004.
7. Nagornov S.A. Investigation of the hygroscopicity of motor fuels / Nagornov, S.A. Zazulya, A.N., Golubev, I.G., // *Machinery and Equipment for Rural Area*. – 2018. – № 6. – P. 41–44.
8. Krzysztof Biernat. Storage Stability of Fuels / Krzysztof Biernat. – Łukasiewicz R&D Network – Automotive Industry Institute, 2015. – 278 p.
9. Brian J. Neely. Mutual Solubility Measurements of Hydrocarbon–Water Systems Containing Benzene, Toluene, and 3-Methylpentane / Brian J. Neely, Jan Wagner, Robert L. Robinson, Jr. and Khaled A. M. Gasem. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2008. – 53 (1). – P. 165–174.
10. Fazal M.A. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials / M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki // *Fuel Process Technol.* – 2010. – №91(10). – P. 1308–1315.
11. Chandran D. Sustainability of water in diesel emulsion fuel: An assessment of its corrosion behaviour towards copper / D. Chandran, M. Khalid, R. Raviadarani, H. Lik Nang Lau, C.L. Yung, D.K. Mohammed Salim // *Journal of Cleaner Production*. – 2019, – Vol. 220. – P. 1005–1013.
12. Hall K.R. Densities of Aromatic Hydrocarbons / K.R. Hall, K.N. Marsh.: Springer Berlin, Heidelberg, 1998. – 373 p.

УДК 662.7

Чернявський А.В., Григоров А.Б.

ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА, ОТРИМАНЕ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

В статті розглянуто можливість розширення сировинної бази процесу виробництва моторних палив, зокрема палив для судноплавства, за рахунок використання вто-

ISSN 2078-5364 (print). Інтегровані технології та енергозбереження 4'2022 43
ISSN 2708-0625 (online)

ринної полімерної сировини. Встановлено, що дана сировина, яка представлена різними поліолефінами, характеризується відсутністю або досить низьким (до 150–200 ppm) вмістом сірковмісних сполук.

Отже, за таким показником як вміст сірки, використовуючи технології термічного або каталітичного піролізу в апараті реакторного типу, з вторинної полімерної сировини можна отримати палива, які за вмістом сірки (0,5 % та 0,1 %, відповідно) будуть відповідати *marine gasoil* (MGO) або *low sulfur marine gasoil* (LS-MGO).

Експериментально встановлено, що в продуктах термічного піролізу вторинної полімерної сировини міститься до 30–40 % олефінових вуглеводнів, які мають низьку хімічну стабільність та підвищену, у порівнянні з парафіновими та нафтовими вуглеводнями, гігроскопічність. Такі продукти, з огляду на їх властивості, доцільно використовувати лише як компоненти морських палив. На відміну від цього, продукти каталітичного піролізу (процес відбувався з використанням цеолітного катализатора ZSM-5) вторинної полімерної сировини навпаки, мають високу хімічну стабільність внаслідок низького (до 3 %) вмісту олефінових вуглеводнів. Але, при цьому, вони містять у своєму складі до 15 % ароматичних вуглеводнів, що не перевищує загально прийняті обмеження на їх вміст у моторних паливах.

Визначено, що основним параметром, яким можна регулювати деякі показники якості отриманих продуктів, виступає температура початку кипіння отриманих фракцій. Її збільшення значно знижує гігроскопічність та підвищує температуру спалаху отриманих продуктів. Разом з тим, значно підвищувати цей показник не доцільно, з огляду на зниження виходу цільового продукту (збільшення температури початку кипіння фракції лише на 1 °C призводить до зниження її виходу на 0,275–0,325 %).

Ключові слова: морське паливо; фракції; катализатор; цеоліт; піроліз; полімерна сировина; сірка; стабільність; фізична стабільність.

Чернявский А.В., Григоров А.Б.

ТОПЛИВО ДЛЯ СУДОХОДСТВА, ПОЛУЧЕННОЕ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

В статье рассмотрена возможность расширения сырьевой базы процесса производства моторных топлив, в частности топлива для судоходства, за счет использования вторичного полимерного сырья. Установлено, что данное сырье, которое представлено разными полиолефинами, характеризуется отсутствием или достаточно низким (до 150–200 гг) содержанием серы.

Следовательно, по такому показателю, как содержание серы, используя технологии термического или каталитического пиролиза в аппарате реакторного типа, из вторичного полимерного сырья можно получить топлива, которые по содержанию серы (0,5 % и 0,1 % соответственно) будут соответствовать *marine gasoil* (MGO) или *low sulfur marine gasoil* (LS-MGO).

Экспериментально установлено, что в продуктах термического пиролиза вторичного полимерного сырья содержится до 30–40 % олефиновых углеводородов, имеющих низкую химическую стабильность и повышенную по сравнению с парафиновыми и нафтовыми углеводородами гигроскопичность. Такие продукты, учитывая их свойства, целесообразно использовать только в качестве компонентов морских топлив. В отличие от этого, продукты каталитического пиролиза (процесс происходил с использованием цеолитного катализатора ZSM-5) вторичного полимерного сырья, напротив,

имеют высокую химическую стабильность вследствие низкого (до 3 %) содержания олефиновых углеводородов. Но, при этом, они содержат в своем составе до 15 % ароматических углеводородов, что не превышает общепринятые ограничения на их содержание в моторных топливах.

Определено, что основным параметром, которым можно регулировать некоторые показатели качества полученных продуктов, выступает температура начала кипения полученных фракций. Ее увеличение значительно снижает гигроскопичность и повышает температуру вспышки полученных продуктов. Вместе с тем значительно повышать этот показатель не целесообразно, учитывая снижение выхода целевого продукта (увеличение температуры начала кипения фракции всего на 1 °C приводит к снижению ее выхода на 0,275–0,325 %).

Ключевые слова: морское топливо; фракции; катализатор; цеолит; пиролиз; полимерное сырье; сера; стабильность; физическая устойчивость.

Chernyavsky A.V., Grigorov A.B.

SHIPPING FUEL PRODUCED FROM SECONDARY POLYMER RAW MATERIALS

The article considers the possibility of expanding the raw material base of the production of motor fuels, particularly the fuels for shipping due to the use of secondary polymer raw materials. It was established that this raw material, which is represented by various polyolefins, is characterized by the absence or rather low (up to 150–200 ppm) content of sulfur-containing compounds.

Therefore, according to such an indicator as the sulfur content, using thermal or catalytic pyrolysis technologies in a reactor-type apparatus, it is possible to obtain fuels from secondary polymer raw materials, which in terms of sulfur content (0.5 % and 0.1 %, respectively) will correspond to *marine gasoil* (MGO) or *low sulfur marine gasoil* (LS-MGO).

It was experimentally established that the products of thermal pyrolysis of secondary polymer raw materials contain up to 30–40 % of olefinic hydrocarbons, which have low chemical stability and increased hygroscopicity compared to paraffinic and naphthenic hydrocarbons. Given their properties, such products should only be used as components of marine fuels. The products of catalytic pyrolysis (the process was carried out using the ZSM-5 zeolite catalyst) of secondary polymer raw materials, on the contrary, have high chemical stability due to the low (up to 3 %) content of olefinic hydrocarbons. But, at the same time, they contain up to 15 % aromatic hydrocarbons in their composition, which does not exceed the generally accepted restrictions on their content in motor fuels.

It has been determined that the initial boiling point of the obtained fractions is the main parameter, which can be used to regulate some quality indicators of the products obtained. Its increase significantly reduces hygroscopicity and increases the flash point of the obtained products. However, it is not advisable to significantly increase this indicator, given the decrease in the yield of the target product (increasing the boiling point of the fraction by only 1 °C leads to a decrease in its yield by 0.275–0.325 %).

Keywords: marine fuel; fractions; catalyst; zeolite; pyrolysis; polymer raw materials; sulfur; stability; physical stability.