

МОРСЬКЕ ПАЛИВО З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СІРКИ, ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА В УКРАЇНІ

В статті розглянуто основні світові тенденції в галузі застосування палив для судноплавства. Обґрунтовано необхідність заміни флотських мазут марок Ф-5 та Ф-12, які сьогодні широко застосовуються торговельним флотом України, на нові, з низьким вмістом сірки палива, такі як marine gasoil (MGO) або low sulfur marine gasoil (LS-MGO). Охарактеризовано основні проблеми, які з урахуванням ролі перевезення вантажів морськими шляхами України можуть виникати при переході судноплавства на нові види палива. При цьому, запропоновано напрямки вирішення цих проблем без суттєвого впливу на вартість вантажоперевезень, які полягають в підборі сировини, попередній обробці сировини, застосуванням новітніх технологій та компаундуванні готової товарної продукції.

На практиці при виробництві морського палива з низьким вмістом сірки найбільш ефективним є поєднання декількох напрямків у єдиний технологічний ланцюг: «підбір сировини – новітні технології» або «підбір сировини – новітні технології – компаундування». Зважаючи на це, на сьогоднішній день, одним з найбільш перспективних технологічних процесів виробництва моторних палив, зокрема морських, в Україні можна вважати каталітичний піроліз на цеолітах вторинної полімерної сировини.

Ключові слова: морське паливо, сірка, судноплавство, екологічні вимоги, полімери, піроліз, каталізатор, нафтові дистилати, продукти газифікації вугілля

Вступ

Відомо, що основні тенденції у галузі застосування морських палив на сьогоднішній день склалися так, що відбувається стрімкий перехід від використання мазутів до малосірчистих морських палив, або альтернативних видів палива. Враховуючи, що Україна відноситься до числа морських держав, а за даними державної служби статистики у 2021 році 75% зовнішнього українського товарообігу припадало на морські порти, то повстає законне питання щодо перспектив переходу українського торгового флоту на нові види палива, наприклад marine gasoil (MGO) або low sulfur marine gasoil (LS-MGO). Судноплавство вважається одним із найбільших джерел викидів оксидів сірки (SO_x). Загальні викиди від судноплавства складають 5-8% від світових викидів. З метою скорочення цих викидів до навколишнього середовища з 1 січня 2020р. набули чинності нові правила Міжнародної морської організації (ММО). За цими правилами максимальний вміст сірки в судовому пливі зменшується до 0,5 %, за винятком зони контролю викидів сірки в Європі (SECA), де максимальний рівень становить 0,1 %. Приймаючи ці норми, судноплавство України стикається з певними проблемами щодо переведення своїх суден на нові види палива, для власного виробництва яких на теперішній час немає ані сировини, ані технологічних можливостей. Водночас з цим, закупівля таких палив (наприклад, EMF.5, ULSFO 0,10% S) за кордоном, враховуючи глобальну енергетичну кризу, яка зумовлює щорічне зростання цін на палива, призведе до значного зростання цін на транспортування товарів, що перевозяться морським шляхом.

Мета та завдання

В тій ситуації, що склалася в Україні, набуває актуальності розробка власних технологій виробництва палив, що відповідають усім вимогам сучасності та здатні замінити сорти палива, наприклад, мазути марки Ф-5 та Ф-12, які містять 1,0 % та 0,6 % сірки відповідно [1], та досить широко використовуються у судноплавстві України. При цьому, дуже важливим завданням є визначення сировини та технологічного процесу її переробки, що, у свою чергу, є основою для проектування раціональної технологічної схеми виробництва морського палива.

Матеріал та результати досліджень

Основні напрямки виробництва морського палива з низьким вмістом сірки, що є найбільш перспективними для України в сучасних умовах, можна представити у вигляді структурної блок-схеми, наведеної на рисунку 1.

Розглядаючи схему, яка наведена на рисунку 1, слід зазначити, що:

1. Підготовка сировини включає в себе її попередню обробку різними способами, наприклад хімічними реагентами, а також радіаційну, магнітну, кавітаційну обробки тощо.

2. Підбір сировини полягає в визначенні наявної сировини, переробка якої дозволить отримати морські палива, які відповідають вимогам нормативної документації. Даний напрямок передбачає створення та практичне впровадження певного алгоритму для підбору сировини.

3. Використання новітніх технологій передбачає застосування термічних (крекінг, піроліз) та термо-каталітичних (каталітичний крекінг та піроліз, гідроочищення та гідрокрекінг) процесів отримання з вуглеводневої сировини, палива з низьким вмістом сірки.

4. *Компаундування палив* є фінальною стадією виробництва будь-якого палива та здійснюється шляхом додавання до палива з високим вмістом сірки палива/фракцій з більш низьким вмістом сірки. В якості таких палив/фракцій можуть виступати різні нафтові дистиляти, товарні палива, деякі рідкі продукти газифікації кам'яного вугілля [2], а також продукти термічної деструкції полімерної сировини та спирти [3].

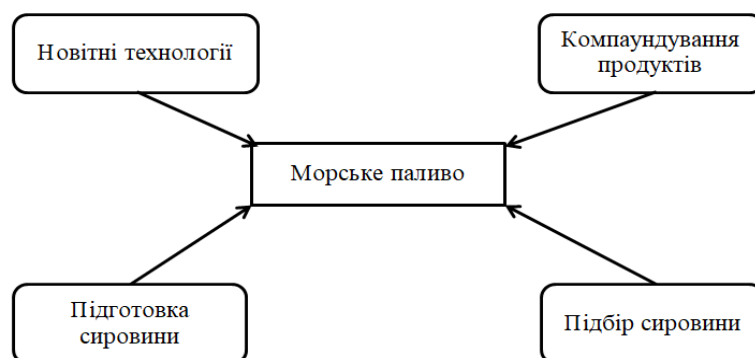


Рисунок 1 - Напрямки виробництва морського палива з низьким вмістом сірки

Кожен з означених вище напрямків виробництва морського палива має як позитивні моменти, так і свої специфічні недоліки. До цих недоліків можна віднести: проблема надмірних енергетичних затрат, утилізація відходів виробництва тощо.

Отже, при виробництві морського палива з низьким вмістом сірки найбільш ефективним, на нашу думку, є поєднання декількох напрямків у єдиний технологічний ланцюг (рисунок 2).

При використанні схем, наведених на рис. 2, виникає можливість створення гнучкого, енергоефективного технологічного процесу, який регулюється за вмістом сірки у кінцевому продукті на декількох ланках технологічного ланцюга.

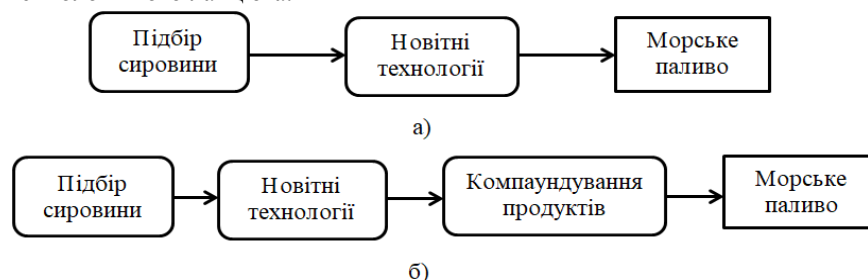


Рисунок 2 - Єдиний технологічний ланцюг виробництва морського палива:
а) схема I; б) схема II

Розглядаючи схеми, представлені на рисунок 2, зазначимо, що на етапі підбору вуглеводневої сировини основним критерієм виступає вміст сірки. При цьому найбільш перспективною вважається сировина з мінімальним вмістом сірки. До такої сировини можна віднести вуглеводневі фракції нафтового або кам'яновугільного походження, або рідкі продукти, що отримують при термічному крекінгу полімерної сировини. Причому, полімерна сировина у порівнянні з нафтовою або кам'яновугільною внаслідок своєї низької вартості та наявних значних запасів, є більш перспективною і може бути представлена вторинними полімерними матеріалами – поліолефінами: поліетиленами низького (HDPE) та великого (LDPE) тиску, та поліпропіленом (PP).

На сьогоднішній день для переробки полімерних матеріалів (відходів) існує ряд методів: термічні та термо-каталітичні [4]. Термічні є більш простими, потребують менших витрат на свою реалізацію. Але дозволяють отримати, головним чином, не товарні палива, а лише компоненти, які можуть бути використані при їх виробництві на стадії компаундування. Так, відомий метод переробки поліолефінової вторинної сировини в компоненти моторних та котельних палив. Цей метод базується на термічній ($t=380-420\text{ }^{\circ}\text{C}$) деструкції підготовленої (промитої, просушеної та подрібненої) полімерної сировини при атмосферному тиску ($P=0,1\div 0,13\text{ МПа}$) в реакторі періодичної дії [5].

В роботі [6] шляхом використання технології піролізу вторинної полімерної сировини в діапазоні $460-490\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. було отримано рідину, яку можна використовувати як вихідну сировину для нафтопереробного заводу.

Можливість отримання компонентів палив для використання в енергетиці шляхом піролізу вторинної полімерної сировини (відходів виробництва та споживання) було описано в роботі [7].

Також, термічне перетворення пластикових відходів чотирьох різних типів (поліетилен низької та високої щільності (LDPE та HDPE), поліпропілен (PP) та змішані пластики) в реакторі періодичної дії з нержавіючої сталі при температурах від 170 °С до 300 °С під атмосферним тиском було описано в роботі [8]. Пари, що утворилися в результаті деструкції пластику, конденсувалися з утворенням рідкого з низьким вмістом (до 4,5 ppm) сірки продукту, схожого на мазут.

Виходячи з наведеної вище інформації, виробництво морського палива з використанням термічних методів переробки полімерної сировини може бути реалізовано лише за схемою II, що наведено на рисунку 2, б.

Термо-каталітичні методи переробки полімерної сировини на відміну від термічних, потребують складного технологічного обладнання, використання каталізаторів, проведення їх регенерації та утилізації, а також реалізуються в умовах підвищеного тиску. Але їх використання дозволяє отримати, навіть без стадії компаундування (рисунком 2, а), більш якісні, хімічно стабільні продукти [9], які можна використовувати як товарне паливо.

Дослідження, проведені в роботі [10] показали, що для отримання рідкого палива з вторинної полімерної сировини в якості каталізатору піролізу можна використовувати цеоліти. Результати проведених досліджень представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Піроліз пластикових відходів з використанням каталізаторів на основі цеоліту

Тип полімеру	Тип каталізатору	Температура реакції, °С	Селективність	Каталізатор / полімер
Полістирол і поліолефіни (PS/PO)	Y-цеоліт	600	90 % за вмістом ароматики	1:1
Поліетилен і поліпропілен (PE/PP)	USY-цеоліт	500	80 % за рідкими продуктами	1:10
Полістирол (PS)	Природний/штучний цеоліт	450	54 % за рідкими продуктами	1:10
Поліетилен високої густини (HDPE)	Со-Y-цеоліт	600	68% від утворення водню	2:1
Суміш (HDPE /PP /PS /PET)	Регеновані й ZSM-5	440	97,4 % від вмісту ароматики	1:10
Суміш (PE /PP / PS / PET)	ZSM-5	550	50,7 % від вмісту C ₃ -C ₄	1:10

Відома робота [11], в якій описано переваги (зменшення споживання енергії та підвищення селективності процесу) переробки різної вторинної полімерної сировини шляхом нанокаталітичного піролізу з використанням в якості каталізатору цеолітів (HMCM-41, Al-MCM-41, ZSM-5). Результатом цієї переробки є рідкі продукти (межі википання 70-350 °С, температура спалаху 40-50 °С, кінематична в'язкість 1,63-2,27 мм²/с, температура застигання нижче ніж – 15 °С, теплота згоряння 40-46 МДж/кг) і газу, які мають високу теплоту згоряння (48-53 МДж/кг) і можуть застосовуватися як альтернативне джерело енергії.

Також, в роботі [12], для здійснення каталітичного піролізу полімерної сировини, запропоновано використовувати просушений (вміст вологи не більше 5 %) та подрібнений каталізатор Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) при співвідношенні пластик/каталізатор – 10:1. Показники якості продуктів, що отримані за цією технологією, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Властивості отриманих палив

Найменування показника	Марка палива	
	DF100	PF100
Температура спалаху, °С	57	73
Температура займання, °С	59	82
Кінематична в'язкість при 40 °С, мм ² /с	2,83	7,29
Густина при 40 °С, кг/м ³	812	821
Теплота згоряння, МДж/кг	44,81	41,11

Таким чином, з огляду на представлені вище дані, зазначимо, що на сьогоднішній день одним з найбільш перспективних технологічних процесів виробництва моторних палив, зокрема морських, в Україні можна вважати каталітичний піроліз на цеолітах вторинної полімерної сировини. Причому, для

отримання морських палив з певними межами википання (температурами початку та кінця кипіння) процес каталітичного піролізу має бути поєднаний з блоком фракціонування його продуктів. Для реалізації даного процесу найбільш доцільною з технологічної та економічної точки зору є схема I (рисунок 2, а).

Висновки.

Враховуючи світові тенденції щодо переходу судноплавства на нові види палива з низьким вмістом сірки, які продиктовані сучасними екологічними вимогами, запропоновано технологію виробництва морських палив (наприклад, MGO або LS-MGO) з вторинної полімерної сировини.

Дана технологія реалізується за рахунок наявних в Україні сировинних ресурсів (полімерних відходів) та застосування технології каталітичного піролізу на цеолітвмісних каталізаторах, а отримане таким чином паливо зможе замінити мазути марок Ф-5, Ф-12, що за вмістом сірки не відповідають сучасним світовим вимогам.

Позитивними моментами запропонованої нами технології, з економічної точки зору, є низька вартість сировини та її значні запаси на території України, енергоефективність процесу, застосування порівняно недорогих каталізаторів та якість кінцевого продукту – морського палива, що відповідає вимогам нормативної документації.

Список використаної літератури

1. ДСТУ 4058-2001 «Паливо нафтове. Мазут. Технічні умови». – К.: УкрНДІНП «МАСМА», 2015. – 10с.
2. Кизим М.О. Аналіз сировинного потенціалу виробництва моторного палива в Україні та її регіонах / М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, В.В. Шпілевський, Д.М. Костенко // БІЗНЕСІНФОРМ. – 2022. - №7. – С. 59-81.
3. 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, LetaTesfaye Jule, Ramaswamy Krishnaraj // Scientific Reports. – 2022. - № 12. – 5330.
4. Корнієнко Б.В. Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів / Б.В. Корнієнко, А.П. Ранський, О.С. Худоярова // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2021. – №5. – С. 27-37.
5. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw materials / K. Shevchenko, A. Grigorov, V. Ponomarenko, M. Nahliuk, O. Bondarenko, Y. Stetsiuk, V. Matukhno // Petroleum & Coal journal. – 2021. - Volume 63. - Issue 3. - pp. 736-741.
6. Oil Production by Pyrolysis of Real Plastic Waste / Laura Fulgencio-Medrano, Sara García-Fernández, Asier Asueta, Alexander Lopez-Urionabarrenechea, Borja B. Perez-Martinez, José María Arandes // Polymers. - 2022. - 14(3). – 553.
7. Production of Fuel from Plastic Waste: A Feasible Business / Irene Fahim, Omar Mohsen, Dina El Kayaly // Polymers. – 2021. – 13(6). – 915.
8. 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.
9. Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors / Syamsiro M., Saptoadi H., Norsujianto T., Noviasri P., Cheng S., Alimuddin Z., Yoshikawa K. // Energy Proc. – 2014. - №47. – P. 180–188.
10. Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels / Ganjar Fadillah, Is Fatimah, Imam Sahroni, Muhammad Miqdam Musawwa, Teuku Meurah Indra Mahlia, Oki Muraza // Catalysts. – 2021. - № 11. - 837.
11. Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery / Poushpi Dwivedi, P.K. Mishra, Manoj Kumar Mondal, Neha Srivastava // Heliyon. – 2019. – 5(8). – e02198.
12. Production of Biofuel Compounds from Waste Plastics by Using Catalytic Pyrolysis Process / Kumar, N.P.; Vinayaka, T.; Rajesh. S, Pavan, K. // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). – 2018. – Volume 5. – Issue 5. – P. 4234-4237.

A.V. Chernyavsky¹, Ph. D. student

A.B. Grigorov¹, Dr. Tech. Science, Prof., ORCID 0000-0001-5370-7016

¹**National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"**

MARINE FUEL WITH LOW SULFUR CONTENT, PRODUCTION PROSPECTS IN UKRAINE

The article examines the main world trends in the field of fuel use for shipping. The need to replace the F-5 and F-12 fleet fuel oils, which are widely used by the merchant fleet of Ukraine today, with new, low-sulfur fuel, such as marine gasoil (MGO) or low sulfur marine gasoil (LS-MGO), is substantiated. The main problems that, taking into account the role of cargo transportation by sea in Ukraine, may arise during the transition of shipping to new types of

fuel are characterized. At the same time, directions for solving these problems without a significant impact on the cost of freight transportation are proposed, which consist in the selection of raw materials, preliminary processing of raw materials, the use of the latest technologies and compounding of finished goods.

In practice, in the production of marine fuel with low sulfur content, the most effective is the combination of several directions into a single technological chain: "selection of raw materials - the latest technologies" or "selection of raw materials - the latest technologies - compounding". Considering this, today, one of the most promising technological processes for the production of motor fuels, in particular marine fuels, in Ukraine can be considered catalytic pyrolysis on zeolites of secondary polymer raw materials.

Key words: marine fuel, sulfur, shipping, environmental requirements, polymers, pyrolysis, catalyst, petroleum distillates, coal gasification products

References

1. DSTU 4058-2001 «Palyvo naftove. Mazut. Tekhnichni umovy». – K.: UkrNDINP «MASMA», 2015. – 10s.
2. Kyzym M.O. Analiz syrovynnoho potentsialu vyrobnytstva motornoho palyva v ukrayini ta yiyi rehionakh / M.O. Kyzym, V.YE. Khaustova, V.V. Shpilyevs'kyi, D.M. Kostenko // BIZNESINFORM. – 2022. - №7. – S. 59-81.
3. 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, LetaTesfaye Jule, Ramaswamy Krishnaraj // Scientific Reports. – 2022. - № 12. – 5330.
4. Korniyenko B.V. Kataliz nyz'kotemperaturnoho pirolizu polimernykh vidkhodiv / B.V. Korinenko, A.P. Rans'kyi, O.S. Khudoyarova // Visnyk Vinnyts'koho politekhnichnoho instytutu. – 2021. – №5. – S. 27-37.
5. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw materials / K. Shevchenko, A. Grigorov, V. Ponomarenko, M. Nahliuk, O. Bondarenko, Y. Stetsiuk, V. Matukhno // Petroleum & Coal journal. – 2021. - Volume 63. - Issue 3. - pp. 736-741.
6. Oil Production by Pyrolysis of Real Plastic Waste /Laura Fulgencio-Medrano, Sara García-Fernández, Asier Asueta, Alexander Lopez-Urionabarrenechea, Borja B. Perez-Martinez, José María Arandes // Polymers. - 2022. - 14(3). – 553.
7. Production of Fuel from Plastic Waste: A Feasible Business /Irene Fahim, Omar Mohsen, Dina El Kayaly // Polymers. – 2021. – 13(6). – 915.
8. 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.
9. Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors / Syamsiro M., Saptoadi H., Norsujianto T., Noviasri P., Cheng S., Alimuddin Z., Yoshikawa K. // Energy Proc. – 2014. - №47. – P. 180–188.
10. Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels / Ganjar Fadillah, Is Fatimah, Imam Sahroni, Muhammad Miqdam Musawwa, Teuku Meurah Indra Mahlia, Oki Muraza // Catalysts. – 2021. - № 11. - 837.
11. Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery / Poushpi Dwivedi, P.K. Mishra, Manoj Kumar Mondal, Neha Srivastava // Heliyon. – 2019. – 5(8). – e02198 .
12. Production of Biofuel Compounds from Waste Plastics by Using Catalytic Pyrolysis Process / Kumar, N.P.; Vinayaka, T.; Rajesh. S, Pavan, K. // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). – 2018. – Volume 5. – Issue 5. – P. 4234-4237.

Надійшла 11.11.2022

Received 11.11.2022