

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

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЛИВА ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА, ОТРИМАНОГО З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

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

Ключові слова: морське паливо; фракції; полімерна сировина; каталізатор; піроліз; цетановий індекс; кінематична в'язкість; сірка; елементний склад; теплота згоряння; шкідливі викиди.

Вступ. Під експлуатаційними властивостями палива прийнято розуміти його об'єктивні особливості, які проявляються у процесі його безпосереднього застосування у двигуні внутрішнього згоряння (ДВС). Процес згоряння палива в ДВС є основним і визначальним для його експлуатаційних властивостей, які, у свою чергу, істотно впливають на надійність та довговічність ДВС. Рівень експлуатаційних властивостей визначається відповідними показниками, прийняті значення яких здебільше залежать від якості сировини, рівня розвиненості та культури технології виробництва. Визначення цих показників необхідно здійснювати при вхідному та періодичному контролі якості палива, а особливо в тих випадках, коли здійснюється впровадження в експлуатацію нових видів та сортів палив.

Мета та постановка завдання дослідження. Промислове впровадження процесу виробництва палива для судноплавства з вторинної поліолефінової сировини (HDPE та PP) потребує його налаштування та регулювання, яке можна здійснювати за якістю отриманого кінцевого продукту – *marine gasoil* (MGO). Запропонований нами процес виробництва MGO складається з двох стадій: I стадія – протікання реакцій на суміші (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II – на каталізаторі Ni-H-ZSM-5. Для визначення ефективності застосування цих каталізаторів у порівнянні з промисловим каталізатором H-ZSM-5 [1], а також регулювання процесу піролізу в цілому, необхідно здійснювати контроль якості продуктів за показниками, що характеризують експлуатаційні властивості, на кожній стадії процесу. Зважаючи на це, враховуючи вид полімерної сировини, для фракції з межами википання 180–360(380) °C – основи для виробництва палива для судноплавства, нами було здійснено визначення цетанового індексу (ЦІ, од.); кінематичної в'язкості при 40 °C (ν^{40} , мм²/с); вмісту сірки (S, ppm), алюмінію (Al, ppm) та кремнію (Si, ppm); співвідношення Н:С; робочої теплоти згоряння (Q, МДж/кг).

Так, ЦІ характеризує самозаймання палива і здатність його до рівномірного горіння [2, 3]. У разі низького цетанового індексу відбувається запізнення самозаймання палива і швидке горіння (виникає «стук» у двигуні). Чим вище ЦІ палива, тим коротший період займання, і тим легше запускається двигун. Крім того, значно збільшується потужність двигуна. ЦІ можна підвищити за допомогою присадок, але при тривалому зберіганні такого палива його цетановий індекс знижується. Тому ці присадки слід додати до палива безпосередньо перед його застосуванням.

Кінематична в'язкість відноситься до числа найважливіших показників якості палив та має велике значення для забезпечення надійної роботи системи подачі палива, зокрема роботи паливного насосу. Наявність в паливі S визначає його екологічні властивості та може зумовлювати корозійний вплив палива на метали.

Вміст Al та Si в паливі необхідно визначати, в першу чергу, для контролю проведення технологічного процесу його виробництва. Так, при використанні каталізаторів, слід звертати увагу на їх здатність до стирання при якому, утворюється дрібний каталізаторний пил. Цей пил підхоплюється парами продуктів реакцій та може потрапляти до складу кінцевого продукту – морського палива, погіршуючи його експлуатаційні властивості. Враховуючи, що для отримання морського палива використовується цеолітний каталізатор матриця якого складається з $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, то в отриманому паливі необхідно визначати відповідні елементи. Також, ці елементи можуть потрапляти до товарного палива з сировини, яка часто може містити у своєму складі різні домішки, барвники тощо.

Відомо, що основну частину будь-якого моторного палива становлять вуглець (C) та водень (H), а їх співвідношення (H:C) впливає на утворення шкідливих забруднюючих викидів у вигляді CO_2 [4, 5]. Також зазначимо, що термін «декарбонізація» промисловості власне і полягає в системі заходів, що реалізуються під час виробництва палива та спрямовані на збільшення в ньому співвідношення H:C [6]. Ключовим моментом в реалізації декарбонізації морських палив, отриманих з вторинної полімерної сировини, є застосування в каталізаторах піролізу певних металів та їх співвідношення. Отже, чим вище співвідношення H:C, тим більш екологічним вважається паливо. Від співвідношення H:C, залежить і такий досить важливий експлуатаційний показник морського палива як його Q. Від цього показника залежить власне витрата палива [7]. Причому, кисень, азот, сірка, волога і негорючі мінеральні речовини, що входять до складу палива, є енергетичним баластом.

Таким чином, означені показники якості були обрані для визначення з огляду на те, що вони мають дуже важливе значення для експлуатації моторних палив, зокрема палив для судноплавства.

Експериментальні дослідження. Зазначимо, що під час проведення експериментальних досліджень в лабораторних умовах нами досліджувалися фракції, отримані на каталізаторі H-ZSM-5 (Проба №1); Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (Проба № 2); Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 (Проба №3). Розрахунок ЦІ для означених проб здійснювався в залежності від температури початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C) фракції за формулою, наведеною в роботі [8]. Для цього, у відповідності до ASTM D4052-22 було визначено густину при 15 °C та за ASTM D86 температуру кипіння 50 % (за об'ємом) фракції п.к-360(380) °C. Визначення v^{40} проходило за ISO 3104, вміст сірки – за ISO 14596, Al та Si – за допомогою оптико-емісійного спектрометру з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Співвідношення H:C визначалося за ASTM D1838, а теплота згоряння за ASTM D240. Результати визначення наведених вище показників якості згідно стандартизованих методик представлені на рис. 1–4.

Цетановий індекс (ЦІ, од.) фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 1) з підвищенням їх $t_{п.к.}$ на 80 °C підвищується на 15–19 од. Величина ЦІ фракцій напряму пов'язана з вмістом ароматичних вуглеводнів в фракції, які негативно впливають на такий важливий експлуатаційний показник палива, як його самозаймистість у дизельних двигунах. Відомо, що чим вище вміст ароматичних вуглеводнів в фракції або паливі, тим нижче величина цетанового індексу [9, 10].

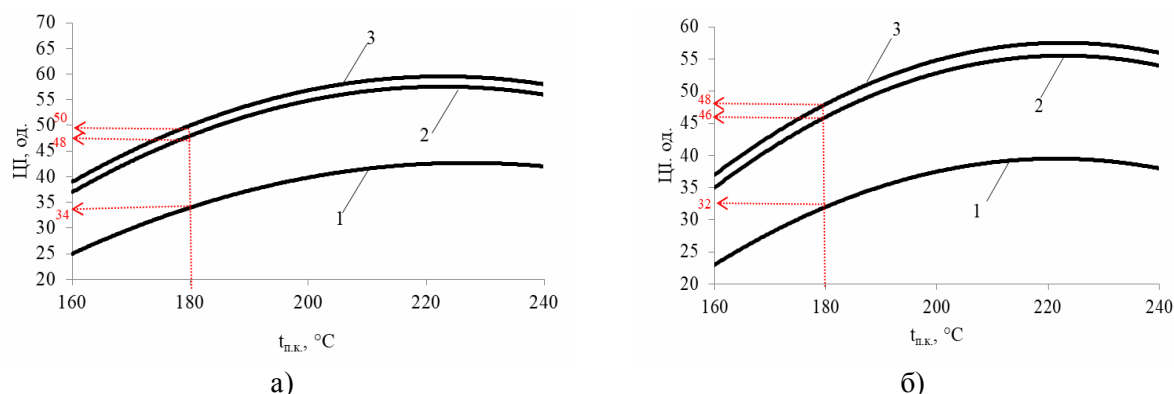


Рисунок 1 – Залежність ЦІ від $t_{п.к.}$ для HDPE (а) та PP (б):
1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Вміст ароматичних сполук в отриманих фракціях досліджувався з використанням газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС), яка сьогодні широко використовується для кількісного визначення окремих компонентів у складних сумішах [11, 12].

Згідно з ISO 8217:2017 ЦІ морських дистильяних палив марок DMA, DFA, DMZ, DFZ повинен бути не нижче за 40 од. Як видно з представлених залежностей, фракції, які отримані на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 та Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 та мають $t_{п.к.}$ на рівні 180 °C повністю відповідають цьому критерію. І, навпаки, фракція, що отримана на промисловому каталізаторі H-ZSM-5 внаслідок високого вмісту ароматичних вуглеводнів (до 30 %) та низького вмісту нафтових вуглеводнів (до 13 %), не відповідає цьому критерію.

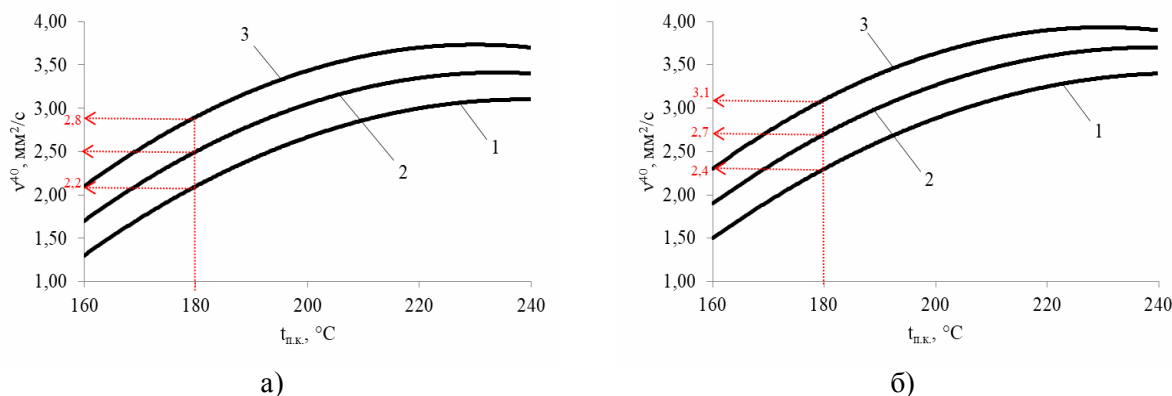


Рисунок 2 – Залежність v^{40} від $t_{п.к.}$ для HDPE (а) та PP (б):
1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Кінематична в'язкість фракцій каталітичного піролізу полімерної сировини (див. рис. 2) з підвищенням їх $t_{п.к.}$ на 80 °C, збільшується на 1,6–1,9 мм²/с. Причому, максимальними значеннями кінематичної в'язкості характеризуються фракції, отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5. Фракції, отримані з PP, характеризуються де-що вищими значеннями кінематичної в'язкості (на 0,2–0,3 мм²/с) ніж фракції, отримані з HDPE. Фракції, отримані на каталізаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 мають меншу кінематичну в'язкість ніж фракції отримані на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5. Отримані результати, пояснюється з огляду на тісний вза-

ємний зв'язок між кінематичною в'язкістю та молекулярною масою вуглеводнів, що входять до складу фракцій. Відомо, що чим вища молекулярна маса фракції, що складається з молекулярних мас компонентів, тим вища її кінематична в'язкість [13].

Вміст S, Al та Si в отриманих фракціях знаходиться на рівні нижчому, ніж поріг визначення. Але слід розуміти, що при реалізації даної технології на сумішах полімерів, які поступають з сміттєзвалищ та мають в своєму складі різні барвники та домішки, вміст сірки в рідких продуктах піролізу може доходити до 300 ppm, а вміст Al+Si – до 60 ppm.

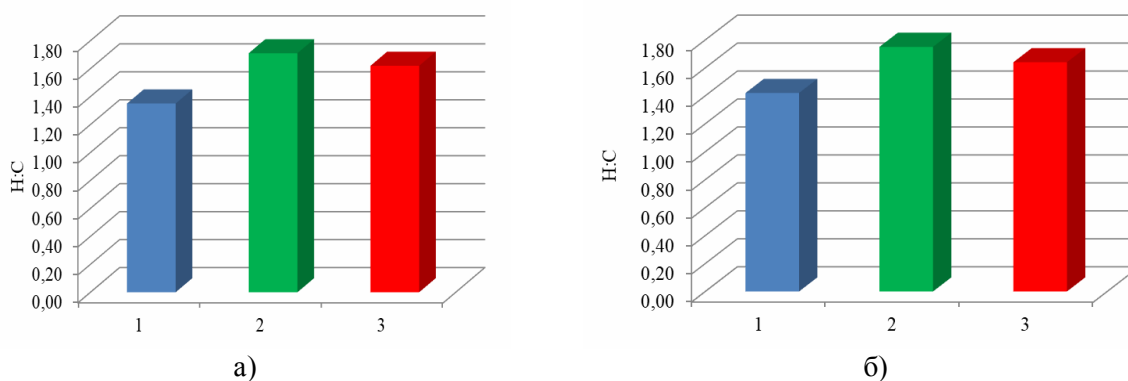


Рисунок 3 – Результати визначення Н:С для HDPE (а) та PP (б):
1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

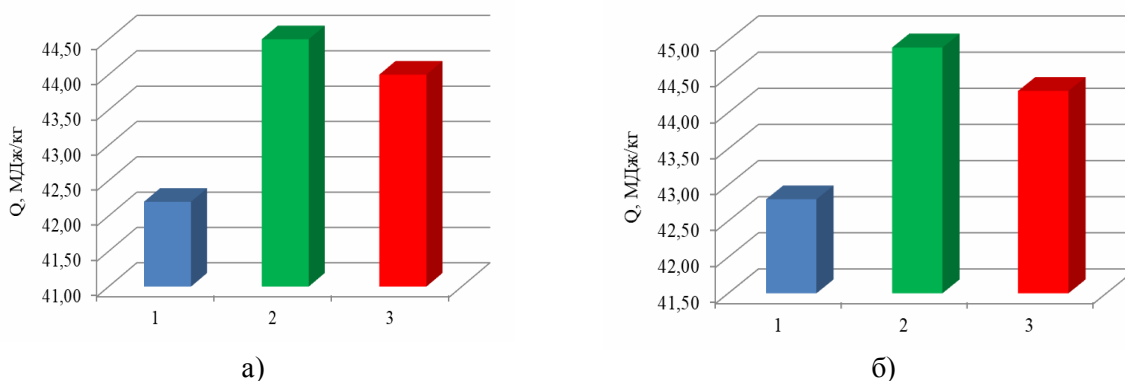


Рисунок 4 – Результати визначення Q для HDPE (а) та PP (б):
1 – Проба №1; 2 – Проба №2; 3 – Проба №3

Як видно з рис. 3, для HDPE і PP фракції, які отримані на промисловому катализаторі H-ZSM-5, характеризуються мінімальною величиною Н:С – 1,35 та 1,42, відповідно. І, навпаки, фракції, які отримані на катализаторі Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 володіють максимальною величиною співвідношення Н:С: для HDPE – 1,71; для PP – 1,75. Фракції, отримані в дві стадії на катализаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 за величиною співвідношення Н:С займають проміжне значення між наведеними вище фракціями. Це зумовлено, насамперед, хімічними реакціями вуглеводнів (синтез, диспропорціювання водню тощо), що протікають на активних центрах катализаторів.

Виділення теплоти при згорянні отриманих фракцій (див. рис. 4) буде визначатися, головним чином, співвідношенням Н:С, збільшення частки Н зумовлює підви-

щення теплоти згоряння фракції, зважаючи на те, що теплота згоряння Н (≈ 120 МДж/кг) десь в 3,6 рази вище теплоти згоряння С (≈ 33 МДж/кг) [14].

Висновки. Проведені експериментальні дослідження показали, що за величиною Ці (48–50 од.) та v^{40} (2,8–3,1 мм²/с) фракції з межами википання 180–360(380) °С, які отримані піролізом полімерної сировини по запропонованій нами двохстадійній технології (на катализаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5) можна віднести до марок дистильованих морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ (ISO 8217:2017). Також ці фракції характеризувалися досить високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,62; для PP – 1,64) та робочою теплоотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг).

Таким чином, отримані нами фракції з межами википання 180–360(380) °С, можуть використовуватися в якості палив для судноплавства, які, у свою чергу, будуть відповідати сучасним екологічним тенденціям щодо декарбонізації промисловості, прийнятим в країнах Європейського Союзу.

Література

1. P. Terzioğlu S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from wheat hull ash / S. Terzioğlu, M. Yücel, S. Öztürk, K. Ozdemir, M. Polat, M. Tanoglu // Proceedings of the 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM '13). – 2013. – P. 292–296.
2. Bazarov B.I. Method For Determining The Cetan Numbers Of Synthetic Diesel Fuel / B.I. Bazarov, O.Z. Odilov, N.I. Otabayev, P.R. Fayziev // Journal of Positive School Psychology. – 2022. – Vol. 6. – No. 9. P. 3827–3833.
3. Dianne Luning Prak. Cetane number, derived cetane number, and cetane index: When correlations fail to predict combustibility/ Dianne Luning Prak, JayCooke, Terrence Dickerson, Andy Mc Daniel, Jim Cowart// Fuel. – 2021. – Vol.289. – 119963.
4. Aylin Çiğdem Köne. Forecasting of CO2 emissions from fuel combustion using trend analysis / Aylin Çiğdem Köne, Tayfun Büke // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – P. 2906–2915.
5. Reduced carbon emission estimates from fossil fuel combustion and cement production in China / Zhu Liu, Dabo Guan, Wei Wei, Steven J. Davis // Nature. – 2015. – Vol. 524. – P. 335–338.
6. Mariana Andrei. Decarbonization of industry: Guidelines towards a harmonized energy efficiency policy program impact evaluation methodology / Mariana Andrei, Patrik Thollander, Inge Pierre, Bernard Gindroz, Patrik Rohdin // Energy Reports. – 2021. – Vol.7. – P. 1385–1395.
7. Téré D., Christian T., Kayaba H., Boubou B., Sayouba S., Tizane D., Jean K., Oumar S., Belkacem Z., Antoine B. Evaporation and Combustion of a Drop of Liquid Fuel-A Review // Smart Grid and Renewable Energy. – 2022. – Volume 13. – P. 28–54.
8. Heni Fidyayuningrum, Rois Fatoni, Kun Harismah. Characteristics of Cetane index of traditional diesel oil in Wonocolo district, Bojonegoro // International Energy Conference ASTECHNOVA. – 2020. – 040003.
9. Yoshiyuki Kidoguchi, Changlin Yang, Ryoji Kato, Kei Miwa. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine // JSAE Review. – 2000. – Volume 21. – Issues 4. – P. 469–475.

10. Sharafutdinov V.I. Dependence of Cetane Index on Aromatic Content in Diesel Fuels / V.I. Sharafutdinov, Dicho Stratiev, Ivelina Shishkova, Rosen Dinkov // Gas European Magazine. – 2012. Vol. – 38.– No 3. – P. 148–152.
11. Sparkman D.O. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide / Sparkman D.O., Penton Z., Kitson F.G. Academic Press, 2011. – 632 p.
12. Jones M. Gas Chromatography-Mass Spectrometry / M. Jones // American Chemical Society. – 2019.
13. Donald F. Schneider. Select the Right Hydrocarbon Molecular Weight Correlation. Chemical Engineer Stratus Engineering, Inc., 1998. – 20 p.
14. Smith D.K. Chemistry data book / D.K. Smith. The University of York, 2011.– 106 p.

УДК 662.7

Чернявський А.В., Григоров А.Б.

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЛИВА ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА, ОТРИМАНОГО З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

В статті обґрунтовано необхідність визначення експлуатаційних властивостей палива для судноплавства, отриманого з вторинної поліолефінової (HDPE та PP) сировини шляхом каталітичного піролізу. Оцінювати експлуатаційні властивості палива для судноплавства – marine gasoil (MGO) пропонується за значенням цетанового індексу (ЦІ, од.), співвідношення Н:С, робочої теплоти згоряння (Q, МДж/кг).

З огляду на запропоновану нами схему каталітичного піролізу полімерної сировини, яка складається з двох стадій (I стадія – протікання реакцій на суміші (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II стадія – протікання реакцій на каталізаторі Ni-H-ZSM-5), виникає необхідність визначити наведені вище показники якості продуктів реакції (фракцій з межами википання п.к.-360(380) °C) після кожної стадії процесу. Також додатково нами були визначені показники якості і для фракцій, отриманих на промисловому каталізаторі H-ZSM-5. Запропонована програма досліджень, з одного боку, дозволяє визначити ефективність процесу піролізу з обраними каталізаторами у порівнянні з промисловою технологією, з іншого – дозволить корегувати процес в напрямку отримання кінцевого продукту рівня якості, який відповідає вимогам до MGO, представленим в ISO 8217:2017.

Проведені дослідження показали, що за величиною ЦІ (48–50 од.) та v^{40} (2,8–3,1 мм²/с) фракції з межами википання 180–360(380) °C, які отримані піролізом полімерної сировини по запропонованій нами двохстадійній технології (на каталізаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5) можна віднести до марок дистильтних морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ (ISO 8217:2017). Дані фракції також характеризуються високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,62; для PP – 1,64) та робочою теплотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг), що дає змогу використовувати їх в якості палив для судноплавства.

Ключові слова: морське паливо; фракції; полімерна сировина; каталізатор; піроліз; цетановий індекс; кінематична в'язкість; сірка; елементний склад; теплота згоряння; шкідливі викиди.

Чернявский А.В., Григоров А.Б.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВА ДЛЯ СУДОХОДСТВА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

В статье обоснована необходимость определения эксплуатационных свойств топлива для судоходства, полученного из вторичного полиолефинового (HDPE и PP) сырья путем каталитического пиролиза. Оценивать эксплуатационные свойства топлива для судоходства – marine gasoil (MGO), предлагается по значению цетанового индекса (ЦИ, ед.), соотношения Н:С, рабочей теплоты сгорания (Q, МДж/кг).

Учитывая предложенную нами схему каталитического пиролиза полимерного сырья, которая состоит из двух стадий (I стадия – протекание реакций на смеси (1:1) цеолитсодержащих катализаторов Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II стадия – протекание реакций на катализаторе Ni-H-ZSM-5), возникает необходимость определять приведенные выше показатели качества продуктов реакции (фракций с пределами выкипания п.к.-360(380) °С) после каждой стадии процесса. Также дополнительно нами были определены показатели качества и для фракций, полученных на промышленном катализаторе H-ZSM-5. Предложенная программа исследований, с одной стороны, позволяет определить эффективность процесса пиролиза с выбранными катализаторами по сравнению с промышленной технологией, с другой – позволит корректировать процесс в направлении получения конечного продукта с уровнем качества, отвечающего требованиям к MGO, представленным в ISO 8217:2017.

Проведенные исследования показали, что по величине ЦИ (48–50 ед.) и v^{40} (2,8–3,1 мм²/с) фракции с пределами выкипания 180-360(380) °С, которые получены пиролизом полимерного сырья по предложенной нами двухстадийной технологии (на катализаторах Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5), можно отнести к маркам дистиллятных морских топлив DMA, DFA, DMZ, DFZ (ISO 8217:2017). Данные фракции также характеризуется высоким соотношением Н:С (для HDPE – 1,62; для PP – 1,64) и рабочей теплотой сгорания (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг), что позволяет использовать их в качестве топлив для судоходства.

Ключевые слова: морское топливо; фракции; полимерное сырье; катализатор; пиролиз; цетановый индекс; кинематическая вязкость; сера; элементный состав; теплота сгорания; вредные выбросы.

Chernyavsky A.V., Grigorov A.B.

PERFORMANCE PROPERTIES OF MARINE FUEL DERIVED FROM SECONDARY POLYMER RAW MATERIALS

The article substantiates the need to determine the operational properties of shipping fuel obtained from secondary polyolefin (HDPE and PP) raw materials by catalytic pyrolysis. It is proposed to evaluate the operational properties of fuel for shipping – marine gasoil (MGO) by the value of the cetane index (CI, unit), H:C ratio, working heat of combustion (Q, MJ/kg).

In view of the scheme of catalytic pyrolysis of polymeric raw materials proposed by us, which consists of two stages (I stage - the course of reactions on a mixture (1:1) of zeolite-containing catalysts Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II stage – the course of reactions on the Ni-H-ZSM-5 catalyst), it is necessary to determine after each stage of the process the quality indicators of the reaction products (fractions with boiling points of -360(380) °C) given above. Also, additionally, we determined the quality indicators for the fractions obtained on the H-ZSM-5 industrial catalyst. The proposed research program, on the one hand, allows to determine the efficiency of the pyrolysis process with the selected catalysts in comparison with industrial technology, on the other hand, it will allow to adjust the process in the direction of obtaining a final product of a quality level that meets the requirements for MGO presented in ISO 8217:2017.

The conducted studies showed that by the value of CI (48-50 units) and v^{40} (2,8–3,1 mm²/s) the fractions with boiling points of 180–360(380) °C, which were obtained by pyrolysis of polymer raw materials according to the two-stage technology proposed by us (on Zn-H-ZSM-catalysts 5/Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5) can be attributed to the brands of distillate marine fuels DMA, DFA, DMZ, DFZ (ISO 8217:2017). These fractions are also characterized by a high H:C ratio (for HDPE – 1.62; for PP – 1.64) and working heat of combustion (for HDPE – 44.0 MJ/kg; for PP – 44.3 MJ/kg), which makes it possible to use them as fuels for shipping.

Keywords: marine fuel; fractions; polymer raw materials; catalyst; pyrolysis; cetane index; kinematic viscosity; sulfur; elemental composition; heat of combustion; harmful emissions.