

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВА СО СВЕРХНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ В ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Тихомирова О.Б.¹, Лысич Д.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева», г. Нижний Новгород, Россия (603950, ГСП-41, Н.Новгород, ул. Минина, д.24), e-mail: tihomirovaolga@mail.ru

²ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород (603950, Россия, ПФО, Н.Новгород, проспект Гагарина, 23), e-mail: ldv892551@mail.ru

Стремление к созданию совершенного и чистого топлива приводит к непредсказуемым изменениям его эксплуатационных свойств, связанных с удалением меркаптанов при гидродесульфуризации. При использовании ULSD наблюдается рассогласованием температур застывания и плавления топлива. Происходит, ранее не наблюдаемое, выпадение взвеси воска, при «насыщении холодом». В случае с ULSD происходит образование двух фазной смеси при замерзании топлива, что приводит к нестабильности процесса, а, следовательно, нельзя гарантировать уровень бесперебойной работы двигателя. Обессеренное топливо приобретает повышенную гигроскопичность, что приводит к ухудшению или прекращению работы двигателя, вызванное кристаллизацией воды, выпавшей из топлива. Игнорирование этих факторов при создании топлива может привести к гораздо более серьезным последствиям, чем выбросы соединений серы в атмосферу, особенно при эксплуатации в отдаленных районах с холодным климатом.

Ключевые слова: дизельное топливо, восковые взвеси, ультра-низкосернистое дизельное топливо (ULSD), процесс гидрообессеривания, температуры прокачиваемости

FEATURES OF DIESEL ENGINES OPERATION ON FUEL WITH ULTRALOW LEVEL OF SULFUR COMPONENTS

Tikhomirova O.B.¹, Lysich D.V.^{1,2}

¹Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E.Alekseyev, Nizhny Novgorod, Russia (603950, Nizhny Novgorod, 24 Minin str.), e-mail: tihomirovaolga@mail.ru

²Nizhny Novgorod State University n.a. N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, Russia (603950, Nizhny Novgorod, Gagarin Avenue, 23), e-mail: ldv892551@mail.ru

The desire to create a perfect and clean fuel leads to unpredictable changes This is associated with the removal of mercaptans in hydrodesulphurization. When using ULSD observed mismatch pour point and melting of fuel. Wax suspension falls after "deep cold", that not previously observed in old fuel. In the case of ULSD is formed a two-phase mixture in the fuel freezing, which leads to instability in the process and, therefore, we cannot guarantee a level of working engine without trouble. Fuel after hydrodesulphurization becomes higher hygroscopicity, which leads to deterioration or cessation of engine operation, because crystals of water fall from the fuel. Ignoring these factors when creating a fuel can lead to much more serious consequences than the emissions of sulfur compounds into the atmosphere, especially when operating in remote areas with cold climates.

Keywords: diesel, wax suspension, ultra-low sulfur diesel (ULSD), process of hydrodesulphurization, temperature of pumpability

Постоянно возрастающие экологические требования и одновременно применение материалов, покрытий и систем питания двигателей с высокими требованиями к топливу определили технологические подходы к переработке нефти и изготовлению пригодного для эксплуатации топлива. Одним из важных аспектов стало снижение серы.

Удаление серосодержащих соединений способствует значительному увеличению ресурса двигателей, снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировке нефтепродуктов, а также увеличению их стабильности к смолообразованию при хранении. Кроме того, применение малосернистых топлив существенно уменьшает загрязнение окружающей среды.

Стремление к созданию совершенного и чистого топлива в тоже время приводит к некоторым непредсказуемым изменениям эксплуатационных свойств топлив.

Особенность при эксплуатации дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (*ULSD*) заключается в том, что оно будет превращаться в гель при более высокой температуре, в отличие от *LSD* и *HSD* (топлива с низким и высоким содержанием серы). Прибегать к способу понижения температуры за счет добавления керосина, как это было принято для топлив, имеющих в своем составе серосодержащие соединения, в этом случае невозможно. Использование обычного керосина для улучшения низкотемпературных свойств топлива просто недопустимо. Керосин является добавкой с высоким содержанием соединений серы и его использование может повысить количество серосодержащих соединений в конечном продукте выше допустимого (15 ppm).

Поэтому переработчики были вынуждены создать керосин для *ULSD* специально предназначенный для добавления к зимнему топливу. Существует целый ряд сложностей, возникающих при использовании этой новой добавки. Во-первых, в настоящее время её производство является очень дорогим. Ее стоимость на 30...100\$ больше, чем стоимость обычного керосина. Во-вторых, он не доступен во многих областях, и, в-третьих, эта новая добавка к *ULSD* не так эффективна для снижения температуры помутнения (*CP*) и гелеобразования (*CFPP*) в топливе *ULSD*. Например, 10%-ая смесь снизит *CFPP* только на 1...1,6°C. Это означает, что 50%-ая смесь улучшит *CFPP* только на 5°C, в отличие от топлив *LSD* и *HSD*, где температуру гелеобразования можно снизить на 13°C.

Для обычных дизельных топлив задача низкотемпературной эксплуатации решается за счёт применения добавки антигель, которая практически не имеет влияния на *ULSD*. Изменение химического состава топлива из-за использования каталитического крекинга и гидрообессеривания привели к тому, что многие из самых популярных подходов по корректировке эксплуатационных свойств топлив стали для *ULSD* почти бесполезными.

Так появилась новая проблема низкотемпературной эксплуатации, которую на данный момент должным образом пока не изучена. Происходит ранее не наблюдаемое выпадение взвеси воска, когда дизельное топливо подвергается «насыщению холодом». При этом топливо охлаждается до заданной температуры и выдерживается или еще охлаждается и выдерживается в течение определенного периода времени, при температуре более низкой, чем рабочая температура, на которую рассчитано топливо.

Этот период времени обычно составляет от 48 до 72 часов или более, а температура может варьировать в зависимости от различных партий топлива. Процесс выпадение восковой взвеси был зафиксирован в зимний период уже при температурах -15°C и -12°C. Восковые агломераты выпадают на дно топливного бака, что создает восковые пробки в фильтрах

и топливопроводах, и эти пробки остаются до тех пор, пока не будут удалены, или пока температура топлива не повысится до значения, когда воск в топливе начнет растворяться.

Дальнейшие осложнения при использовании топлива *ULSD*, в отличие от *HSD* и *LSD*, в которых температура застывания и температура плавления топлива совпадали, связаны с рассогласованием этих показателей (рис.1).

Для определения температур, при которых происходит фазовый переход топлива, можно использовать спектограф и построить зависимость коэффициента пропускания k , который будет характеризовать степень кристаллизации топлива, от температуры. Процесс образования парафинов в дизельном топливе протекает в две стадии: медленной, когда начинают образовываться первые очаги кристаллизации, преимущественно из высокоплавких углеводородов; и быстрой в диапазоне от температуры помутнения до температур застывания, когда процесс кристаллизации имеет почти лавинообразный характер.

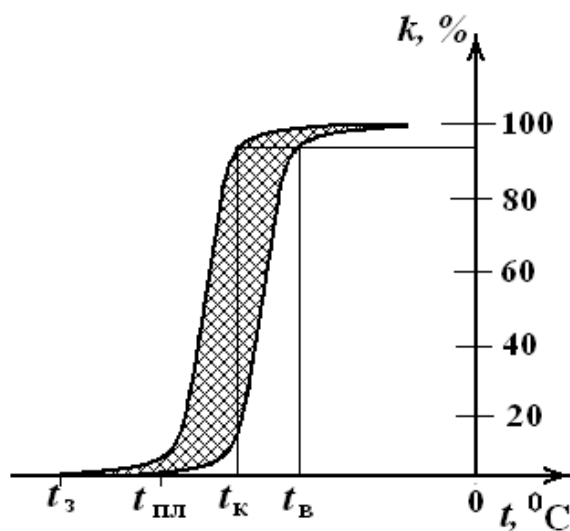


Рис.1. Зависимость коэффициента пропускания от температуры дизельного топлива:

t_3 – температура застывания (потеря текучести); $t_{пл}$ – температура плавления (восстановления подвижности); t_k – температура кристаллизации (появление первых кристаллов – помутнение топлива); t_v – температура восстановления (полное восстановление текучести)

Температура, при которой в *ULSD* образуются восковые взвеси ниже, чем температура, при которой они переходят обратно в жидкую фазу. Это может привести к тому, что работа двигателя на экологически чистом топливе будет более сложной, чем это было при использовании традиционных топлив.

Механизм выпадения воска в топливе связан с кристаллизацией так называемых «пограничных» *n*-парафинов, которые дополнительно образуются в процессе гидрообессеривания при восстановлении меркаптанов. Исходный образец этих парафинов характеризуется триклинной кристаллической модификацией. «Пограничные» *n*-парафины характеризуются высокой степенью гомологической чистоты (99,0%) и находятся в гомологическом ряду *n*-парафинов на границе между триклинными и моноклинными фазами. В случае выдержива-

ния топлива, содержащего «пограничные» n-парафины, при низких температурах одна часть этого n-парафина при кристаллизации остается в триклинной структуре, а другая кристаллизуется в однослойную моноклинную модификацию, в результате чего образуется двухфазная смесь. При обратном повышении температуры моноклинная модификация n-парафина не восстанавливается в исходную триклинную структуру и не может поглощаться топливом. Происходит полиморфный переход, который описывается кривой гистерезиса. Процесс необратим, и температура, при которой происходит восстановление текучести топлива, повышается. Именно образование моноклинной модификации n-парафинов влияет на повышение температуры.

Следует отметить, что физико-химические свойства парафиновых углеводородов, соответствующих по температурам плавления дизельным топливам зависят от строения углеводородов и их молекулярной массы. Так, с усложнением структуры молекул, а следовательно, с увеличением молекулярной массы температура кипения $t_{\text{кип}}$ и плавления $t_{\text{пл}}$ углеводородов повышается. При этом температуры плавления углеводородов одной и той же молекулярной массой в зависимости от строения колеблются в очень широких пределах. В ряде случаев температура плавления высокомолекулярных углеводородов ниже, чем низкомолекулярных, что указывает на зависимость температуры плавления углеводородов от полярности и симметричности их молекул. Углеводороды с несимметричной разветвленной структурой, которые желательны для топлива, характеризуются низкой температурой кристаллизации, а в некоторых случаях вообще не способны кристаллизоваться. Симметричность молекул и простота их строения способствуют образованию кристаллических структур и повышению температуры плавления углеводородов, так как чем симметричнее молекула, тем больше имеется способов построить из нее кристаллическую решетку. При этом правило симметрии играет более важную роль в процессе кристаллизации, чем правило молекулярной массы.

Триклинная ячейка – элементарная ячейка строится на трёх базовых векторах (трансляциях) разной длины, все углы, между которыми, не являются прямыми. В триклинной сингонии существуют две точечные группы, одна из которых не обладает ни одним элементом симметрии, а другая - имеет только центр симметрии. Элементарная ячейка моноклинной сингонии строится на трёх векторах, имеющих разную длину, с двумя прямыми и одним непрямым углами между ними (рис.2, табл.1). Моноклинная модификация более симметрична, чем триклинная, и, следовательно, более стабильна, что приводит к существенной задержке и сохранению n-парафинов в состоянии восковой взвеси при обратном переходе в жидкую фазу в процессе нагрева после «глубокой заморозки».

Характеристики сингонии кристаллов

Сингонии	Соотношения между периодами решетки и углами
Триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$
Моноклинная	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta$

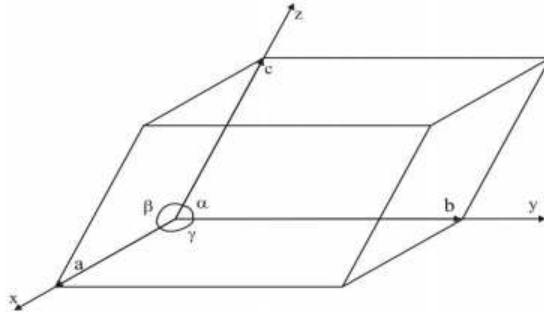


Рис.2. Элементарная ячейка кристалла



Рис. 3. Примеры минералов триклинной сингонии (аксинит, амазонит, серандит)



Рис. 4. Примеры минералов моноклинной сингонии (гипс, титанит, азурит)

Мерой эксплуатационных свойств топлива в зимний период является температура застывания.

Когда *HSD* и *LSD* были наиболее распространены, и большинство топливных фильтров были рассчитаны на размер сетки 10 мкм, обеспечивалась хорошая корреляция между температурой застывания топлива и температурой, при которой обеспечивалась прокачиваемость через топливный фильтр.

Например, если температурой застывания топлива при тестировании составила -32°C , то бесперебойная работа системы топливоподачи гарантировалась до -29°C .

Для топлива *ULSD* такая закономерность нарушается. Так, при температуре застывания топлива, полученной в процессе теста -32°C , в эксплуатации проблемы возникают уже при температурах от $-20,5$ до -23°C . Кроме того, температура застывания напрямую не связана с появлением восковой взвеси.

Например, топливо остается текучем при -26°C , а образование восковой взвеси, то есть нарушение фильтруемости уже при -13°C . Для обычных топлив этот разброс находится в пределах 3°C .

Этот факт можно объяснить следующим. В старых топливах *HSD* и *LSD*, содержались меркаптаны, имеющие высокую полярность, большой дипольный момент и чрезвычайно активную функциональную группу *SH*. Именно они при низких температурах способствуют коагуляции воска в топливе. Этот процесс стабилен и идет при определенных температурах. Именно поэтому можно было гарантировать бесперебойную работу системы топливоподачи при определенных температурах. В случае с *ULSD* топливом происходит образование двух фазной смеси при замерзании топлива, что приводит к нестабильности процесса. А именно, из-за необратимого образования моноклинной модификации нельзя гарантировать бесперебойную работу системы топливоподачи.

Проблема усугубляется еще и тем, что производители топливных фильтров не распространяют информацию о том, какие размеры имеют фильтрующие элементы.

Если раньше стандартные размеры составляли 10 мкм, то сейчас существуют фильтры с размерами 7 мкм, 5 мкм и даже 2 мкм. Это приводит к несоблюдению закономерности между температурой застывания топлива и работоспособностью двигателя зимой. Например, топливо, которое уже находится в состоянии помутнения, может привести к засорению фильтра, имеющего размеры 2 мкм. На сегодняшний день еще не разработаны и не согласованы методы проверки совместимости нового топлива и фильтров при низкотемпературной эксплуатации.

Еще одной серьезной проблемой при использовании нового обессеренного топлива является увеличение его гигроскопичности. Вода становится более серьезной проблемой, чем когда-либо прежде. Дизельные и биодизельные топлива удерживают в себе растворенную в них воду.

Количество воды, которое *ULSD* топливо способно удерживать, больше, чем у *HSD* или *LSD*. Одна из характеристик топлива является его способность уменьшать количество удерживаемой воды при понижении температуры.

Топливо, поставляемое в эксплуатацию при 21°C , содержит 200 ppm растворенной в ней воды. При понижении температуры топливо начинает выдавливать воду. Эти капли, плавающие в топливе, превратятся в кристаллы льда, как только температура достигнет 0°C .

Гигроскопичность топлива также может быть связана с отсутствием меркаптанов. Дело в том, что меркаптаны имеют чрезвычайно активную группу - *SH*, которая, притягивает воду, образуя водородную связь с водой. Так происходит в топливах марок *HSD* или *LSD*. В топливе же *ULSD*, углеводороды с низким молекулярным весом способны проявлять гигро-

скопичность. Однако при понижении температуры в ULSD топливе углеводороды с высоким молекулярным весом проявляют свойство поверхностной активности – способность концентрироваться у поверхности воды за счет выталкивания гидрофобного радикала (рис.5). Идет процесс вытеснения воды из топлива. Кроме того, как было показано выше, во время процесса обессеривания происходит увеличение количества углеводородов с высоким молекулярным весом, которое тоже влияет на процесс выталкивания воды.

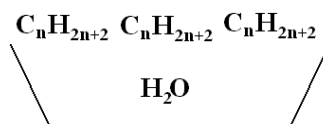


Рис.5. Механизм вытеснения воды из топлива

В результате многие проблемы, появляющиеся при низкотемпературной эксплуатации, когда полагают, что перебои в работе системы питания связаны с качеством топлива, на самом деле идёт ухудшение или прекращение работы двигателя, вызванное кристаллизацией воды, выпавшей из топлива. Если возникают вопросы по работоспособности двигателя при температуре выше -18°C , следует, в первую очередь, убедиться, что эту проблему создает не лед, находящийся в топливном баке.

И даже, если не выявляется наличие воды ни в резервуарах для хранения, ни в топливных системах, то вода постоянно есть в фильтрах и влагоотделителях, которая выпадает из топлива при изменении температуры.

Последние несколько прошедших десятилетий работы по исследованию топлива и совершенствованию работы двигателя внутреннего сгорания были направлены на снижение общих затрат путем повышения КПД и продления срока службы двигателя в условиях работы на дешевых видах топлива. В настоящее время внимание переключилось на улучшение экологической приемлемости топлив. Сокращение выбросов может быть достигнуто тремя разными способами, зависящими от природы загрязнений - изменением состава топлива, улучшением процесса горения и доочистки компонентов отработавших газов. Исследования во всех трех направлениях продолжаются, однако они ограничиваются некоторыми факторами, в частности стоимостью и практической осуществимостью.

Как показали исследования, вопрос о создании обессеренного топлива до конца еще не решен. Половинчатость, допущенная при создании этого топлива, связанная с невозможностью обеспечивать гарантированную и бесперебойную работу двигателя при низких температурах, может привести к гораздо более серьезным и трагическим последствиям, чем выбросы соединений серы в атмосферу. И если для стран с теплым климатом использование топлива ULSD действительно может служить показателем существенного технического прорыва в решении экологической проблемы, то для жителей Крайнего Севера, где надежно ра-

ботающий двигатель – это гарантия выживания, требования к использованию топлива с «нулевыми выбросами» может привести к трагическим последствиям.

Список литературы

1. Гнатюк И.И. Полиморфные превращения n-парафинов $C_{26}H_{54}$ и $C_{28}H_{58}$ как типичных представителей ротационных веществ / И.И. Гнатюк, Н.В. Платонова, Г.А. Пучковская, Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, Я. Баран, М. Дрозд // Журнал структурной химии. 2007. № 4. С. 705-716
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Гидроочистка топлив: учебное пособие. – Казань: Казанский государственный технологический университет. -, 2008. 63 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник. – 18-е изд., перераб. и доп.; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. М.: Изд-во Юрайт, 2011. – 886 с. – Серия: Основы наук.
4. Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства: справочник. – СПб.: Изд-во Профессия, 2012. – 886 с. 413 с.
5. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П., Загальская Ю.Г. Кристаллография: учебник. – по ред. В.С. Урусова. М.: Изд-во МГУ, 1992. – 288 с.: ил.
6. Арисова В.Н., Слаутин О.В. Элементы структурной кристаллографии: учеб.пособие – Волгоград: ВолгГТУ, 2007. – 94 с.

Рецензенты:

Кравец В.Н., д.т.н., профессор, руководитель группы нормативно-технической документации Института сертификации автотехники, г. Нижний Новгород.

Молев Ю.И., д.т.н., профессор кафедры «Строительные и дорожные машины» ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород.