

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



КАРПОВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ УЗКИХ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ
НА УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Борисанов Дмитрий Владимирович

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Значимость производства реактивного топлива, соответствующего потребностям Российской Федерации	11
1.2 Основные свойства реактивных топлив и их компонентов	15
1.3 Существующие методы очистки реактивных топлив	22
1.4 Выбор оптимальной технологии очистки реактивного топлива	38
1.5 Альтернативные источники производства реактивного топлива	41
1.6 Добавки для улучшения свойств реактивного топлива	47
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1 Объекты исследования	52
2.1.1 Трубопроводная нефть, характерная для нефтеперерабатывающих предприятий, расположенных в центре европейской части России.....	52
2.1.2 Керосиновые фракции различного происхождения.....	53
2.1.3 Катализаторы, применяемые в исследовании.....	53
2.2 Методы исследования.....	54
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ СВОЙСТВ УЗКИХ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	59
3.1 Исследование свойств узких 10-ти градусных фракций гидродемеркаптанализированного, прямогонного керосинов и керосина гидрокрекинга.....	59
3.2 Увеличение выхода реактивного топлива из дистиллятных фракций прямогонного керосина	82
ГЛАВА 4. СПОСОБЫ ДОСТИЖЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ОТБОРА ПРЯМОГОННОГО КЕРОСИНА НА ДЕЙСТВУЮЩЕМ ПРОИЗВОДСТВЕ.....	89
4.1 Анализ производства реактивного топлива на ведущих нефтеперерабатывающих предприятиях России	89

4.2 Предложения по увеличению отбора прямогонного керосина на установках атмосферной перегонки нефти	91
--	----

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕРКАПТАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ ВО ФРАКЦИЯХ ПРЯМОГОННОГО КЕРОСИНА.....	98
--	-----------

5.1 Определение содержания меркаптанов в узких фракциях сырой нефти и прямогонного керосина	98
---	----

5.2 Изучение зависимости содержания меркаптановой серы в прямогонном керосине от температурного режима установок атмосферной перегонки нефти	100
--	-----

ГЛАВА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕРКАПТАНОВ В РЕАКТИВНОМ ТОПЛИВЕ	104
---	------------

6.1 Сравнение свойств реактивных топлива марки ТС-1 и Джет А-1	104
--	-----

6.2 Способ очистки реактивного топлива марки Джет А-1 при использовании процесса гидродемеркаптанализации	105
---	-----

6.2.1 Свойства исходных образцов топлива Джет А-1 и ТС-1	105
--	-----

6.2.2 Определение и сравнение оптимальных условий гидрогенолиза сернистых соединений, содержащихся в прямогонных реактивных топливах марки Джет А-1 и ТС-1	108
--	-----

ГЛАВА 7. УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА МАРКИ ТС-1 ПУТЕМ КОМПАУНИДРОВАНИЯ КЕРОСИНОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	116
--	------------

7.1 Потенциал увеличения выхода керосина гидрокрекинга на основе анализа критических эксплуатационных свойств.....	116
--	-----

7.2 Определение максимального выхода реактивного топлива марки ТС-1 при смешении гидродемеркаптанализованного керосина и керосина гидрокрекинга	120
---	-----

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
-------------------------	------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
--------------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	142
--------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	143
--------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время одной из главных задач является получение качественных реактивных топлив и рост объемов их производства, что связано с увеличением авиационной подвижности населения, развитием современной военной авиации и техники, освоением Арктики, повышением скорости и дальности полетов.

Растущий спрос на качественные реактивные топлива изменяет развитие нефтеперерабатывающей промышленности и формирует ценовые тренды на рынке. Так, с начала 2020-го года цена за тонну реактивного топлива существенно выросла и преодолела отметку в 80 тысяч рублей/т, а акциз не менялся с 2018 года и составляет 2,8 тыс. рублей/т, в то время как для бензина достиг 15 тыс. рублей/т. Таким образом, рост выпуска реактивного топлива является важным направлением увеличения маржинальности производства нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). В связи с этим, предприятия столкнулись с необходимостью разработки новых подходов для увеличения объемов производства реактивных топлив с минимизацией затрат на реконструкцию или новое строительство современных дорогостоящих установок.

Также в связи с увеличением добычи высокосернистой нефти и необходимостью импортозамещения остро встал вопрос о переходе на отечественные катализаторы процессов очистки от сернистых соединений, в частности, прямогонного реактивного топлива.

Степень разработанности темы исследования.

В последние годы интерес к реактивным топливам постоянно возрастает. Изучение современной научной литературы показало, что актуальные технологии производства высокоэнергетических веществ вызывают большой интерес у исследователей, однако особенности структурно-группового состава и свойств фракций с узким диапазоном выкипания компонентов реактивных топлив до сих пор мало изучены. Научные работы в данных направлениях ведутся научными коллективами, как в России: Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (г. Москва), ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» (г. Москва), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск), так и за рубежом: Университет Орлеана (Франция), Штутгартский Университет (Германия), Имперский колледж Лондона (Великобритания), Университет Вашингтона (США), Тяньцзиньский Университет (Китай), Университет Тохоку (Япония), и др. Однако системный анализ состава и свойств узких керосиновых фракций для НПЗ центральной части России, обеспечивающих поставками Московский авиатранспортный узел, не проведен.

Цель работы: Изучение состава и свойств узких фракций нефти, керосиновых фракций процессов первичной и вторичной переработки нефти для разработки новых подходов к увеличению выпуска реактивного топлива.

Задачи исследования:

1. Изучение взаимосвязи состава и физико-химических свойств узких керосиновых фракций процессов атмосферной перегонки, гидродемеркаптанизации (ГДМ) прямогонных керосиновых фракций и гидрокрекинга вакуумных дистиллятов;

2. Исследование распределения меркаптановой серы в узких фракциях прямогонного керосина и исходной нефти с последующей гидродемеркаптанизацией прямогонных дистиллятов для получения реактивного топлива;

3. Изучение особенностей влияния изменения фракционного состава и пределов выкипания керосиновых фракций различного происхождения на свойства реактивного топлива;

4. Модернизация процессов атмосферной перегонки и гидродемеркаптанизации керосиновых фракций с целью получения дополнительного количества реактивного топлива;

5. Выявление особенностей физико-химического состава керосинов различного происхождения, определение критических показателей, ограничивающих вовлечение легких и тяжелых фракций для увеличения выпуска реактивного топлива за счет оптимизации компаундирования.

Научная новизна работы:

1. Выявлены зависимости содержания н-алканов, аренов, меркаптановой и общей серы в 10-градусных фракциях, выделенных из прямогонного, гидродемеркаптанизованного керосина и керосина гидрокрекинга, а также ряда физико-химических свойств этих фракций от «утяжеления» фракционного состава.

На основании изучения зависимости содержания меркаптанов в узких фракциях нефти, поступающей на установку АТ, и прямогонного керосина, установлено превышение содержания меркаптановой серы в узких фракциях прямогонного керосина над ее содержанием в соответствующих фракциях нефти. Следует сделать вывод о том, что источником порядка 70 % меркаптановой серы в узких фракциях прямогонного керосина являются соответствующие соединения, содержащиеся в нефти, а 30 % образуется в результате термического разложения сернистых соединений в процессах первичной переработки нефти.

Превышение показателя «высота некоптящего пламени» узких фракций гидродемеркаптанизованного керосина над показателем «высота некоптящего пламени» тех же узких фракций прямогонного керосина связано с влиянием содержания меркаптановой серы на данный показатель.

2. Впервые показана возможность гидрогенолиза меркаптанов, выкипающих в пределах 250-300 °С при давлении водорода 3-8 ати и температуре 190-220 °С на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, содержащем оксид фосфора, в процессе гидродемеркаптанизации реактивного топлива.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявлены закономерности процесса гидрогенолиза меркаптанов, зависимости изменения содержания н-алканов, аренов, меркаптановой и общей серы в узких фракциях керосинов различного происхождения, определяющие ряд основных физико-химических свойств реактивного топлива. Показано, что для нефтей, характерных

для НПЗ центральных регионов России, возможно увеличение отбора прямогонного керосина с 11,17 до 16,57 %, с помощью вовлечения бензиновых и легких дизельных фракций в производство реактивных топлив. Предложены технологические схемы строительства новых установок и реконструкции действующих для достижения выявленного отбора. Предложен метод снижения содержания меркаптановой серы в прямогонной керосиновой фракции за счет увеличения температуры в печах и кубе колонны К-1 блока атмосферной перегонки, позволяющий снизить содержание меркаптановой серы на 30 % от исходной концентрации. Выработан подход по оптимальному компаундированию керосинов различного происхождения для увеличения выпуска реактивного топлива на основе особенностей их физико-химических свойств, позволяющий увеличить выпуск реактивного топлива до 20,15 %. Определены оптимальные технологические параметры применения нового отечественного катализатора «HDT Selectum Hyperclean 302» (ГПК 302) для получения реактивных топлив марок ТС-1 и Джет А-1 в процессе ГДМ.

Методология и методы исследования.

В данной работе применялся широкий комплекс методов исследования, предусмотренных для нефти ГОСТ Р 51858-2020, для керосиновых фракций ГОСТ 10227-86. Разгонка на узкие фракции осуществлялась на установках AUTOMAX 9100 и Pilodist по ASTM D 2892. Определение содержания н-алканов выполнялось по стандарту ASTM D 5442.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований количественного содержания н-алканов и аренов, а также меркаптановой серы, в том числе образующейся при деструкции сернистых соединений в печах на установках атмосферной перегонки, в узких 10-градусных керосиновых фракциях;
- выявленные закономерности содержания и соотношения н-алканов и ароматических углеводородов в узких керосиновых фракциях процессов атмосферной перегонки, гидродемеркаптанизации и гидрокрекинга с их физико-химическими свойствами;

- совокупность параметров состава и критических свойств керосиновых фракций, полученных на установках атмосферной перегонки, ГДМ и гидрокрекинга (ГК), необходимых для получения максимального выхода реактивного топлива при их компаундировании.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена большим объемом экспериментальных данных, полученных в результате анализов, выполненных на сертифицированном оборудовании по методикам, описанным в соответствующих ГОСТ.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на следующих конкурсах и конференциях: Международном военно-техническом форуме «Армия-2023» (Московская область, 2023); Конгрессе по нефтепереработке и нефтехимии «Синтезис-2023» (Санкт-Петербург, 2023); Конференции «Лидеры России и стран СНГ: Нефтепереработка и нефтехимия 2022» компании «Энерджи Лидер» (Сочи, 2022); Конгрессе по нефтехимии и нефтепереработке России и СНГ «Синтезис-2022» (Москва, 2022); XXI Всероссийском конкурсе «Инженер года – 2020» в категории «Инженерное искусство молодых» 2020 года в номинации «Нефтяная и газовая промышленность»; VIII научно-технической конференции молодых специалистов ПАО «Газпромнефть» (Санкт-Петербург, 2019); VII научно-технической конференции молодых специалистов ПАО «Газпромнефть» (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 9 работах, включая 7 статей в журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России, 1 публикацию в прочих рецензируемых изданиях, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора заключается в планировании и выполнении исследований состава и свойств керосиновых фракций процессов атмосферной перегонки, ГДМ и ГК, сравнительном анализе составов и свойств с использованием стандартных методов анализа, исследовании процесса ГДМ, обработке полученных результатов и опубликовании данных, полученных в ходе выполнения работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы из 86 наименований и 2 приложений. Работа изложена на 143 страницах, содержит 42 рисунка, 25 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Значимость производства реактивного топлива, соответствующего потребностям Российской Федерации

В настоящее время для Российской Федерации производство реактивного топлива имеет стратегическое значение. Сложившиеся внешнеполитические и экономические условия указывают на то, что это направление как никогда актуально. В мае 2018 года был принят «Комплексный план по модернизации и расширения магистральной инфраструктуры до 2024 г.». Исходя из этого, авиационная подвижность населения должна вырасти на треть – с 0,7 до 0,95 полетов на 1 человека в год, пропорционально этому должно вырасти потребление реактивного топлива [1]. Летом 2019 г. был принят закон [2], который предусматривает возвращение акцизов на реактивное топливо.

Согласно [3] в течение последних десятилетий перевозки авиапассажиров в мире неуклонно росли. В России за последние двадцать лет наблюдается яркая динамика увеличения пассажирооборота. Начиная с 2000-го года количество перевезенных пассажиров выросло на 91 млн. человек. По данным за 2019 год общий пассажирооборот составил 108 млн. человек, что является рекордом за последние годы по количеству авиаперевозок в России.

В источнике [4] приводятся данные о маржинальности основных нефтепродуктов. На рисунке 1.1 представлены данные о ценах на наиболее распространенные нефтепродукты в России без учета акцизов. Первое место по стоимости занимает авиакеросин марки ТС-1.

С 2015 года цена на авиакеросин постепенно росла, но в 2020 году, из-за пандемии и сокращения количества авиарейсов, она снизилась. Однако, после ряда глобальных событий в стране и мире, стоимость 1 тонны реактивного топлива вновь начала расти и превысила 80 000 рублей.

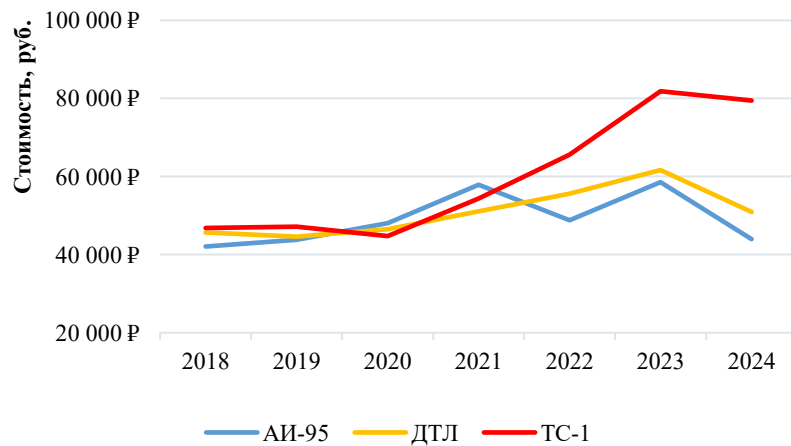


Рисунок 1.1 – Маржинальность массовых нефтепродуктов на российском рынке в период с 2018 по 2024 год

На рисунке 1.2 представлена динамика изменения акцизных сборов на нефтепродукты. Акциз – это инструмент, который часто используется для контроля спроса на определенные товары. В настоящее время акциз на 1 т бензина составляет 15 048 рублей, а на 1 т авиатоплива с 2018 года действует акциз 2 800 рублей.

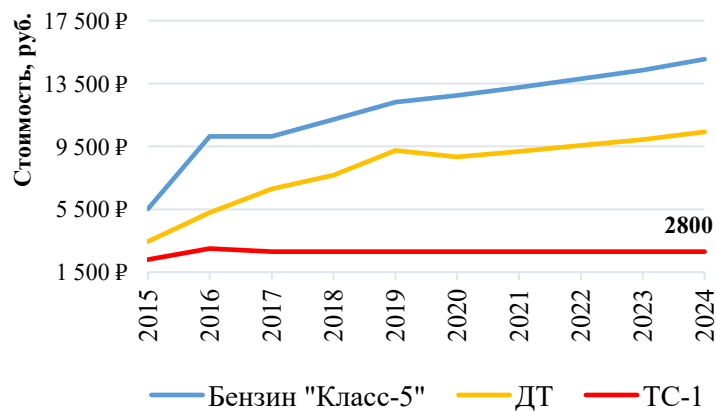


Рисунок 1.2 – Динамика изменения акцизных сборов на нефтепродукты

Одним из основных факторов, влияющих на конечную стоимость товара, является акцизный сбор – косвенный федеральный налог, который включается в стоимость продукта. Однако структура цены на реактивное топливо будет отличаться, поскольку акциз на этот нефтепродукт имеет относительно небольшую величину.

Кроме этого, реактивное топливо имеет особую важность для отдельных регионов России. На Крайнем Севере дислоцирован стратегический военизированный контингент сухопутных и морских ядерных сил сдерживания в целях недопущения агрессии против России и ее союзников. Развитие военной инфраструктуры требует разработки более эффективных горюче-смазочных материалов, в том числе горючих, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется обеспечению Арктической группировки войск, которой требуется горючее работоспособное и стабильное при температурах эксплуатации до минус 70 °С [5].

Крайне важно обеспечить надежную защиту государственного суверенитета и для этого необходимо оснастить соответствующие объекты современными технологиями и улучшить инфраструктуру.

Стратегия развития Арктической зоны предполагает, что российские вооруженные силы в этом регионе будут оснащены новейшими образцами военной техники и специальным вооружением, которые разработаны специально для эксплуатации в суровых условиях Крайнего Севера.

В Арктической зоне проживает около 2,5 миллионов граждан России, а также работает множество предприятий горнодобывающей, нефтяной и газовой промышленности. Для обеспечения эффективной деятельности в этом регионе требуется хорошо налаженная транспортная логистика.

Начало 20-го века ознаменовалось появлением и дальнейшим развитием авиации. Вскоре после этого появились и первые газотурбинные двигатели, работающие на реактивном топливе. Интересным фактом здесь является то, что ранее реактивное топливо (керосин), использовалось в основном в бытовых нагревательных и осветительных приборах. Однако, в современных реалиях реактивное топливо имеет широкий спектр применения в различных отраслях. Газотурбинные двигатели распространены в аппаратах военной и гражданской авиации. Некоторые образцы специальной наземной техники так же оснащаются подобными силовыми агрегатами, например, танк Т-80.

Исключительно важная роль в развитии скоростной транспортной авиации принадлежит реактивным топливам. Эффективность и надежность работы турбореактивных двигателей в значительной степени зависят от качества реактивного топлива и правильности его использования.

Все виды топлива, которые предназначены для турбореактивных двигателей, должны отвечать определенным требованиям: обеспечивать надежный запуск двигателя в любых условиях, способствовать низкому расходу и высокой скорости полета, а также гарантировать устойчивое горение при большом избытке воздуха.

Среди всех марок реактивного топлива ТС-1 и РТ являются самым массовым в производстве. Их соотношение на российском рынке составляет порядка 80 % к 20 %. Распространенность ТС-1 связана, в первую очередь, с применением в двигателях, начиная от старых типов турбовинтовых и дозвуковых турбореактивных двигателей и заканчивая современными зарубежными образцами, эксплуатируемыми на данном виде реактивного топлива. РТ – это топливо, которое используют для полетов на сверхзвуковой скорости при максимальных нагрузках. Массовое производство топлива ТС-1 обусловлено тем, что оно включено в Технический Регламент Таможенного Союза [6].

Из источника [3], все марки реактивных топлив, предназначенные для использования в дозвуковой авиации, производятся в соответствии с едиными стандартами ГОСТ 10227-86 [7] и ГОСТ Р 52050-2006 [8]. Эти стандарты применяются для авиационного топлива, используемого в газотурбинных двигателях.

Наряду с прочими марками реактивного топлива, существуют также Т-5, Т-7 и Т-10, которые используются в специфических областях и на данный момент не получили широкого распространения. Например, реактивное топливо Т-10 характеризуется своей текучестью и высокой токсичностью. Оно было разработано специально для двигателя Р95-300, который применяется в крылатых ракетах Х-55.

Кроме этого, существуют термостабильные реактивные топлива Т-6 и Т-8В. Они производятся в соответствии с ГОСТ 12308-2013 [9]. Эти виды топлива используются в реактивных двигателях для сверхзвуковых летательных аппаратов.

Их применение обеспечивает надежную и стабильную работу двигателей, особенно в условиях высоких температур и нагрузок.

В соответствии с ТУ 38.001244-81 выпускается специально разработанное для обеспечения выполнения космической программы Государственной корпорации «Роскосмос» ракетное топливо нафтил.

1.2 Основные свойства реактивных топлив и их компонентов

Согласно источнику [10], большинство сортов реактивных топлив вырабатывается из нефти методом прямой ректификации. В таких условиях нефть разделяется на погоны (фракции) по температуре выкипания. В результате получают бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, из которых в последствии получают товарную продукцию: авто- или авиабензины, авиакеросин, дизельное топливо (ДТ).

В связи с тем, что большинство аэропортов России используют реактивное топливо марки ТС-1 высшего сорта, наибольшее практическое значение имеет выпуск именно этого продукта.

Современные технологии нефтепереработки позволяют получать керосиновые фракции не только в процессе прямой перегонки нефти, но и в результате вторичной переработки остатков высококипящих компонентов нефти [11]. Состав и свойства топлива оказывают значительное влияние на технические характеристики современных авиационных двигателей и выбросы в окружающую среду [12].

С каждым годом требования к реактивному топливу ужесточаются. Это связано с развитием технологий и повышением стандартов безопасности. Основные параметры, на которые обращают внимание: фракционный состав, вязкость, плотность, содержание серы и низкотемпературные свойства [7]. Авиационное топливо должно обеспечивать надежность, безопасность и безаварийность эксплуатации, а также обеспечивать надежный запуск двигателя, высокую скорость и дальность полета аппарата.

Авиационный керосин играет важную роль в работе турбовинтовых и турбореактивных двигателей. Он не только служит топливом, но также выполняет функции хладагента и смазки для деталей топливной системы. Чтобы успешно справляться с этими задачами, авиационный керосин должен обладать рядом важных свойств. Среди них – хорошие противоизносные свойства, которые помогают защитить детали двигателя от износа. Также особенно важны низкотемпературные свойства, позволяющие использовать керосин в условиях низких температур. Кроме того, керосин должен иметь высокую химическую стабильность, чтобы предотвратить образование отложений и нагара в двигателе. И, наконец, удельная теплота сгорания керосина должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить эффективное сгорание и максимальную производительность двигателя [12].

Групповой состав реактивных топлив [10]. В составе реактивного топлива присутствуют четыре углеводородные группы: парафиновые, непредельные, нафтеновые, ароматические. Наиболее предпочтительными группами являются парафиновые и нафтеновые. Они характеризуются высокой теплотой сгорания, устойчивостью к химическим реакциям и минимальным образованием нагара при работе в турбореактивных двигателях.

Ароматические соединения. Присутствие ароматических соединений в составе топлива крайне нежелательно. Существующие стандарты регламентируют их содержание в продукте не более 20-25 % масс. Это связано с тем, что при сгорании ароматические соединения вызывают повышенное нагарообразование, обладают высокой гигроскопичностью, а теплота их сгорания на 10 % ниже, чем у парафиновых углеводородов.

Температура начала кристаллизации (ТНК) представляет собой характеристику низкотемпературных свойств авиационного топлива. В верхних слоях атмосферы температура может опускаться до -50°C и ниже. Если топливо не соответствует этим низкотемпературным критериям, то в нем образуются кристаллы, что приводит к увеличению плотности топлива и нарушению его прокачиваемости. Это, в свою очередь, может привести к выходу из строя

фильтрующих элементов и остановке двигателя. Для всех современных марок топлива этот показатель нормируется не выше $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7].

Энергетические свойства реактивных топлив [13]. В энергетические свойства входят такие показатели как: содержание ароматических соединений, низшая теплота сгорания, теплоемкость. Низшая теплота сгорания – это количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании топлива без учета теплоты, затрачиваемой на испарение образующейся воды. Высшая теплота сгорания при расчете учитывает количество этой теплоты. По ГОСТ 10227-86 для топлива марки ТС-1 показатель низшей теплоты сгорания должен составлять не менее 43120 кДж/кг. Для реактивного топлива марки ТС-1 низшая теплота сгорания является одним из ключевых параметров, определяющих его эффективность. Этот показатель характеризует количество энергии, которое может быть получено при сжигании единицы топлива, что влияет на дальность полета и другие эксплуатационные характеристики воздушных судов.

Повышение содержания ароматических соединений благоприятно сказывается на плотности, однако снижает низшую теплоту сгорания.

Теплоемкость – это физическая величина, которая показывает, сколько тепла нужно подвести к веществу, чтобы увеличить его температуру на один градус. Данный показатель напрямую зависит от фракционного и углеводородного состава топлива. Теплоемкость может быть определена соотношением непредельных и парафиновых углеводородов к ароматическим. Этот показатель может варьироваться в зависимости от внешних условий. При термической деструкции керосина его теплоемкость повышается, а при увеличении давления – уменьшается. Зависимости теплоемкости от температуры и давления носят нелинейный характер [14].

Фракционный состав. Согласно источнику [14], в реактивных двигателях используются топлива с различным фракционным составом. Этот показатель отражает содержание фракций, испаряющихся в определенных температурных интервалах. Основные точки, учитываемые при этом, включают температуру начала кипения, а также температуры выкипания 10 %, 50 %, 90 % и 98 % по

объему. Чем ниже температура начала кипения, тем больше потери топлива и тем раньше может возникнуть кавитация при высотных полетах. Это, в свою очередь, приводит к снижению подачи топлива в двигатель и может вызвать его отказ. Температура испаряемости топлива определяется по температуре начала перегонки и температуре выкипания 10 % по объему. Низкие значения этих температур увеличивают риск нарушений в работе топливной системы и повышают объем испарения топлива, что негативно сказывается на эффективности работы двигателя. Температура выкипания 10 % по объему служит индикатором стабильности различных партий одного и того же вида топлива. Содержание высокомолекулярных углеводородов в топливе определяется по температуре выкипания 90-98 % по объему. Следовательно, более высокие значения этих температурных показателей затрудняют полное сгорание топлива, что приводит к увеличению дымления, саже- и нагарообразования.

Плотность. Эксплуатация реактивного топлива требует тщательного подхода к вопросам плотности. Данный показатель определяется структурно-групповым углеводородным и фракционным составом [14].

Различия в плотности между марками авиационного керосина варьируются в среднем от 5 до 10 %. Например, при температуре 20 °С плотность авиатоплива марки ТС-1 составляет не менее 775 кг/м³, марки Т-2 – не менее 755 кг/м³, марки Т-6 – не менее 840 кг/м³. Плотность топлива марки РТ равна не менее 775 кг/м³, а плотность керосина марки Т-1 при той же температуре составляет не менее 800 кг/м³ [6].

Вязкость реактивного топлива представляет собой неотъемлемый элемент его физико-химических свойств. Молекулы углеводородов склонны к образованию ассоциатов – неустойчивых групп (димеров, тримеров) - в которых молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными и другими связями. Чем ниже температура среды, тем крупнее и многочисленнее эти связи. Это обуславливает тиксотропные свойства реактивного топлива, то есть его вязкость зависит от градиента скоростей.

Чем больше градиент скоростей в потоке, тем ниже вязкость топлива. Энергия связей молекул ассоциатов незначительна и легко разрушается как механическим, так и термическим путем. Однако, при отрицательных температурах, возникающих на сверхзвуковых полетах, следует учитывать, что ассоциаты могут влиять на прокачиваемость топлива в системе летательного аппарата и силовой установке.

Большое различие в значениях вязкости реактивных топлив РТ и ТС-1 по ГОСТ при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ обусловлено тем, что температура конца кипения топлива РТ допускается до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, а топливо ТС-1 – до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Гетероатомные соединения и их влияние. В составе сырой нефти сера может присутствовать в виде различных соединений, например, в составе гетероатомных соединений, таких как сульфиды, меркаптаны, тиофены и др. Также сера может присутствовать в элементарной форме или в составе других сложных соединений [15].

Сернистые соединения в прямогонных реактивных топливах представлены меркаптанами R-S-H , сульфидами R-S-R' , дисульфидами R'-S-S-R , тиофенами и тиофанами. С увеличением температуры перегонки количество серосодержащих соединений увеличивается.

Меркаптаны – коррозионно активные соединения, присутствие которых в реактивных топливах, согласно ГОСТ 10227-86 [7] для топлива ТС-1, не должно превышать $0,003\text{ \% масс.}$ Из источника [16], их присутствие в реактивных топливах способствует образованию нагаров, смолисто-лаковых отложений на деталях двигателя и осадка в топливных баках и резервуарах. По большей части, меркаптаны имеют алифатическую структуру и обладают реакционной способностью, склонны к окислению, конденсации, взаимодействию с металлами, особенно с медью, кадмием и их сплавами [15].

В целом, удаление гетероатомных соединений из реактивных топлив способствует повышению термоокислительной стабильности, очень важному показателю качества, а также снижению коррозионной активности.

Термоокислительная стабильность (ТОС). Повышение температуры топлив вызывает образование нерастворимых отложений, которые могут снижать эффективность теплопередачи и засорять клапаны и фильтры в трубопроводах и системах двигателя. ТОС характеризует собой стойкость авиационных топлив к самоокислению, разложению и нежелательному образованию нагара, которое может быть связано с несколькими реакциями жидкофазного окисления при рабочей температуре в течение короткого времени [17].

Разрыв С-Н связи сопровождается выделением свободной энергии, которая определяет скорость окисления углеводородов. Непредельные связи, характеризуются наименьшей энергией разрыва. Ароматические ядра в альфа-положении обладают стойкостью к окисляемой группе. Природными ингибиторами процессов химического окисления выступают все группы сернистых соединений. Доказано, что на начальных этапах они ускоряют протекание реакции окисления, однако, в развившемся процессе они выступают в качестве слабых ингибиторов [18]. На рисунке 1.3 представлен один из возможных механизмов образования осадка, образующегося в результате окисления групп углеводородов, содержащихся в реактивном топливе.

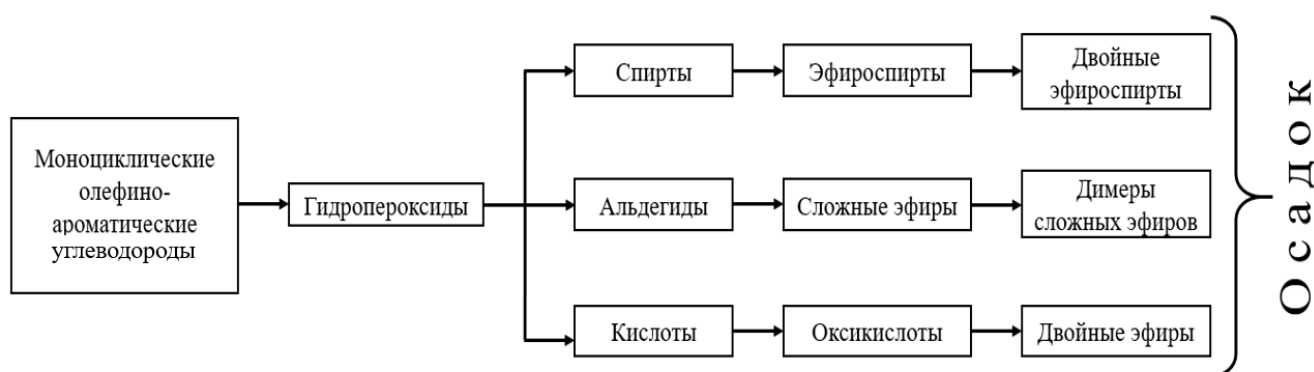


Рисунок 1.3 – Механизм образования осадка при протекании термоокислительных процессов в реактивном топливе

В ходе термоокислительных реакций в нефтепродуктах могут образовываться нерастворимые осадки в результате сложных химических

превращений, таких как окисление, полимеризация и конденсация. Эти процессы происходят при высоких температурах и в присутствии кислорода.

Окисление углеводородов может приводить к образованию пероксидов, спиртов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений. При дальнейшем окислении и взаимодействии этих соединений между собой могут формироваться более крупные молекулы, которые не растворяются в нефтепродукте и выпадают в осадок.

Нерастворимые осадки в нефтепродуктах могут снижать их качество, ухудшать эксплуатационные свойства и приводить к различным техническим проблемам в оборудовании. Поэтому важно контролировать условия эксплуатации и хранения нефтепродуктов, чтобы минимизировать образование нерастворимых осадков.

Прямогонное реактивное топливо обладает высокой химической стабильностью, что обусловлено содержанием в нем сернистых соединений. Кроме прямогонных топлив, высокой химической стабильностью обладают реактивные топлива процессов окислительной и гидро-демеркаптанзации. В первом случае меркаптановые соединения димеризуются в дисульфиды, что обеспечивает стабильность топлива. В случае гидродемеркаптанзации протекает селективная очистка и меркаптаны удаляются из керосиновых фракций. Содержание других сернистых соединений практически не изменяется [18].

Топливо, полученное при использовании гидрогенизационных процессов, склонно к образованию осадка в условиях длительного хранения, поскольку в ходе данных процессов возможно удаление естественных антиоксидантов. Сам же осадок является опасным следствием неправильного хранения или производства реактивного топлива и может привести к перегреву турбореактивного двигателя.

Существует несколько стандартов определения этого показателя качества: в статических условиях (ГОСТ 9144-59 [19] и ГОСТ 17751-79 [20]) и динамических (ГОСТ 11802-66 [21]). Требования к данному показателю определяются условиями их применения и максимальной температурой нагрева в топливной системе.

ТОС снижается с повышением температуры в присутствии смолистых и сернистых соединений, в частности меркаптанов. Их влияние заключается в уменьшении индукционного периода и в результате образования нерастворимых продуктов окисления ограничивается эксплуатационная температура прямогонных топлив в пределах 100-120 °С.

1.3 Существующие методы очистки реактивных топлив

В зависимости от технологии производства реактивные топлива подразделяются на два основных типа: прямогонные и прошедшие гидрогенизационную очистку [22].

Процесс получения реактивного топлива включает в себя несколько этапов: обессоливание и обезвоживание сырой нефти, разделение на фракции в сложной атмосферной ректификационной колонне и их последующее смешивание в системе трубопроводов.

Гидрогенизационные процессы включают в себя технологии гидроочистки и гидродемеркаптанизации. Особое внимание заслуживает технология гидрокрекинга (ГК), также используемая для производства реактивного топлива [23].

Отличие очищенных реактивных топлив от прямогонных заключается в содержании серы в топливе. В гидроочищенном топливе этот показатель минимален, в то время как в прямогонном продукте он значительно выше и составляет 0,2-0,25 % масс. [24].

Технология окислительной демеркаптанизации прямогонного реактивного топлива. Технология демеркаптанизации уже давно служит качественным методом очистки прямогонного реактивного топлива от меркаптанов. На сегодняшний день процессы демеркаптанизации представлены технологиями Merox, Mericat, Demerus, DMD [25].

Процесс щелочной демеркаптанизации заключается в окислении меркаптанов в дисульфиды. Технологию щелочной демеркаптанизации можно

разделить на две категории, в одной из которых катализатором является фталоцианин кобальта (применяется в форме водно-щелочного раствора), а в другой – катализатор нанесен на твердый полимерный носитель [26].

В отечественной и зарубежной практике часто используют, помимо гидроочистки, процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов – сырья алкилирования и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс». Ниже, представлены реакции, характерные для процесса [27].

1) Экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи (1.1):



2) Превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха (1.2):



3) Перевод не экстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха (1.3):



Для восстановления активной формы щелочи, меркаптидсодержащий раствор щелочи подвергается окислительно-каталитической обработке кислородом воздуха в присутствии катализатора при давлении 0,1-0,4 МПа и температуре не выше 90 °С. В результате реакции окисления образуются дисульфиды и, частично (при наличии избыточного кислорода), происходит дальнейшее окисление дисульфидов до водорастворимых кислородсодержащих солей сульфоновых или сульфоновых кислот.

Такие соединения способны вступать во взаимодействие с органическими дисульфидами, постоянно присутствующими в реакционной зоне за счет их удерживания на поверхности гидрофобного катализатора, приводя к образованию водонерастворимых алкилтиосульфонов. Алкилтиосульфоновые могут образовываться также за счет прямого окисления органических дисульфидов.

Образовавшиеся в процессе окисления водонерастворимые дисульфиды поглощаются из щелочного раствора с помощью экстракции.

Все разновидности технологии окислительной демеркаптанизации основаны на химической реакции окисления меркаптановых соединений до дисульфидов в присутствии катализатора в щелочной среде. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.4.

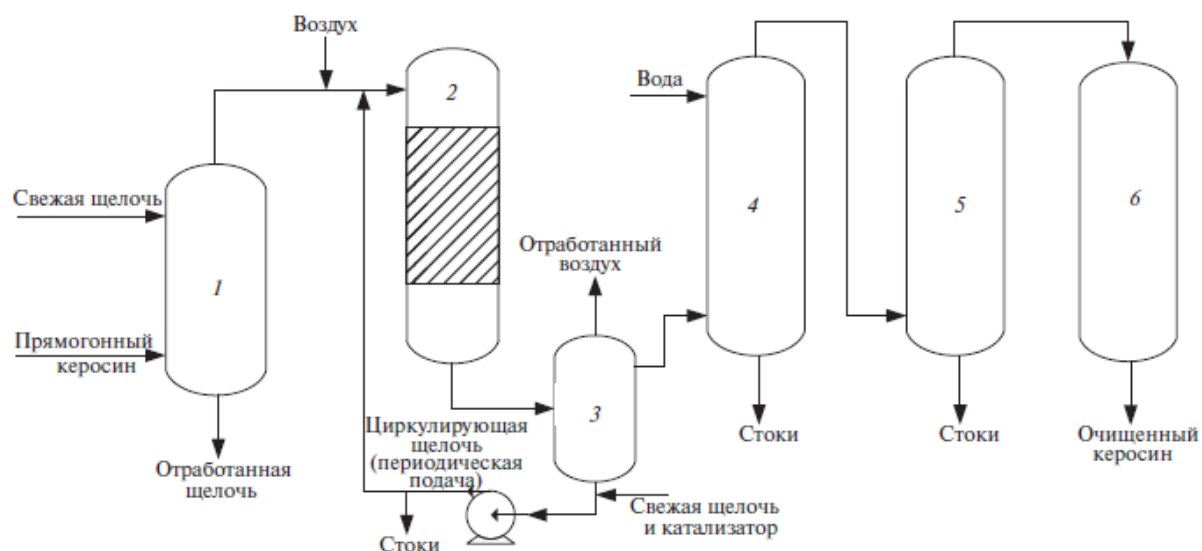


Рисунок 1.4 – Установка окислительной демеркаптанизации:

1 – колонна предварительного защелачивания для очистки от сероводорода; 2 – окислительная колонна, 3 – щелочной сепаратор; 4 – колонна водной промывки; 5 – колонна солевой осушки; 6 – адсорбер

Адсорбер необходим для очистки от смолистых веществ. Меркаптаны в составе топлива при использовании данного процесса димеризуются в дисульфиды. При этом общее содержание серы топлива остается на том же уровне [28].

Процесс окислительной демеркаптанизации реактивного топлива получил широкое применение в США и Европе, однако в России имеется отрицательный опыт его применения, из-за холодного климата и особенностей ГОСТа:

1) В процессе происходит контакт с водным раствором щелочи, из-за чего топливо обводняется. При хранении топлива в резервуарах зимой его температура падает. Растворимость воды снижается с понижением температуры, в связи с этим,

вода, которая оставалась в составе топлива в растворенном состоянии, переходит из растворенного состояния в эмульгированное. Использование даже самых лучших фильтров, например, фирмы «PALL», не решило проблему, поскольку топливо охлаждается и далее в цистернах и хранении в аэропортах и процесс повторяется.

В источнике [15] рассматривается влияние окружающей среды на качество топлив, включая реактивные топлива типа ТС-1. По данным испытаний можно сделать вывод, что дистиллированная вода практически не вызывает изменения цвета топлива при его хранении. В то же время водопроводная и морская вода, содержащие различные примеси, вызывают изменение цвета топлива при его хранении.

Контакт топлива с водопроводной и морской водой приводит к ускорению окислительных процессов в топливе. Поэтому топливо, хранящееся в резервуарах, расположенных в прибрежной зоне, более склонно к изменению цвета. Таким образом, при хранении топлива марки ТС-1 необходимо принимать меры по предотвращению попадания влаги в топливо, особенно если склад горюче-смазочных материалов находится вблизи водоемов [29].

2) Кроме того, в процессе происходит димеризация меркаптанов с образованием дисульфидов и содержание общей серы не снижается. Это не является проблемой для западного топлива Джет А-1, у которого норма по содержанию серы не более 0,3 % масс., но это может стать проблемой для отечественного ТС-1, для которого норма по содержанию серы несколько ниже – не более 0,2 % масс.

3) Отсутствие положительного опыта применения отечественных катализаторов окислительной демеркаптанзации для очистки керосина. Применение импортных аналогов нежелательно.

По сравнению с другими процессами очистки реактивного топлива данная технология не имеет большой гибкости, и она более требовательна к составу сырья.

Гидроочистка (ГО) реактивного топлива. ГО – процесс химического превращения веществ при взаимодействии с водородом при высоком давлении и температуре в присутствии катализатора химической реакции [30].

Каталитическая гидроочистка, осуществляемая при воздействии водорода под давлением от 20 до 40 ати, обеспечивает эффективное удаление нежелательных примесей из состава реактивных топлив [31].

Целевая функция ГО – удаление сернистых соединений в продукте. В ходе процесса гидроочистки побочно могут протекать реакции насыщения олефиновых углеводородов, крекинг, удаления смол и гетероатомных соединений.

Типовая схема гидроочистки представлена на рисунке 1.5. Красным цветом выделены аппараты высокого давления [30].

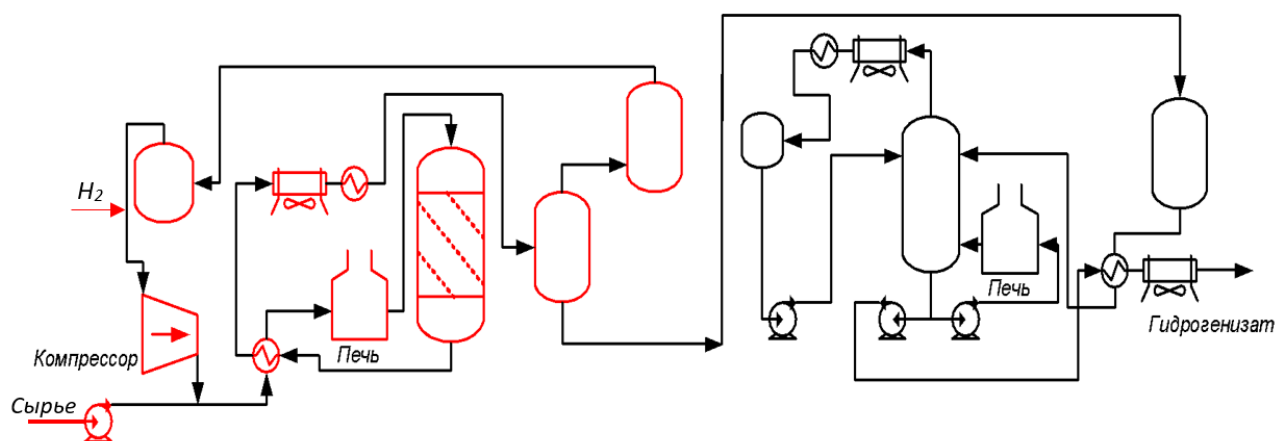
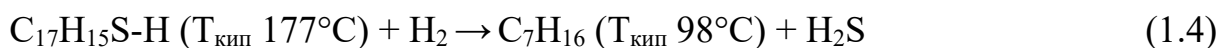


Рисунок 1.5 – Типовая схема процесса ГО

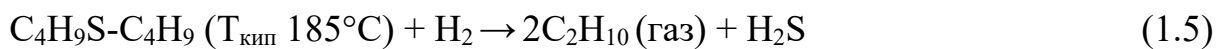
Основным сырьем при гидроочистке керосиновых дистиллятов являются фракции с температурами кипения 130-240 °С, получаемые при прямой перегонке нефти. Для получения некоторых видов топлив верхний предел выкипания может быть повышен до 315 °С. Продуктом процесса является гидроочищенная керосиновая фракция с выходом 96-97 % масс. Побочными продуктами процесса являются небольшие количества низкооктановой бензиновой фракции (отгон), сероводорода и углеводородных газов [30].

В ходе самого процесса гидроочистки могут протекать следующие химические реакции с участием сернистых соединений:

1) Меркаптаны (1.4):



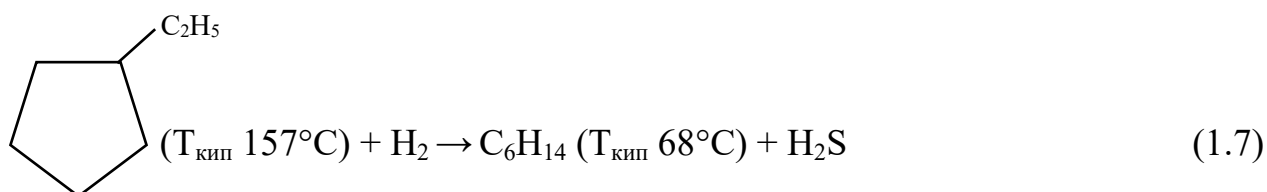
2) Сульфиды (1.5):



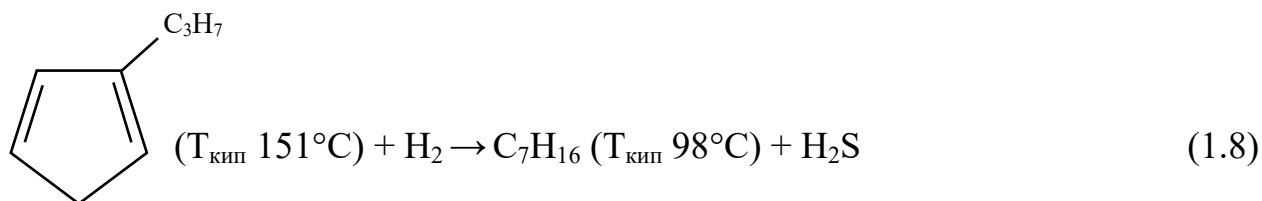
3) Дисульфиды (1.6):



4) Циклосульфиды (1.7):



5) Тиофены, бензотиофены, дибензотиофены (1.8):



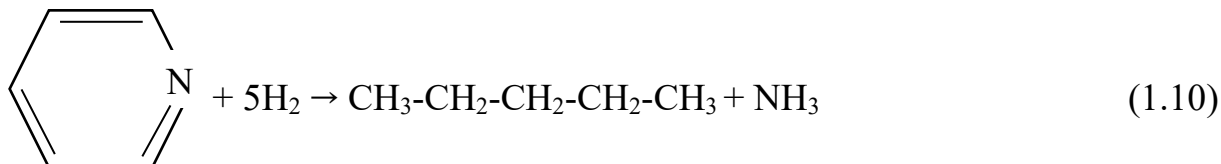
Основными представителями соединений серы в прямогонных фракциях являются меркаптаны, моно-, ди-, полисульфиды и тиофены. В процессе гидроочистки сернистые соединения обычно подвергаются разрушению [32] и, в зависимости от строения, превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода.

Кроме сернистых соединений, подвергаться гидрогенолизу могут азотсодержащие соединения, возможно гидрирование ароматических соединений. Как правило, они распределены в тяжелых дизельных фракциях, однако есть случаи присутствия некоторых подобного рода соединений в средних погонах. Удаление азота протекает значительно труднее процесса удаления серы.

1) Пиррол (1.9):



2) Пиридин (1.10):



Параллельно с вышеописанными реакциями протекают так же и реакции изомеризации, гидрирования непредельных, например, (1.11):



Органические галогенсодержащие соединения в процессе гидроочистки разлагаются до соответствующего галогенводорода и углеводорода. Типовая реакция разложения органических хлоридов (1.12):



Существуют различные варианты гидроочисток в зависимости от выбора давления процесса. Так, при гидроочистке при 80 атм ярко выражены реакции гидрирования ароматических углеводородов. По принципу Ле-Шателье при повышении давления равновесие химической реакции смещается в сторону продуктов реакции [33]. В качестве примера – реакция гидрирования нафталина с получением декалина приводит к падению температуры кипения соединений с 217 до 186 °C (1.13):



Такой эффект наблюдается при гидрировании и других ароматических соединений, температура кипения которых значительно выше описанных.

В процессах ГО нефтепродуктов используются катализаторы, устойчивые к воздействию сернистых соединений. В состав катализаторов гидроочистки могут входить различные пассивные металлы, например, никель (Ni), кобальт (Co), молибден (Mo), вольфрам (W) и другие. Эти металлы используются в качестве

активных компонентов или добавок для улучшения свойств катализатора. Они нужны для: ускорения реакций гидрогенолиза (разрушения) серо-, азот- и кислородсодержащих соединений; повышения активности и селективности катализатора; улучшения стабильности работы катализатора в условиях высоких температур и давления; повышения эффективности удаления примесей из нефти.

На стадии формования катализатора закладывается механическая прочность как один из важнейших показателей качества. Из трех его типов – таблетированных, шариковых и экструдированных – лучшими считаются последние. Применение таблетированных катализаторов в настоящее время не превышает 5 % [30].

Технология гидродемеркаптанизации. Процесс ГДМ стал самым эффективным способом очистки прямогонного реактивного топлива. Именно этот процесс занимает приоритетное значение и используется лидером производства реактивного топлива России – предприятиями ПАО «Славнефть-ЯНОС».

В ходе разработки процесса гидродемеркаптанизации за основу был взят процесс гидроочистки. Гидродемеркаптанизация заключается в селективном гидрогенолизе меркаптанов [16].

Деструкция меркаптанов в присутствии катализатора происходит при сравнительно низкой температуре, при которой другие углеводороды и гетероатомные соединения остаются неизменными, что обеспечивает высокую селективность процесса [16].

Первоначально при разработке данной технологии было необходимо добиться оптимальных условий проведения реакции, при которой происходит гидрогенолиз меркаптанов, а другие сернистые соединения остаются неизменными. И это стало возможно, так как меркаптаны по своей структуре являются самыми нестойкими из всех сернистых соединений и реагируют в первую очередь. Условия проведения данного процесса напрямую зависят от состояния и типа катализатора [34].

Условия протекания реакции:

1. Температура процесса от 150 до 250 °С;

2. Давление 4-10 ати.

При таких условиях концентрация меркаптанов снижается до требуемых ГОСТ значений (не более 30 ppm).

С ростом температуры и давления глубина гидрогенолиза сернистых соединений возрастает. В интервале температур 190-220 °С происходит только гидрогенолиз меркаптанов, о чем можно судить по содержанию общей серы – она снижается на величину меркаптановой (некоторое расхождение следует объяснить погрешностью измерения содержания общей серы). Начиная с 230 °С и выше, в реакцию начинают вступать и другие сернистые соединения, в результате содержание общей серы снижается на величину большую, чем содержание меркаптановой серы.

Топливо ТС-1, полученное с применением технологии ГДМ, обладает лучшими антифрикционными и противоизносными свойствами, чем топливо, гидроочищенное под высоким давлением водорода, так как за счет относительно мягких условий протекания процесса гидродемеркаптанизации содержание общей серы снижается лишь на величину меркаптановой, что обеспечивает смазывающую способность готовой продукции [35].

Специалисты ЯНОС разработали технологическую схему процесса без применения циркулирующего компрессора, что в свою очередь обуславливает низкий расход водородсодержащего газа (ВСГ) (7-20 нм³/м³) при межрегенерационном пробеге катализатора в течение трех лет [34].

Химизм процесса ГДМ (1.14):



На рисунке 1.6 представлена технологическая схема блока гидродемеркаптанизации реактивного топлива. Прямогонная керосиновая фракция (керосин ПГ) 140-240 °С поступает в тройник смешения, где смешивается с ВСГ концентрацией 87 %, затем газосырьевая смесь нагревается до необходимой температуры перед входом в реактор (около 200-230 °С в зависимости от объемной скорости и активности катализатора), заполненный алюмокобальтмолибденовым катализатором.

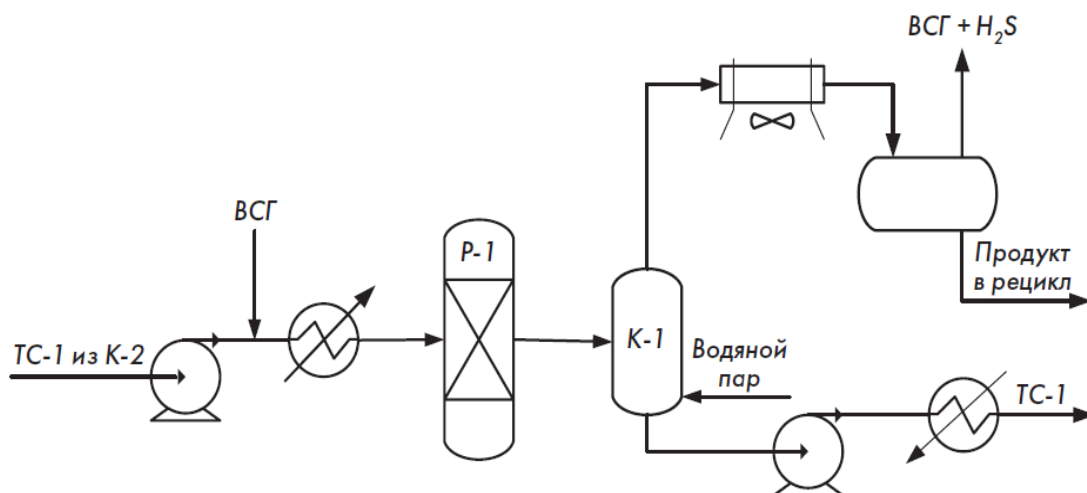


Рисунок 1.6 – Технологическая схема блока ГДМ реактивного топлива

В реакторе происходит гидрогенолиз меркаптановой серы, содержащейся в керосине ПГ с образованием сероводорода. Очищенная керосиновая фракция самотеком поступает в колонну стабилизации, где обеспечивается удаление сероводорода за счет подачи водяного пара в кубовую часть колонны.

ВСГ и сероводород с верха сепаратора выводятся с установки в линию неочищенного топливного газа. Отстоявшаяся вода выводится в канализацию. Жидкая фаза с сепаратора выводится в рецикл на атмосферный блок установки первичной переработки нефти (АТ) [34].

Последующий опыт эксплуатации такой схемы подтолкнул специалистов модернизировать базовый проект блока стабилизации, убрав из традиционной схемы подачу водяного пара, и повысить производительность установки на 40-60 %. Таким образом, технологическая схема процесса стала выглядеть следующим образом (рисунок 1.7) [35]:

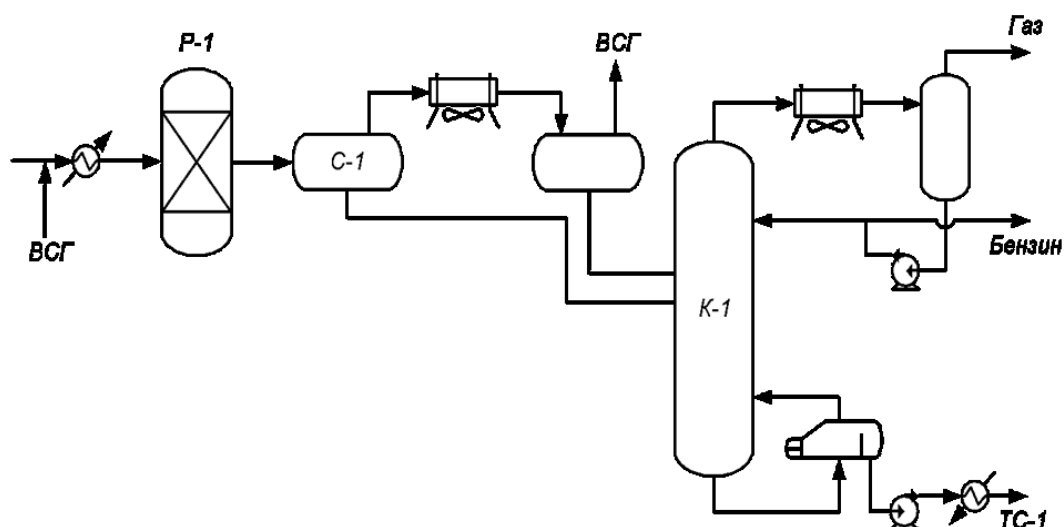


Рисунок 1.7 – Актуальная технологическая схема блока ГДМ реактивного топлива без использования водяного пара

Более чем за 20 лет своей эксплуатации блоки ГДМ доказали свою надежность и по-прежнему являются необходимым инструментом для получения сортов товарного реактивного топлива самого высокого качества [36-37].

Гидрокрекинг. Среди всех гидрогенизационных процессов, применимых для производства реактивного топлива, отдельного упоминания заслуживает процесс гидрокрекинга. ГК применяется для превращений тяжелых углеводородных фракций в более легкие очищенные и ценные нефтепродукты.

Цель ГК – превращение высокомолекулярных углеводородов в более мелкие молекулы, что позволяет изменить свойства сырья и получить более ценные продукты, например, дизельное топливо, керосин и бензин.

Основным сырьем служат легкие и тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты мазутов и вакуумных гудронов. На выходе получается высококачественное реактивное топливо из вышеперечисленного сырья.

Основные параметры процесса гидрокрекинга: температура (обычно в диапазоне от 350 °С до 450 °С); давление (от нескольких десятков до сотен атмосфер); катализаторы (обычно используются катализаторы на основе никеля, кобальта, молибдена и других металлов).

Выбор условий и катализаторов зависит от состава исходного сырья и требуемых характеристик продуктов. Гидрокрекинг позволяет не только улучшить качество нефтепродуктов, но и повысить выход более ценных фракций из тяжелых нефтяных остатков.

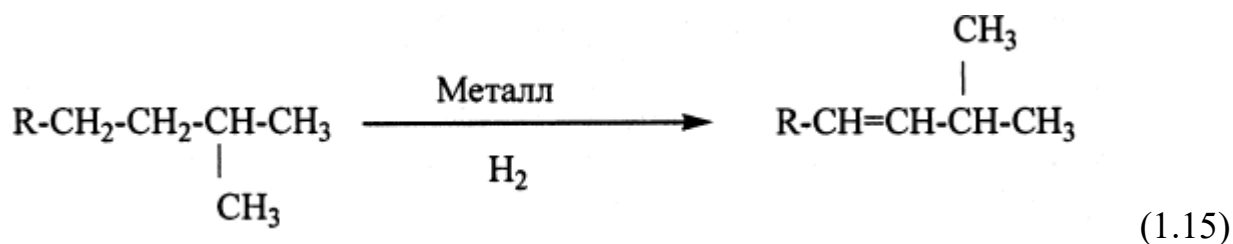
Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными системами, где нанесенный Ni-Mo (W)-S компонент выполняет гидрирующую и обессеривающую функцию, а кислотный компонент отвечает за изомеризацию и крекинг высокомолекулярных углеводородов. Ультрастабильные USY цеолиты в H- или H-P3Э- форме широко используются в гидрокрекинге вакуумного газойля, вследствие высокой активности, однако, чрезмерное присутствие сильных Бренстедовских кислотных центров, решеточных Si-O(H)-Al групп, может способствовать перекрекингу средних дистиллятов и избыточному выходу легких фракций – бензина и C₁-C₄ газов [38].

Давление водорода в ходе процесса ГО на установках ГК может достигать 200 ати. Для производства реактивного топлива это давление составляет около 150 ати, что делает этот процесс разительно отличимым от традиционной гидроочистки при 20 и 40 ати [31].

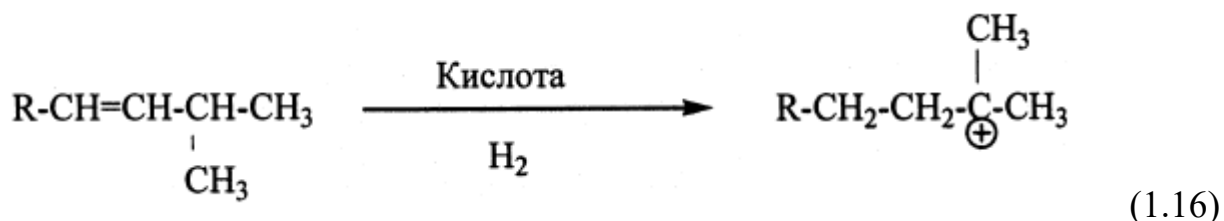
Химизм процесса ГК состоит в том, что при гидрокрекинге нефтяного сырья происходят реакции гидрирования, крекинга, изомеризации, деалкилирования и др. Некоторые из реакции процесса были описаны ранее. Но основными являются реакции крекинга с последующим гидрированием и образованием изопарафинов. Эти два типа реакции определяют выход легкокипящих фракций и содержание в этих фракциях ароматических углеводородов. На превращение углеводородов и выход реактивных топлив сильно влияет температура конца кипения сырья. Ниже представлены основные реакции, протекающие в ходе гидрокрекинга.

Механизм реакции гидрокрекинга парафинов:

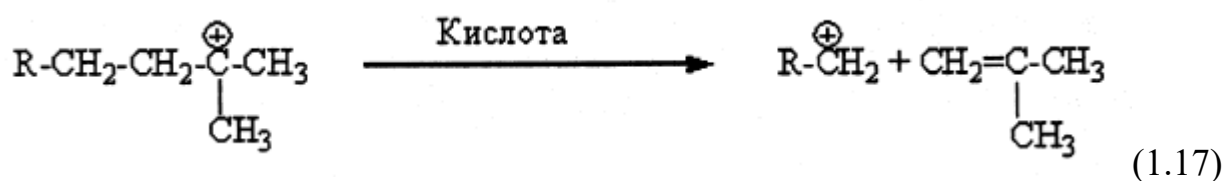
а) Образование олефина (1.15)



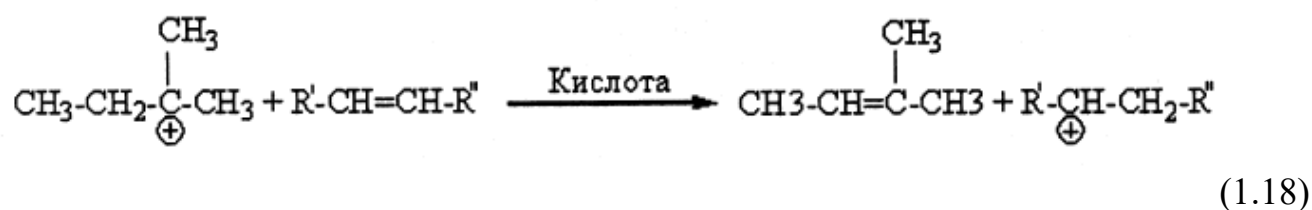
б) Образование третичного иона карбония (1.16)



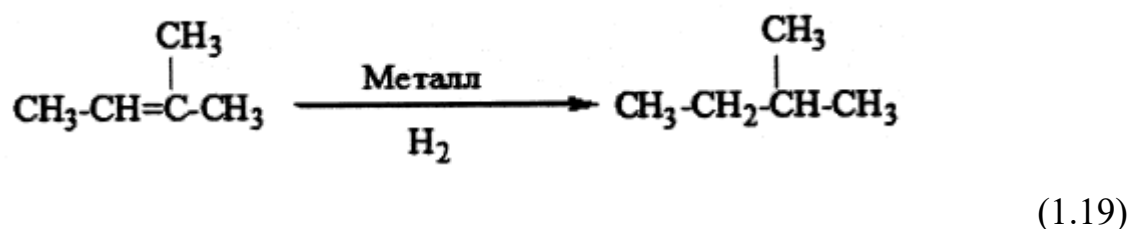
в) Крекинг (1.17)



г) Реакция иона карбония и олефина (1.18)



д) Гидрирование олефина (1.19)



Также типовой реакцией гидрокрекинга является реакция гидрокрекинга нафтенгов, в ходе которой метильные группы избирательно отсоединяются от циклопарафина без существенного изменения самого кольца.

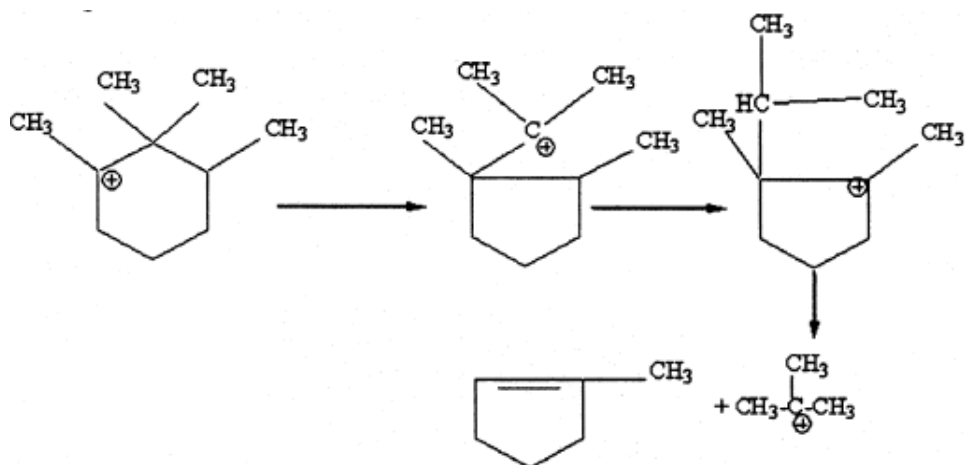
Механизм реакции гидрокрекинга нафтенгов:

а) Образование иона карбония (1.20)



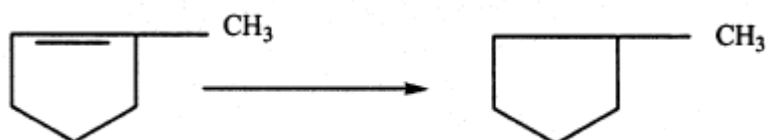
(1.20)

б) Крекинг и изомеризация (1.21)



(1.21)

в) Гидрирование (1.22)



(1.22)

Особенностью этих реакций является отщепление C_3 и боковых цепей меньшего размера. Сюда входит миграция алкильных групп с формированием C_4 и более крупных ионов алкил карбония, которые затем отщепляются от кольца циклопарафина. Формирование ионов карбония из промежуточных соединений олефинов с последующей изомеризацией для формирования более стабильного иона карбония происходит в соответствии с ранее описанным механизмом гидрокрекинга нормальных парафинов. Соответственно, в продукте ГК наблюдается высокое соотношение метилциклопентана к циклогексану.

В зависимости от качества сырья и направленности процесса гидрокрекинг может протекать в нескольких вариантах и ступенях. Например, при одностадийной схеме процесса сырьевой поток проходит только одну ступень реакторов гидрокрекинга, без последующей рециркуляции. Схема процесса одностадийного гидрокрекинга приведена на рисунке 1.8 [39].

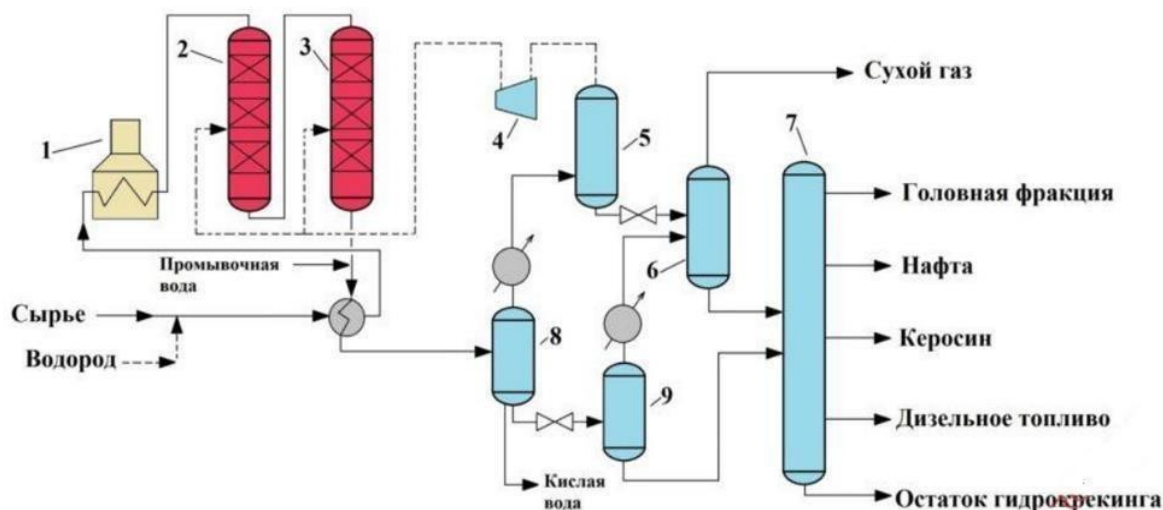


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема установки одностадийного гидрокрекинга:
 1 – печь, 2 – реактор гидроочистки, 3 – реактор гидрокрекинга 1-й ступени, 4 – компрессор циркулирующего ВСГ, 5 – сепаратор ВСГ, 6 – абсорбер сухого газа, 7 – фракционирующая колонна, 8 – сепаратор высокого давления, 9 – сепаратор низкого давления, 10 – реактор гидрокрекинга 2-й ступени, 11 – печь

Также существует традиционная схема процесса ГК в двухстадийном исполнении, приведенная на рисунке 1.9 [39]. В данном случае сырьевой поток направляется через две ступени реакторов ГК. Данная схема более эффективна, поскольку имеется возможность использования более эффективного катализатора процесса в реакторе второй ступени, так как сырье на входе в аппарат прошло стадию ГО. Данная конфигурация может обеспечить конверсию сырья до 100 %.

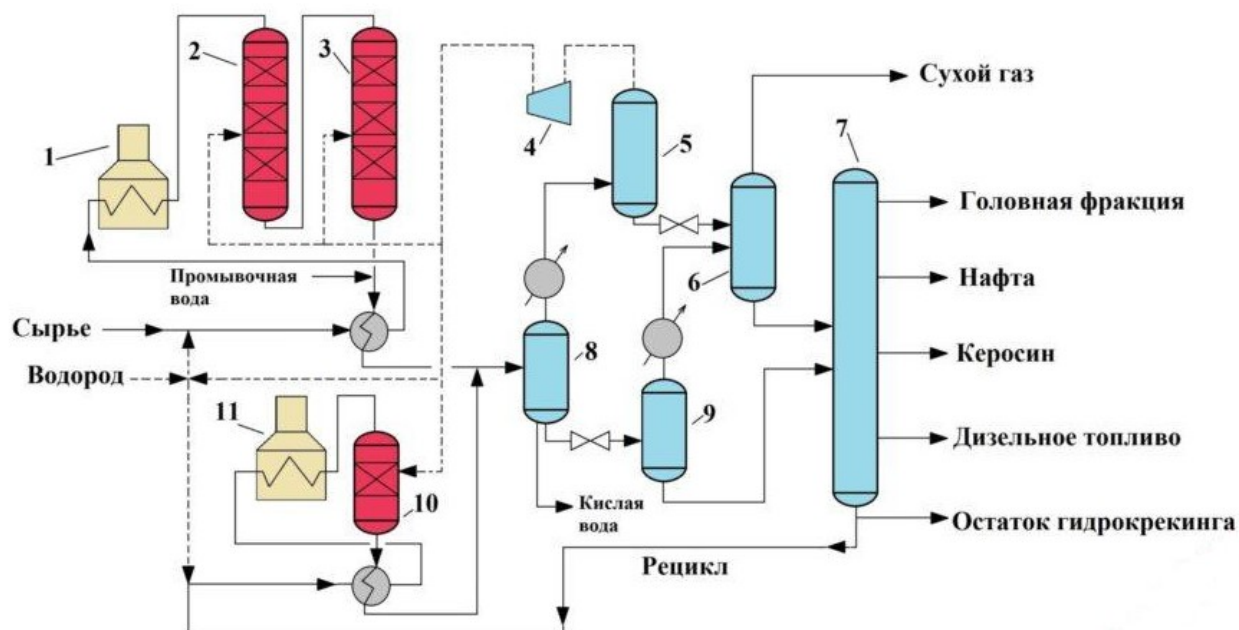


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема установки двухстадийного гидрокрекинга: 1 – печь, 2 – реактор гидроочистки, 3 – реактор гидрокрекинга 1-й ступени, 4 – компрессор циркулирующего ВСГ, 5 – сепаратор ВСГ, 6 – абсорбер сухого газа, 7 – фракционирующая колонна, 8 – сепаратор высокого давления, 9 – сепаратор низкого давления, 10 – реактор гидрокрекинга 2-й ступени, 11 – печь

Стадийность процесса влияет на увеличение капитальных затрат, повышения качества готовой продукции и углублению переработки сырья.

Таким образом, технологический процесс ГК представляет собой сложный и многоступенчатый метод переработки нефти, который позволяет получать высококачественные нефтепродукты с улучшенными характеристиками. Благодаря этому процессу можно значительно повысить качество топлива, снизить содержание вредных примесей и получить более экологически чистые продукты. Это делает ГК одним из наиболее важных процессов в современной нефтеперерабатывающей промышленности.

1.4 Выбор оптимальной технологии очистки реактивного топлива

Для марки ТС-1 требование по содержанию общей серы составляет не более 0,2 % масс., в то время как по содержанию меркаптановой серы предъявляются более серьезные требования – не более 30 ppm. В прямогонном керосине количество меркаптанов может достигать 500 ppm. При этом прямогонный керосин, полученный из большинства нефтей, отвечает требованиям по содержанию общей серы, поэтому основным направлением в технологии очистки реактивных топлив является очистка от меркаптановой серы.

При выборе оптимальной технологии очистки реактивного топлива от меркаптанов необходимо учитывать ряд факторов:

1. Эффективность очистки. Технология должна обеспечивать эффективное удаление нежелательных соединений, чтобы предотвратить износ и коррозию двигателей, а также снизить выбросы вредных веществ в атмосферу.

2. Стоимость. Различные технологии очистки могут иметь разную стоимость, которая может включать в себя затраты на оборудование, реагенты и обслуживание.

3. Совместимость с существующим оборудованием. Технология должна быть совместима с существующим оборудованием для очистки топлива на предприятии, чтобы минимизировать затраты на модернизацию.

4. Простота эксплуатации. Технология должна быть проста в эксплуатации и обслуживании, чтобы минимизировать затраты на персонал.

5. Безопасность. Технология должна соответствовать требованиям безопасности и не представлять опасности для персонала и окружающей среды.

6. Доступность катализаторов. Технология должна использовать доступные и недорогие катализаторы, чтобы снизить затраты на очистку топлива.

7. Долговечность оборудования. Технология должна обеспечивать долговечность оборудования и минимизировать затраты на его замену или ремонт.

Процесс ГО предпочтителен в случае содержания общей серы за вычетом меркаптановой в прямогонном реактивном топливе более 0,2 % масс. В ходе реакции гидрогенолиза при температуре 200-350 °С и давлении ВСГ от 20 до 40 ати удаляются все сернистые соединения. Они подвергаются деструкции и распадаются с получением сероводорода, бензина и углеводородного газа, снижая выход продукта, которое теряет важнейший показатель качества – смазывающую способность, требуется добавления импортных присадок, поэтому лидирующие НПЗ России по выпуску реактивного топлива, такие как ПАО «Славнефть-ЯНОС» и ООО «Нижегороднефтеоргсинтез», применяют процесс ГДМ – простой и надежный способ выпуска большого количества топлива с минимумом затрат.

В таблице 1.1 представлен сравнительный анализ технологий очистки реактивного топлива [40].

Таблица 1.1 – Сравнение основных технологии очистки реактивного топлива

Показатели	Окислительная демеркаптанизация	ГО	ГДМ
Давление, ати	1-3	20-40	4-10
Температура, °С	50-80	200-350	180-250
Используемый катализатор	Катализатор окислительной демеркаптанизации	Катализатор ГО	Катализатор ГО, в том числе отработанный
Снижение общей серы	Нет	Да	Снижение на величину меркаптановой серы
Капитальные затраты	До 35% от вариант гидроочистки	Высокие	20-25 % от варианта гидроочистки
Потребность в персонале	Необходимо набирать и обучать персонал	Необходимо набирать и обучать персонал	Достаточно операторов действующей установки АТ
Смазывающая присадка	Нет	Да	Нет

Продолжение таблицы 1.1

Опыт промышленной эксплуатации	Отрицательный опыт в России на отечественном катализаторе	Повсеместно	Более 20 лет (2 блока на ПАО «Славнефть-ЯНОС») Более 7 лет (1 блок в ООО «Нижегороднефтеоргсинтез»)
Наличие оборудования для высокого давления, компрессоров, печей	Нет	Да	Нет
Время строительства	Более 1 года	Более 1 года	Возможно за кап. ремонт

ГДМ предполагает гидрогенолиз лишь нестойких сернистых соединений – меркаптанов, что и обуславливает отсутствие циркуляции ВСГ, с подачей водорода на проход. Для установок производительностью до 100 м³/ч достаточно подачи 700 нм³/ч ВСГ с установок каталитического риформинга.

Наличие циркулирующего компрессора в составе технологической схемы процесса ГО подразумевает использование высококвалифицированного персонала, кроме этого, стоимость такого компрессора оказывает значительное влияние на капитальные затраты при обслуживании и монтаже новой установки. ГДМ эксплуатируется без компрессора.

Окислительная демеркаптанализация на отечественном катализаторе имеет отрицательный опыт применения в России. Технология имеет мягкие условия протекания химической реакции и обладает рядом особенностей по сравнению с другими технологиями. Например, основной химизм процесса заключается в том, что меркаптаны, находящиеся в реактивном топливе, подвергаются реакции окисления (димеризации) в присутствии гетерогенного или гомогенного катализатора (фталоцианина кобальта) в щелочной среде. Это приводит к образованию дисульфидов, поэтому показатель общей серы не снижается (1.23).



В ходе реакции топливо контактирует с водой и, несмотря на дальнейшую осушку в товарном продукте, вода переходит из растворенного состояния в

эмульгированное. Связано это, в том числе, и с особенностями климата в России. При охлаждении в резервуарных парках растворимость воды в керосине падает, что приводит к расслоению фаз. Кроме этого, существенным недостатком является образование большого объема водощелочных стоков [28].

Преимущества технологии ГДМ включают высокую степень очистки от меркаптанов, возможность проведения процесса при относительно низких температурах и давлениях, а также использование отработанных катализаторов процесса ГО и снижение общей серы на величину меркаптановой.

Таким образом, технология ГДМ является наиболее оптимальной для очистки реактивного топлива, обеспечивая высокое качество топлива и экономическую эффективность процесса [28].

1.5 Альтернативные источники производства реактивного топлива

Авиационная отрасль по всему миру потребляет примерно 1,5-1,7 миллиарда баррелей обычного реактивного топлива в год [41]. В течение последнего десятилетия авиационный сектор ищет альтернативы керосину, получаемому из сырой нефти, что также обусловлено обязательствами и пакетами политических мер, такими как инициатива «Траектория полета 2050» и комплексная стратегия использования альтернативных видов топлива, опубликованные европейской комиссией. Потребность в качественном авиатопливе очень высока, с жесткими ограничениями для обеспечения безопасной и надежной эксплуатации на протяжении всего периода полета [41].

Авиация несет ответственность за растущую долю антропогенных выбросов CO_2 [42]. На авиационную отрасль приходится примерно 2 % от общего объема антропогенных выбросов парниковых газов [43]. В связи с ожидаемым четырех-шестикратным ростом к 2050 году повышенное внимание уделяется сокращению ее углеродного следа [44]. В настоящее время альтернативные виды топлива составляют очень небольшую долю топлива, используемого в авиации, но их коммерциализация идет ускоренными темпами. Применение водорода в качестве

топлива требует изменения в конструкции самолета и топливозаправочной инфраструктуры [45].

Электромобили, работающие на возобновляемых источниках энергии, могли бы стать эффективной заменой обычным транспортным средствам, работающим на бензине [46]. В отличие от наземного транспорта, перспективы электрификации самолетов во время дальних коммерческих пассажирских перелетов ограничены. Ключевыми проблемами являются плотность энергии, безопасность и воздействие авиационного топлива на окружающую среду. Плотность энергии и удельная энергия обычного реактивного топлива составляют 34 МДж/л и 43 МДж/кг соответственно. Даже с учетом перспективных прогнозов в отношении аккумуляторов и более высокой эффективности электродвигателей по сравнению с турбинными двигателями, вес аккумулятора для получения эквивалентной энергии тяги будет в 28 раз превышать вес авиационного топлива. Безопасность полетов основана на резервировании; однако на современных самолетах коммерческой авиации имеется только один источник энергии. Необходимо также управлять воздействием сжигания авиационного топлива на окружающую среду, что требует сокращения выбросов CO_2 , а также сажи, NO_2 и образования инверсионного следа [47].

При синтезе авиатоплива с нуля необходимо учитывать два важных аспекта: во-первых, аспект безопасности – новое топливо-кандидат должно быть сертифицировано с помощью нескольких четко определенных по стоимости и времени испытаний в соответствии с протоколом утверждения; во-вторых, экологический аспект [48].

В настоящее время промышленные предприятия и исследователи пытаются найти оптимальный способ производства экономичного и устойчивого топлива [49-50].

В США и Европе ставятся амбициозные цели по наращиванию производства экологически чистых авиационных топлив чтобы помочь сократить выбросы парниковых газов от авиации. В США существуют значительные ресурсы биомассы, и с развитием поставок этого сырья и процессов синергетической

конверсии будет доступно достаточное количество сырья для достижения объемных целей производства экологически чистых авиационных топлив на 2050 год. Важным фактором является наиболее эффективная конверсия и использование исходного сырья для соответствия спецификациям производства экологически чистых авиационных топлив и целям по выбросам парниковых газов. Различные технологии конверсии, включая газификацию и превращение биоэтанола в реактивный газ, являются перспективными вариантами в ближайшем будущем. Процессы, основанные на пиролизе, обещают более высокие выходы, но сопряжены с присущими им трудностями в удовлетворении строгим требованиям, предъявляемым к авиационным топливам, в первую очередь из-за высокого содержания кислорода, коррозионной активности и химической нестабильности промежуточного продукта - биомасла. При пиролизическом расщеплении биомассы высвобождаются тысячи различных соединений и соединить их в определенные молекулы сложно. Кроме того, различия в составе исходного сырья и условиях процесса также проявляются в виде различий в продуктах пиролиза. Для получения более стабильного и однородного ассортимента продуктов используются катализаторы для деоксигенизации и стабилизации паров пиролиза в процессе, известном как каталитический быстрый пиролиз. Дальнейшая гидроочистка конденсированных масел каталитически быстрого пиролиза необходима для получения углеводородов для производства экологически чистых авиационных топлив, и этот этап обеспечивает критический толчок к совместимости состава и предсказуемости качества топлива [51].

Оценка устойчивости альтернативного авиатоплива для Министерства обороны США показала, что есть несколько альтернативных способов производства авиатоплива, которые позволяют производить топливо с более низкими выбросами парниковых газов и меньшими затратами ресурсов, чем нефтяное авиатопливо, однако, ни один способ не производит топливо с более низкой стоимостью, чем нефтяное топливо. При этом, если затраты на компенсацию выбросов парниковых газов включены в розничную цену этого

топлива (т.е. стоимость с нулевым уровнем выбросов), многие альтернативные виды авиатоплива превосходят нефтяное топливо [52].

В Китае ведется поиск альтернативы нефтяному авиационному топливу на основе реакции Манниха-Дильса-Альдера для синтеза высокоэффективного спироциклоалкана с общим выходом 71,6 % из биомассы и циклопентанона нефтяного происхождения, формальдегида и циклопентадиена [53].

Также китайские ученые решили энергетическую и экологическую проблемы. Ими было исследовано, как каталитический пиролиз отходов пластмасс на катализаторах с активированным углем позволяет получать ряд индивидуальных углеводородов для реактивных топлив и газы, обогащенные H_2 . Были исследованы 7 типов активированных углей, включая коммерческие и собственного производства, и результаты показали, что полученный жидкий продукт можно рассматривать как авиатопливо [54-56].

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева совместно с МИТХТ им. М.В. Ломоносова разработан двухстадийный процесс получения авиационного керосина, на первой стадии которого происходит превращение этилового спирта в ароматические углеводороды на цеолитном катализаторе типа HZSM5. При этом в зависимости от структурирующей добавки, используемой в производстве катализатора, меняется распределение продуктов конверсии. Полученная жидкая углеводородная фракция на второй технологической стадии гидрируется с превращением ароматических углеводородов в нафтеновые углеводороды, обладающие большей теплотворной способностью [57].

Другими отечественными учеными показано, что при применении стандартного подхода, включающего коксование угля с последующей газификацией и синтезом Фишера-Тропша, получаемые керосиновые фракции характеризуются низкими значениями плотности ($0,741-0,751 \text{ г/см}^3$ при 20°C) относительно уровня, заданного техническими требованиями к используемым сегодня маркам реактивных топлив Джет А-1 и Т-8В. Для переработки парафинистой фракции синтеза Фишера-Тропша в компонент реактивного топлива был успешно применен процесс гидроизомеризации ($T = 330-345^\circ\text{C}$, $P = 72 \text{ бар}$) в

присутствии катализатора 2 % Pt/Al-HMS, ранее эффективно использованного для гидрокрекинга-гидроизомеризации более тяжелых парафинистых продуктов (C19–C38) синтеза Фишера-Тропша. Получаемая при коксовании угля каменноугольная смола была переработана с получением нафтенowego компонента реактивного топлива, характеризующегося при пределах выкипания 150-250 °C, плотностью около 0,873 кг/дм³ (при 20 °C). Схема переработки включает фракционирование с получением дистиллятной фракции (выход 44 масс. % на исходную смолу при температуре конца кипения 230 °C), сопровождаемое глубоким гидрированием в присутствии промышленного катализатора HBC-A (T = 390 °C, P = 200 бар). Полученный продукт характеризуется высоким содержанием насыщенных углеводородов (77 масс. %) и низким содержанием серы (3 мг/кг). Компаундированием полученных изопарафиновой и нафтеновой фракций были получены экспериментальные образцы синтетических реактивных топлив, исследованные в объеме лабораторных испытаний. Результаты испытаний демонстрируют принципиальную возможность получения реактивных топлив, удовлетворяющих техническим требованиям, предъявляемым к топливам марок Джет А-1 и Т-8В. Лабораторный технологический регламент получения из угля синтетических реактивных топлива типа Т-8В и Джет А-1 может служить основой для разработки промышленной технологии производства из угля реактивных топлив типа Т-8В и Джет А-1 [58].

Аналогичные исследования проводились американскими учеными, испытания двигателей на альтернативных видах топлива не показали аномалий в работе двигателя, значительно меньшего образования нелетучих твердых частиц (сажи) и умеренно меньших выбросов несгоревших углеводородов и монооксида углерода по сравнению с базовым топливом JP-8. Также не наблюдалось снижения расхода топлива при одинаковой выходной мощности двигателя. В целом, это исследование демонстрирует, что парафиновые топлива, полученные из различных видов сырья и полученные путем синтеза Фишера-Тропша или гидрообработки, могут обеспечивать топливо со свойствами, очень похожими на обычные виды топлива, обладающими превосходными физико-химическими

характеристиками. Эти виды топлива могут рассматриваться в качестве приемлемой замены нефтяного топлива для реактивных двигателей, если удастся должным образом устранить такие недостатки, как разбухание уплотнений, смазывающая способность и недостаточная плотность [59].

В работе [60] описан способ получения компонента высокоплотного и высокоэнергоемкого ракетного и авиационного топлива на основе 2-винилнорборнана, включающий проведение термической реакции Дильса-Альдера смеси экзо- /эндо-изомеров 2-винилнорборнана с дициклопентадиеном при нагревании и последующее гидрирование полученной смеси изомеров 5-(2'-норборнанил)-норборнена в присутствии водорода и катализатора гидрирования, взятого в соотношении 0,5-10 % масс. по отношению к 5-(2'-норборнанил)-норборнену, при комнатной температуре и давлении водорода 30-60 атм.

В Германии исследовалось использование возобновляемого керосина в аэропорту Лейпциг/Галле. Его основной целью было изучить и проверить поведение смесей, состоящих из нескольких видов возобновляемого керосина и нефтяного топлива Джет А-1, в реальных условиях поставок в крупный аэропорт. Проект продемонстрировал, что цепочка поставок «multiblend» Джет А-1 технически осуществима и что топливо может использоваться без каких-либо изменений в обычных рабочих процедурах. Проект также подтвердил, что использование «multiblend» Джет А-1 привело к сокращению выбросов твердых частиц при наземных операциях на 30-60 % и сокращению эквивалентов CO₂ по сравнению с чистым нефтяным Джет А-1 [61].

В статье [62] рассматривается возможный вклад керосина Power-to-Liquid (PtL) в более устойчивое топливоснабжение авиационного сектора на примере Германии. Приводится обзор технологии Power-to-Liquid и соответствующих цепочек поставок керосина PtL. Исходя из представленных данных, ресурсный потенциал, необходимый для внедрения таких процессов в условиях Германии, представлен путем обсуждения соответствующих источников устойчивого CO₂ и доступности электроэнергии из возобновляемых источников. На основе последующей технико-экономической и ресурсной оценки возможный вклад

керосина PtL в сектор коммерческой авиации Германии оценивается в 13 вариантах поставок. Варианты поставок керосина PtL были оценены на 2030 и 2050 годы. Для этих случаев наращивание рынка в 2030 году может быть обеспечено исключительно за счет CO_2 из промышленных точечных источников, но для крупномасштабного внедрения до 2050 года необходимы различные объемы CO_2 от прямого улавливания воздуха. Что касается электроснабжения, то для случаев 2030 года потребуется около 48 ТВт·ч дополнительной возобновляемой электроэнергии, увеличившись до 440-745 ТВт·ч для случаев 2050 года; что соответствует увеличению до 300 % на основе текущего производства. Напротив, затраты на производство топлива в размере 2,3-3,3 евро/кг в 2030 году могут снизиться до 1,8-3,1 евро/кг в 2050 году в зависимости от цепочки поставок. Эти результаты подчеркивают важность разработки новых устойчивых источников углекислого газа (таких, как прямой захват воздуха (DAC)) и необходимость корректировки целевых показателей развития для генерации возобновляемой электроэнергии.

1.6 Добавки для улучшения свойств реактивного топлива

Для улучшения эксплуатационных свойств реактивных топлив применяют присадки различного типа: антиокислительные, антиэлектростатические, противоводородкристаллизационные, деактиваторы металлов, противоизносные. В зарубежных топливах используется еще более широкий ассортимент присадок [63].

С внедрением процесса ГК при производстве реактивного топлива важное значение приобрела защита топлива от окисления, а также прогнозирование сроков хранения топлив. Окислительная реакция обусловлена удалением из нефтяных дистиллятов природных ингибиторов. Поэтому топлива интенсивно окисляются при хранении, а также в топливных системах самолетов и двигателей. При окислении реактивных топлив образуются продукты, отлагающиеся в топливных системах. Среди них есть соединения, склонные к образованию отложений на нагретых поверхностях элементов топливной системы и к забивке фильтров тонкой

очистки. Наличие гидропероксидов вызывает разрушение герметиков, используемых в агрегатах двигателей самолетов. Также продукты окисления топлива ведут к образованию осадка на стенках двигателей и ухудшают эксплуатационные характеристики [64]. Для снижения степени окисления и повышения термостабильности в топливо на месте производства вводят антиокислительные присадки. Требования к антиокислителям создают существенные ограничения при выборе соединений, используемых в качестве антиокислительной присадки к реактивным топливам. Для этой цели непригодны металлоорганические соединения, хорошо зарекомендовавшие себя как антиокислительные присадки к маслам, серо- и фосфорсодержащие ингибиторы окисления, применяемые для стабилизации резин, масел и пластмасс. Наиболее эффективными в реактивных топливах при повышенных температурах являются присадки на основе фенолов [64].

Для химической стабильности в реактивное топливо вводят антиоксиданты, способные ингибировать окисление углеводородов кислородом воздуха [65]. Антиоксиданты — это вещества, которые предотвращают окисление других веществ. В различных областях, включая производство и эксплуатацию материалов и веществ, антиоксиданты используются для защиты от окислительного разрушения. Принцип действия антиоксидантов заключается в том, что они взаимодействуют с активными формами кислорода (свободными радикалами) и предотвращают их взаимодействие с другими молекулами, которые могут быть повреждены. Это помогает замедлить или предотвратить окислительные процессы [66], которые могут привести к порче материалов, ухудшению свойств веществ или старению продуктов. В зависимости от области применения антиоксиданты могут действовать по-разному. В нефтехимии и при производстве смазочных материалов антиоксиданты защищают масла и смазки от окисления, предотвращая образование отложений и ухудшение свойств.

В производстве пластмасс и резин антиоксиданты защищают материалы от старения, предотвращая разрушение структуры под воздействием кислорода и ультрафиолетового излучения.

Антиоксиданты могут работать по разным механизмам, например, путем отдачи водорода активным формам кислорода, образования стабильных радикалов или взаимодействия с пероксидными радикалами. Это позволяет им эффективно выполнять свою функцию в разных условиях.

Ухудшение прокачиваемости, нарушение подачи топлива в камеру сгорания может происходить из-за повышения вязкости при охлаждении топлива, выделения твердой фазы (кристаллов льда или н-алканов), загрязнения фильтров механическими примесями. Образование водотопливных эмульсий – наиболее опасная причина нарушения прокачиваемости топлива. При попадании воды в реактивное топливо и при охлаждении топлива до $-20-40^{\circ}\text{C}$ во время длительного полета вода переходит из растворенного в свободное состояние. Образующиеся кристаллы вызывают обмерзание и закупорку топливных фильтров. Для предотвращения этого явления широко используются противоводокристаллизующие жидкости (ПВКЖ), содержащие в молекуле углеводородный радикал, эфирную и гидроксильную группы. В результате применения ПВКЖ молекулы воды переходят в растворимые в топливе ассоциаты, улучшается фильтруемость топлива, перепад давления на фильтрах при низких температурах снижается до безопасных значений. Для повышения чистоты реактивных топлив используются коагулирующие присадки. Их добавление в топливо ТС-1 в концентрации 0,002–0,005 % может уменьшить количество микрозагрязнений более чем в 2 раза за счет их укрупнения и удаления при фильтрации. В противном случае коллоидные частицы механических загрязнений размером менее 10-15 мкм, не удаляемые фильтрами тонкой очистки, могут адсорбировать продукты окисления и гетероатомные примеси, укрупняться и нарушать работу топливной системы двигателей [62].

Несмотря на широкий перечень требований к реактивному топливу известны случаи обнаружения в топливе загрязнений неизвестного происхождения. Все примеси условно можно разделить на растворимые и нерастворимые в воде. Те примеси, что растворяются в воде, обычно находятся в подтоварном слое, и для исключения их попадания в топливо достаточно производить очистку топлива от

воды и следить за состоянием фильтров очистки от воды. Нерастворимые или же частично растворимые представляют большую опасность, поскольку контролировать их попадание в топливную систему воздушного судна намного сложнее. Примером нерастворимых в воде нехарактерных примесей могут быть обнаруженные в топливных баках самолетов железные субстанции, состоящие из полисилоксанов. Интересно отметить тот факт, что процесс полимеризации с образованием данного вещества происходит в конечной стадии применения топлива – топливных баках самолета, поскольку до попадания в них топливо проходит через систему множества фильтров, пройти через которые полимер бы не смог. Потенциально попадание кремнийорганических соединений в топливо возможно на различных стадиях добычи и переработки нефти, а также на этапах поставки реактивного топлива. В процессах перегонки сырой нефти и сепарации нефти и газа в качестве антипенного агента иногда используют жидкость на основе полидиметилсилоксанов. Кремнийорганические соединения согласно исследованиям, могут попадать при перекачивании топлива через систему фильтров, содержащих сверхабсорбирующие полимеры.

Попадание кремнийорганических соединений в состав топлива может негативно повлиять на работу двигателя. Это может произойти из-за изменения химических и физических свойств топлива, что приведет к следующим последствиям:

- нарушение процесса сгорания топлива;
- образование отложений;
- изменение свойств топлива.
- повреждение компонентов двигателя;
- снижение эффективности работы системы очистки выхлопных газов.

Для того чтобы избежать попадания в топливо примесей, необходимо проводить промывку данных фильтров до их ввода в эксплуатацию и проверять качество реактивного топлива после прохождения фильтров.

На основании представленного литературного обзора можно сделать вывод, что на сегодняшний день вопрос производства реактивного топлива – это одно из самых перспективных направлений. Актуальность выпуска реактивного топлива в России обусловлена необходимостью обеспечения надежной и безопасной работы авиационного транспорта. Высококачественное топливо – это ключевой фактор для поддержания эффективности и долговечности двигателей, что напрямую влияет на безопасность полетов. Кроме того, соответствие топлива строгим стандартам качества важно для соблюдения экологических норм и минимизации вредного воздействия на окружающую среду. Поэтому производство и контроль качества реактивного топлива являются важными задачами для обеспечения стабильности авиаперевозок и защиты экологии в России. Для получения качественных реактивных топлив производители ориентируются на ряд критически важных показателей, таких как плотность, вязкость, низкотемпературные свойства и теплота сгорания.

Существующие методы очистки реактивных топлив базируются на удалении сернистых соединений. В основном это процесс гидроочистки [67]. Однако, как показывает практика, в случае реактивных топлив это избыточная мера, и в контексте этого вопроса достаточно удалять лишь нестойкие сернистые соединения – меркаптаны. Окислительная демеркаптанизация не нашла применения в России по целому ряду причин, поэтому оптимальной технологией для производства реактивного топлива считается процесс гидродемеркаптанизации, позволяющий получать максимальное количество реактивного топлива ТС-1, в котором остро нуждается МО Российской Федерации и вся авиатранспортная отрасль страны.

Альтернативные виды реактивных топлив пока не могут конкурировать с традиционным топливом ТС-1 ввиду объективных причин. Отсутствие развитой инфраструктуры, логистические проблемы и дорогостоящее производство подобных топлив существенно влияет на их конкурентоспособность, что делает ТС-1 незаменимой маркой на рынке. Также при производстве реактивного топлива используются различные присадки.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Трубопроводная нефть, характерная для нефтеперерабатывающих предприятий, расположенных в центре европейской части России

Объектом исследования служила трубопроводная нефть характерная для НПЗ, расположенных в центре европейской части России, выпускающих основной объем реактивных топлив. Трубопроводная нефть характеризуется высокой плотностью – 876 кг/м³, большим содержанием сернистых соединений – 1,71 % масс (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства нефти

Наименование показателя	Метод испытания	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900	876
Кинематическая вязкость при 20 °С, сСт	ГОСТ 33	24
Содержание серы, % масс.	ГОСТ Р 51947	1,71
Выход фракций до 360 °С, % масс.	ASTM D 5307	45,54

Именно такую нефть используют Ярославский, Московский, Рязанский, Нижегородский НПЗ, расположенные в центре европейской части страны и снабжающие реактивным топливом Московский авиатранспортный узел, который является крупнейшим потребителем в стране.

Истинная температура кипения нефти (ИТК) приведена на рисунке 2.1.

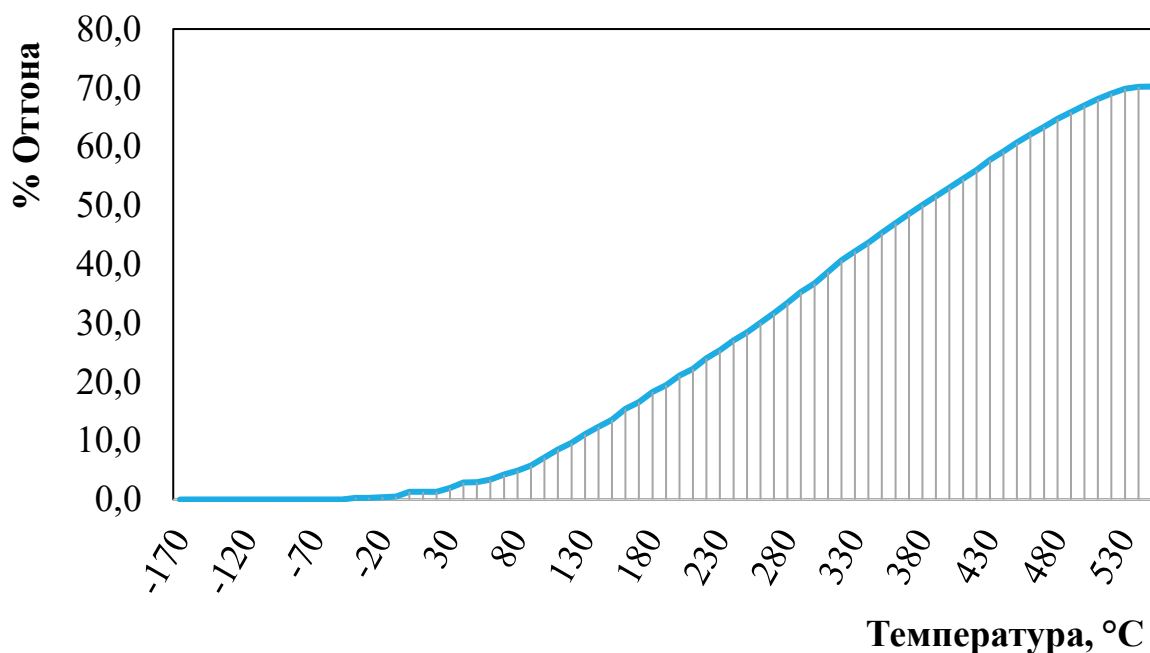


Рисунок 2.1 – ИТК нефти

2.1.2 Керосиновые фракции различного происхождения

Также объектами исследования являлись полученные из сырой нефти в ПАО «Славнефть-ЯНОС»:

- прямогонная керосиновая фракция (продукт первичной переработки нефти);
- керосиновая фракция, полученная с помощью процесса гидрокрекинга (в процессе используется давление циркулирующего водорода до 150 ати);
- гидродемеркаптанализированная керосиновая фракция (сырьем процесса является прямогонная керосиновая фракция, получаемая на установках АВТ, которая подвергается гидрогенолизу при давлении водорода от 4 до 10 ати на блоках ГДМ);
- фракции, выделенные из сырой нефти в лабораторных условиях.

2.1.3 Катализаторы, применяемые в исследовании

В исследовании применялись алюмокобальтмолибденовые катализаторы: «HDT Selectum Hyperclean 302», в состав которого входят MoO_3 – 16,9 % масс., CoO

– 3,7 % масс., P_2O_5 – 2,0 % масс. И промышленный катализатор фирмы «Grace ART» СК-400, в составе которого MoO_3 – 22 % масс., CoO – 4,6 % масс.

2.2 Методы исследования

Выделение образца прямогонного реактивного топлива марки Джет А-1 осуществлялся на атмосферной лабораторной установке Pilodist по ASTM D 2892 из продуктов основной ректификационной колонны установки АТ.

Разгонка на узкие 10-ти градусные фракции осуществлялась на автоматической дистиляционной установке AUTOMAXX 9100 по ASTM D 2892 (разделяющая способность – 15 теоретических тарелок).

Содержание н-парафинов определялось по методу газовой хроматографии ASTM D 5442.

Чем уже интервал выкипания узкой фракции, тем точнее можно проследить, как меняются показатели качества от утяжеления фракции. В данном случае ширина узких фракций (за исключением «хвостовых») выбрана 10 °С, что является разумным компромиссом между точностью исследования и объемом выполняемых анализов.

Описание лабораторной каталитической установки. Эксперименты по демеркаптанизации керосина ПГ проводились на лабораторной каталитической установке в интервале температур 180-260 °С при давлениях от 3 до 8 ати, представленной на рисунке 2.2.

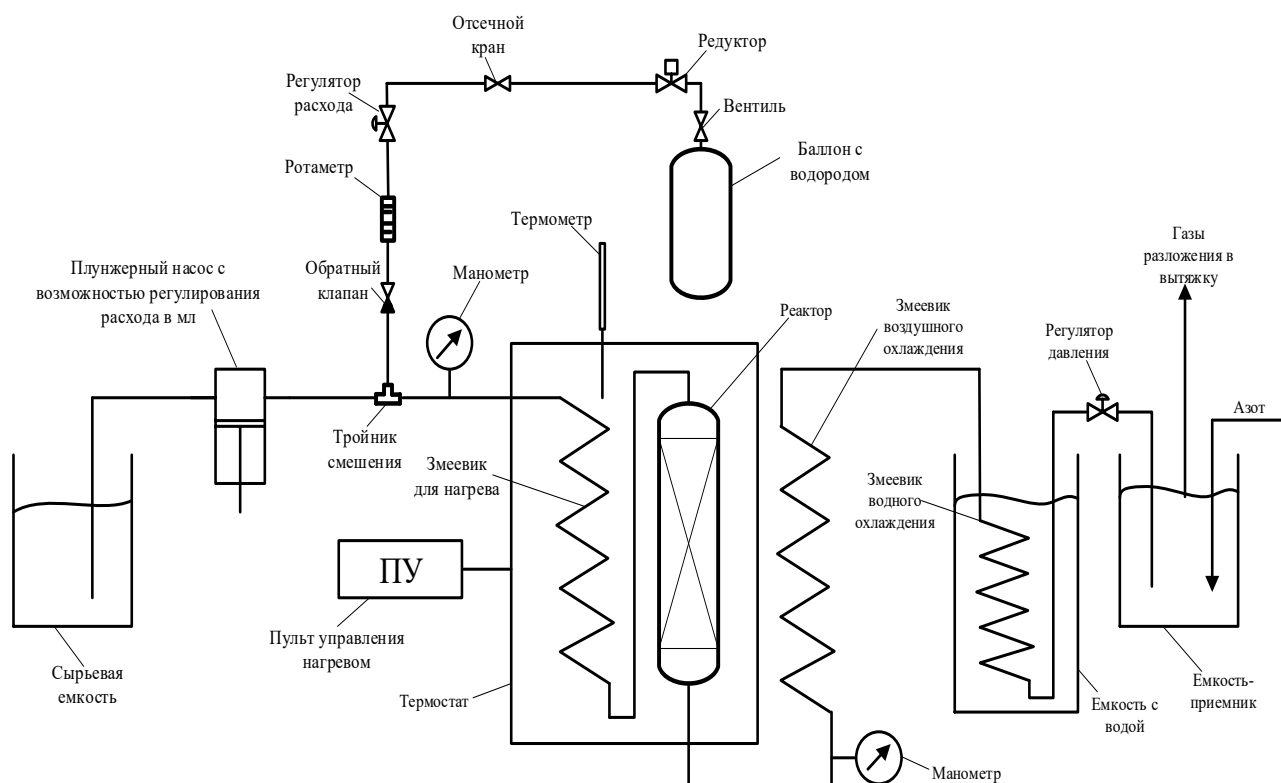


Рисунок 2.2 – Лабораторная установка для проведения реакции гидрогенолиза

Водород из баллона поступает в тройник смешения. Необходимое давление в линии водорода устанавливается редуктором на водородном баллоне. Расход водорода регулируется вентилем и контролируется по ротаметру. Подача водорода на установку прекращается отсечным краном. Для исключения попадания сырья в линию водорода предусмотрен обратный клапан. Сырье из емкости плунжерным насосом подается в тройник смешения. Расход сырья устанавливается на насосе. Давление на входе в реактор регулируется вентилем и контролируется манометром, давление после реактора также контролируется с помощью манометра. Газо-сырьевая смесь из тройника смешения поступает в змеевик, где происходит ее нагрев до необходимой температуры. Из змеевика сырьевая смесь поступает в реактор. Реактор и змеевик расположены термостатируемом шкафу. Температура в шкафу задается блоком управления и контролируется термометром.

После реактора газо-продуктовая смесь охлаждается сначала в воздушном, а затем в водяном змеевике. Далее смесь поступает в емкость-приемник, где происходит отделение водорода от углеводородной фазы. Для более эффективного

удаления образовавшегося в результате реакции сероводорода применяется барботирование азотом. Водород, сероводород и азот, отделенные в приемнике, направляются в вытяжную вентиляцию.

Для проведения исследований применялись стандартные методы, предусмотренные ГОСТ 10227-86 на реактивное топливо марки ТС-1. Подробное описание методов представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Описание методов определения характеристик нефтяных дистиллятов

Показатель	Метод определения
Фракционный состав, °С	ASTM D 2887. Стандартный метод распределения температурных пределов кипения с помощью газовой хроматографии.
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с (сСт)	ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
Массовая доля меркаптановой серы, %	ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием.
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	ГОСТ 5985-2022. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа.
Йодное число, г йода на 100 г топлива	ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Метод определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов.

Продолжение таблицы 2.2

Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
Температура начала кристаллизации, °С	ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и замерзания.
Массовая доля ароматических углеводородов, %	ГОСТ EN 12916-2017. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеродов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
Термоокислительная стабильность, определяемая в статических условиях при 150 °С	ГОСТ 11802-88 Стандартный метод определения термоокислительной стабильности путем окисления испытуемого топлива в присутствии меди в качестве катализатора в течение 4 часов при 150 °С.
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, %	ГОСТ 1567-97. Бензины автомобильные и топлив авиационные. Метод определения смол выпариванием струей.
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	ГОСТ 11065-90. Топливо для реактивных двигателей. Расчетные метод определения низшей удельной теплоты сгорания.
Высота некоптящего пламени, мм	ГОСТ 4338-91. Топливо для авиационных газотурбинных двигателей. Определения максимальной высоты некоптящего пламени.

Продолжение таблицы 2.2

Содержание н-парафинов, % масс.	ASTM D 5442. Метод газовой хроматографии для определения количественного содержания н-алканов в анализируемых образцах.
---------------------------------	---

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ СВОЙСТВ УЗКИХ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

3.1 Исследование свойств узких 10-ти градусных фракций гидродемеркаптанизованного, прямогонного керосинов и керосина гидрокрекинга

В настоящее время ко всем современным маркам топлива предъявляют определенные нормативные требования, которые подробно изложены в соответствующем документе – ГОСТе. Одним из основных показателей качества для топлива марки ТС-1 по ГОСТ 10227-86 является его фракционный состав. Также важными показателями являются плотность, кинематическая вязкость, ТНК, низшая теплота сгорания, высота некоптящего пламени, кислотность, йодное число, температура вспышки, ТОС, содержание общей и меркаптановой серы, содержание ароматических углеводородов. Все это помогает определить качество топлива и его пригодность для использования в авиации.

Качество нефти во многом определяет технологическую схему работы нефтеперерабатывающих заводов. Поступающие на современные НПЗ нефти имеют нестабильный состав [68]. Нефть может быть классифицирована в зависимости от массовой доли серы в составе на малосернистую (менее 0,6 % серы), сернистую (0,6-1,8 %), высокосернистую (1,81-3,5 %) и особо высокосернистую (более 3,5 % серы) [69]. Большинство нефтей европейской части России являются сернистыми и высокосернистыми. Подробную информацию о сырьевых компонентах может дать анализ свойств узких фракций.

В рамках работы [70] были исследованы характеристики узких фракций керосина, которые отличаются по происхождению: керосин ПГ, керосин ГДМ и керосин ГК производства ПАО «Славнефть-ЯНОС». Все образцы керосинов могут быть использованы в качестве компонентов для производства реактивного топлива марки ТС-1.

Большинство аэропортов России используют реактивное топливо ТС-1 высшего сорта. В связи с чем здесь и далее в работе рассматривается получение именно топлива ТС-1 высшего сорта.

Керосин ПГ, керосин ГДМ и ГК производства ПАО «Славнефть-ЯНОС» были разогнаны на узкие 10-ти градусные фракции. Для каждой фракции были определены свойства и состав.

Показатели качества исходных керосинов представлены в таблице 3.1. Из таблицы видно, что прямогонный керосин имеет содержание меркаптановой серы выше нормы по ГОСТ 10227-86 на марку ТС-1. Остальные свойства керосинов полностью удовлетворяют нормативным требованиям.

Таблица 3.1 – Показатели качества исходных керосинов

Наименование показателя	Метод испытания	Норма для ТС-1 (высший сорт)	Керосин ПГ	Керосин ГДМ	Керосин ГК
			Значение		
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900	не менее 780	789	786	808
Фракционный состав, °С	ГОСТ 2177	не выше 150	137	134	135
начало кипения		не выше 165	161	159	160
10 %		не выше 195	186	183	185
50 %		не выше 230	219	217	212
90%		не выше 250	232	231	233
98 %					
Кинематическая вязкость при 20 °С, сСт	ГОСТ 33	не менее 1,3	1,45	1,40	1,46
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	ГОСТ 11065	не менее 43120	43282	43317	43123
Высота не коптящего пламени, мм	ГОСТ 4338	не менее 25	25,3	25,5	25,1
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива	ГОСТ 5985	не более 0,7	0,69	0,33	0,35
Йодное число, г йода/100 г топлива	ГОСТ 2070	не более 2,5	0,7	0,3	0,5
Температура вспышки в 3Т, °С	ГОСТ 6356	не ниже 28	32	34	32
ТНК, °С	ГОСТ 5066	не выше -60	-62	-62	<-70

Продолжение таблицы 3.1

ТОС в статических условиях при 150 °С (концентрация осадка, мг/100 см ³ топлива)	ГОСТ 11802	не более 18	10	7	2
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	ГОСТ Р ЕН 12916	не более 22	16,4	15,8	20,2
Содержание общей серы, % масс.	ГОСТ Р 51947	не более 0,2	0,18	0,15	0,0003
Содержание меркаптановой серы, ppm	ГОСТ 17323	не более 30	160	17	3
Содержание н-парафинов, % масс.	ASTM D 5442	-	28,5	27,65	15,19

Физико-химические свойства реактивного топлива определяются его структурно-групповым составом, главным образом содержанием н-алканов и аренов. В таблицах 3.2-3.4 представлены результаты анализа свойств узких фракций прямогонного, гидродемеркаптанизованного керосина и керосина гидрокрекинга.

Данные по содержанию н-алканов во всех образцах приведены в таблицах 3.5-3.7.

Таблица 3.2 – Свойства узких фракций керосина ПГ

Прямогонный керосин													
Ф-ия, °С	Плотность при 20 °С	Вязкость при 20 °С, сСт	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	Высота некоптящего пламени, мм	С-ие аренов, % масс.	С-ие н- алканов, % масс.	Кислот- ность, мг КОН/100 см ³	Йод. число, г йода/100 г	Т. Вспыш., °С	ТОС, мг/100 см ³	ТНК, °С	RSH, ppm	С-ие общ. Серы. % масс.
НК-140	747,9	0,78	43496	28,7	10,6	22,9	0,2	0,2	20	7,4	-	146	0,02
140-150	758,4	0,95	43524	28,4	11,0	32,8	0,3	0,3	26	7,2	-	167	0,04
150-160	769,1	0,98	43383	27,8	14,8	26,3	0,3	0,4	34	9,5	-69	189	0,07
160-170	776,8	1,13	43339	27,2	15,5	25,1	0,4	0,5	42	9,0	-68	206	0,09
170-180	780,2	1,26	43327	26,6	15,9	31,1	0,5	0,6	50	8,8	-64	209	0,13
180-190	789,2	1,44	43308	26,1	16,5	28,3	0,6	0,6	58	9,3	-60	218	0,16
190-200	795,1	1,65	43237	25,7	18,0	31,2	0,6	0,7	65	10,0	-52	231	0,18
200-210	803,7	1,82	43180	25,2	19,3	25,1	0,7	0,8	74	10,0	-44	220	0,22
210-220	805	2,08	43245	24,3	18,0	31,5	1,0	0,8	82	11,6	-38	192	0,24
220-230	814,7	2,37	43159	23,2	19,8	25,8	1,2	0,8	88	11,9	-35	180	0,29
230-240	815,1	2,67	43213	22,6	19,1	34,2	1,5	0,9	94	13,8	-30	157	0,37
240-КК	827,5	3,48	43089	18,5	23,2	32,5	3,2	0,9	103	15,2	-24	150	0,52

Таблица 3.3 – Свойства узких фракций керосина ГДМ

Гидродемеркаптанализированный керосин													
Ф-ия, °С	Плотность при 20 °С	Вязкость при 20 °С, сСт	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	Высота некоптящего пламени, мм	С-ие аренов, % масс.	С-ие н- алканов, % масс.	Кислот- ность, мг КОН/100 см ³	Йод. число, г йода/100 г	Т. Вспыш., °С	ТОС, мг/100 см ³	ТНК, °С	RSH, ppm	С-ие общ. Сер. % масс.
НК-140	748,7	0,81	43533	31,3	10,6	20,9	0,0	0,2	22	5,0	-	11	0,01
140-150	759,5	0,96	43524	30,7	10,8	31,4	0,0	0,2	30	4,6	-	12	0,03
150-160	768,9	1,08	43416	30,1	14,4	26,2	0,2	0,2	36	8,0	-70	14	0,06
160-170	776,1	1,11	43352	29,5	15,9	22,7	0,2	0,2	44	8,5	-68	14	0,08
170-180	779,5	1,27	43367	29,0	16,4	31,1	0,2	0,3	53	8,0	-65	14	0,11
180-190	788	1,52	43323	27,8	16,9	29,8	0,3	0,3	61	9,0	-62	16	0,14
190-200	794,2	1,76	43285	27,2	17,4	35,6	0,4	0,4	67	8,0	-54	16	0,17
200-210	802,2	1,83	43232	26,6	20,1	27,1	0,5	0,4	74	9,0	-45	19	0,20
210-220	801,9	2,04	43302	26,1	17,6	24,7	0,4	0,4	81	8,5	-39	18	0,22
220-230	815	2,46	43189	24,3	20,8	24,3	0,4	0,4	89	9,0	-34	19	0,26
230-240	811,8	2,66	43295	21,8	18,9	37,1	0,5	0,5	95	13,0	-31	25	0,35
240-КК	829,6	3,40	43112	19,4	23,7	32,0	0,5	0,5	105	13,7	-25	69	0,52

Таблица 3.4 – Свойства узких фракций керосина ГК

Керосин гидрокрекинга													
Ф-ия, °С	Плотность при 20 °С	Вязкость при 20 °С, сСт	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	Высота некоптящего пламени, мм	С-ие аренов, % масс.	С-ие н- алканов, % масс.	Кислот- ность, мг КОН/100 см ³	Йод. число, г йода/100 г	Т. Вспыш., °С	ТОС, мг/100 см ³	ТНК, °С	RSH, ppm	С-ие общ. Сер. % масс.
НК-140	765,3	0,8	43173	26,6	11,9	11,5	0,2	0,1	23	0,6	-	2	0,00
140-150	775,9	0,97	43150	26,5	11,7	15,7	0,3	0,2	28	0,8	-	3	0,00
150-160	786,3	1,05	43190	26,2	15,6	13,3	0,2	0,3	34	1,2	-	3	0,00
160-170	794,7	1,17	43180	25,8	16,0	15,6	0,4	0,4	41	1,5	-	3	0,00
170-180	802,5	1,35	43143	25,2	16,5	14,2	0,3	0,6	53	1,0	-	3	0,00
180-190	807,8	1,48	43031	24,0	16,6	13,7	0,4	0,7	59	1,3	-	2	0,00
190-200	819,1	1,71	42918	22,2	22,8	13,2	0,5	0,8	65	1,5	-	2	0,00
200-210	823,6	1,87	42904	21,5	24,3	11,2	0,6	0,6	73	0,9	-	2	0,00
210-220	827	2,11	42899	21,4	27,0	13,1	0,7	0,7	81	1,6	-	2	0,00
220-230	834,1	2,38	42831	20,6	31,6	14,7	0,5	0,6	90	1,7	-	2	0,00
230-240	833,2	2,72	42889	20,8	30,5	18,0	0,5	0,6	94	1,6	-68	3	0,00
240-КК	828,4	3,57	42923	21,3	29,6	18,4	0,3	0,5	103	2,2	-57	4	0,00

Таблица 3.5 – Содержание н-алканов в керосине ПГ

Содержание н-алканов в прямогонном керосине														
Н-алканы	Температура кипения н-алкана, °С	Исходный керосин	НК-140	140-150	150-160	160-170	170-180	180-190	190-200	200-210	210-220	220-230	230-240	240-КК
C5	36,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	68,6	0,16	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	98,4	0,55	5,79	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	125,7	1,10	14,62	2,98	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	150,8	4,56	1,99	29,59	24,14	6,62	0,18	-	-	-	-	-	-	-
C10	174,1	6,13	-	-	2,14	18,37	29,28	9,56	1,46	-	-	-	-	-
C11	194,9	5,43	-	-	-	0,11	1,66	18,67	29,06	10,64	1,28	-	-	-
C12	216,3	5,08	-	-	-	-	-	0,04	0,72	14,35	29,40	10,67	0,68	-
C13	235,5	3,75	-	-	-	-	-	-	-	0,11	0,77	15,18	32,40	6,59
C14	253,6	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	23,25
C15	270,6	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,51
C16	286,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18
Всего		28,50	22,85	32,79	26,35	25,10	31,13	28,27	31,25	25,11	31,46	25,85	34,18	32,53

Таблица 3.6 – Содержание н-алканов в керосине ГДМ

Содержание н-алканов в гидродемеркаптанизованном керосине														
Н-алканы	Температура кипения н-алкана, °С	Исходный керосин	НК-140	140-150	150-160	160-170	170-180	180-190	190-200	200-210	210-220	220-230	230-240	240-КК
C5	36,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	68,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	98,4	0,33	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	125,7	2,94	16,42	1,53	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	150,8	4,90	3,19	29,90	23,28	7,54	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	174,1	5,93	-	-	2,87	15,18	30,21	1,72	0,18	-	-	-	-	-
C11	194,9	5,40	-	-	-	-	0,93	28,04	35,24	24,06	6,77	-	-	-
C12	216,3	4,53	-	-	-	-	-	-	0,20	3,07	17,57	9,06	0,41	-
C13	235,5	2,80	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,38	15,29	35,85	2,24
C14	253,6	0,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,84	25,52
C15	270,6	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,24
C16	286,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего		27,65	20,91	31,43	26,18	22,72	31,13	29,77	35,63	27,14	24,73	24,35	37,09	32,01

Таблица 3.7 – Содержание н-алканов в керосине ГК

Содержание н-алканов керосине гидрокрекинга														
Н-алканы	Температура кипения н-алкана, °С	Исходный керосин	НК-140	140-150	150-160	160-170	170-180	180-190	190-200	200-210	210-220	220-230	230-240	240-КК
C5	36,1	0,0069	0,0082	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	68,6	0,0144	0,0975	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	98,4	0,0419	1,44	0,08	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	125,7	0,20	7,37	2,13	0,51	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	150,8	0,40	2,59	13,17	9,18	3,61	0,44	-	-	-	-	-	-	-
C10	174,1	1,08	-	0,28	3,58	11,95	12,22	4,92	0,18	-	-	-	-	-
C11	194,9	12,29	-	-	-	-	1,55	8,81	12,11	5,18	0,22	-	-	-
C12	216,3	0,65	-	-	-	-	-	-	0,96	5,95	12,17	5,48	0,41	-
C13	235,5	0,30	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,68	9,19	16,33	4,38
C14	253,6	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,26	11,75
C15	270,6	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,17
C16	286,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09
Всего		15,19	11,50	15,65	13,29	15,60	14,22	13,74	13,25	11,18	13,08	14,67	18,00	18,38

Нормальные парафины, благодаря своей химической структуре и физическим свойствам, оказывают значительное влияние на характеристики готовой продукции. Н-алканы определяют показатель температуры начала кристаллизации. При этом главную роль играет не их общее содержание, а присутствие длинноцепочечных н-алканов, поскольку они начинают кристаллизоваться первыми [71]. Исходя из данных, приведенных в таблице 3.7, для керосина ГК, по сравнению с другими образцами керосинов, концентрация нормальных алканов, имеющих длинную углеводородную цепь, значительно меньше. Поэтому керосин ГК обладает наилучшими низкотемпературными свойствами.

Общее содержание н-алканов в образцах керосинов различного происхождения представлено на рисунке 3.1. Как видно из рисунка, в керосине ГК их содержание минимально – 15,19 % по сравнению с другими образцами.

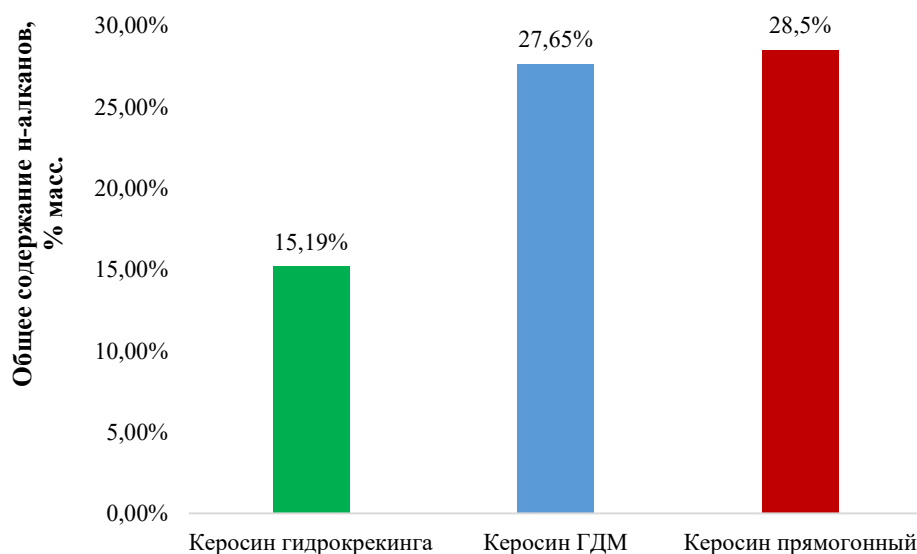


Рисунок 3.1 – Общее содержание н-алканов в образцах керосинов различного происхождения

На рисунке 3.2 ниже приведены данные о распределении содержания н-парафинов в узких фракциях керосинов различного происхождения.

Из таблиц 3.5-3.7 и рисунка 3.2 видно, что в узких фракциях керосина ПГ и керосина ГДМ содержание алканов нормального строения выше, чем в узких

фракциях керосина ГК. Это связано с основными реакциями, протекающими в ходе процесса гидрокрекинга, а именно изомеризацией и самого крекинга.

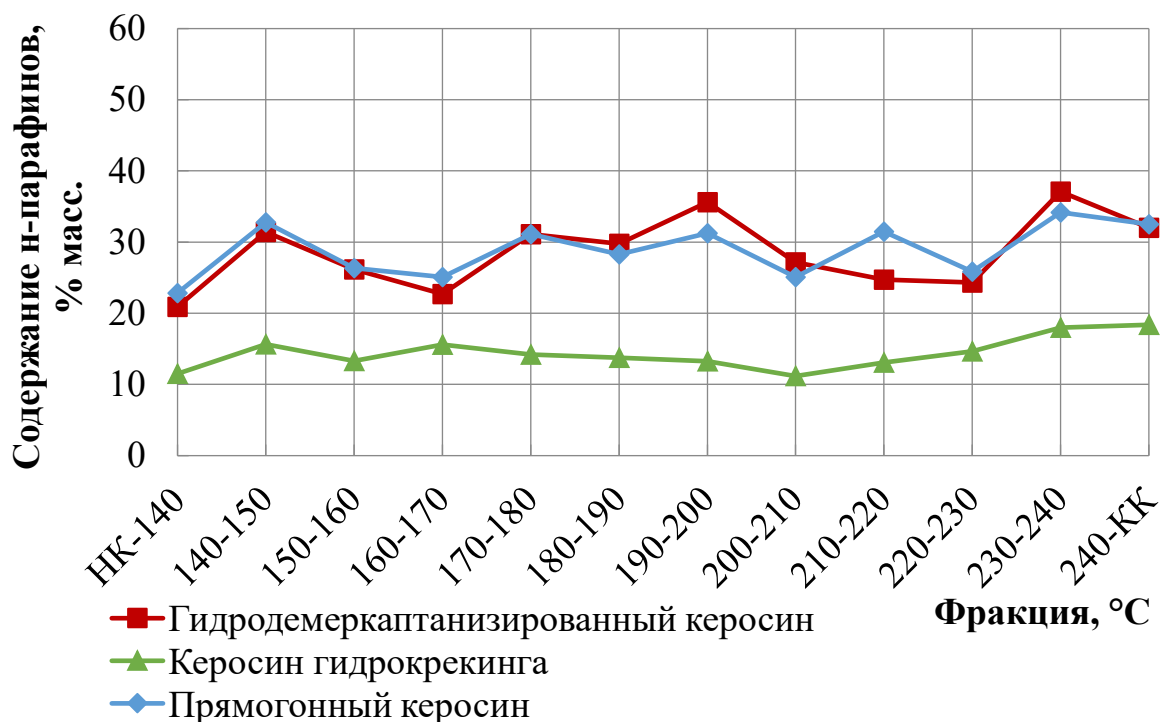


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания н-алканов в узких фракциях керосинов от фракционного состава

Как видно из рисунка 3.3, ТНК растет с утяжелением фракционного состава, что связано с увеличением длины углеводородной цепи. Установлено, что в узких фракциях керосина ГК н-алканов в 1,5-2 раза меньше, чем в керосинах ПГ и ГДМ (рисунок 3.2).

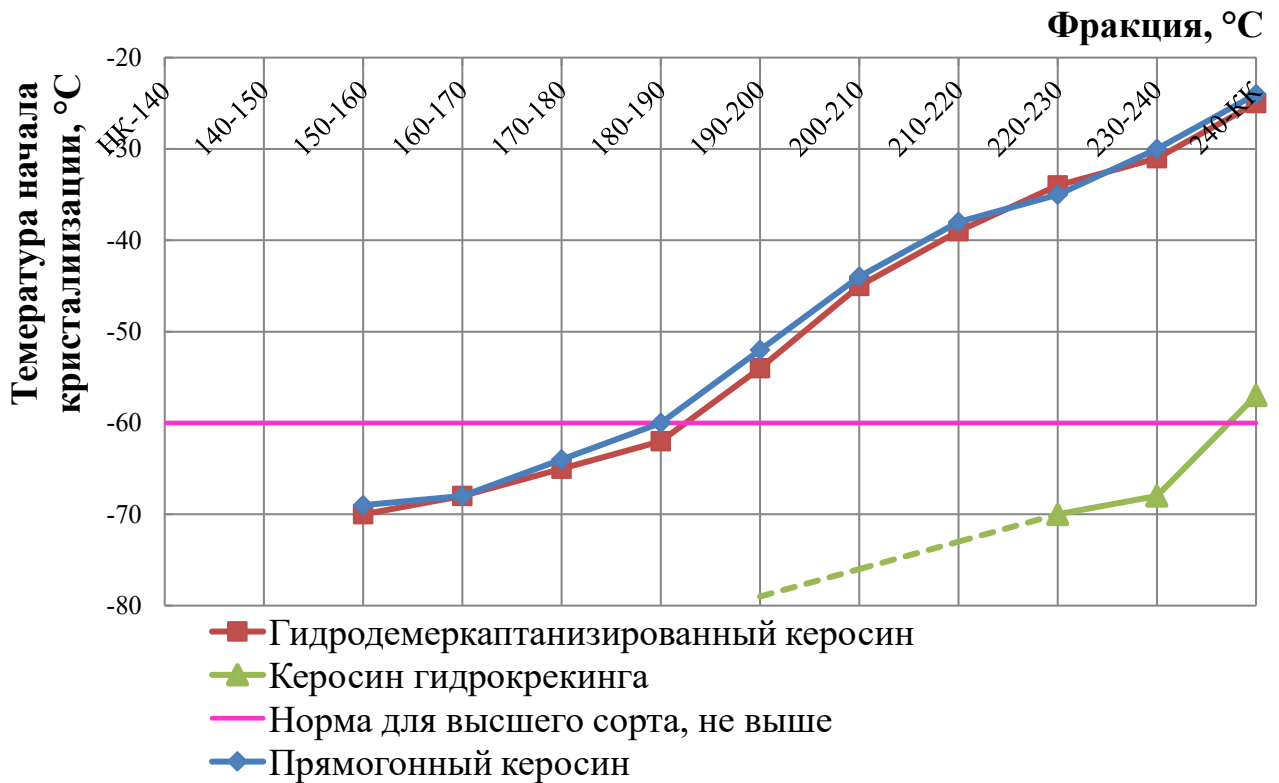


Рисунок 3.3 – Зависимость температуры начала кристаллизации узких фракций керосинов от фракционного состава

Несмотря на то, что температура конца кипения реактивного топлива ТС-1, предусмотренная действующим ГОСТ, составляет 250 °C, для прямогонной керосиновой фракции и керосиновой фракции ГДМ, включение фракции 190-250 °C в состав реактивного топлива, ограничивается температурой начала кристаллизации минус 60 °C, что исключает возможность увеличения выпуска ТС-1 за счет утяжеления фракционного состава до 250 °C.

На рисунке 3.4 показано, как меняется концентрация ароматических углеводородов в керосинах различного происхождения в зависимости от их фракционного состава. Для всех образцов прослеживается рост содержания ароматических углеводородов с утяжелением фракционного состава.

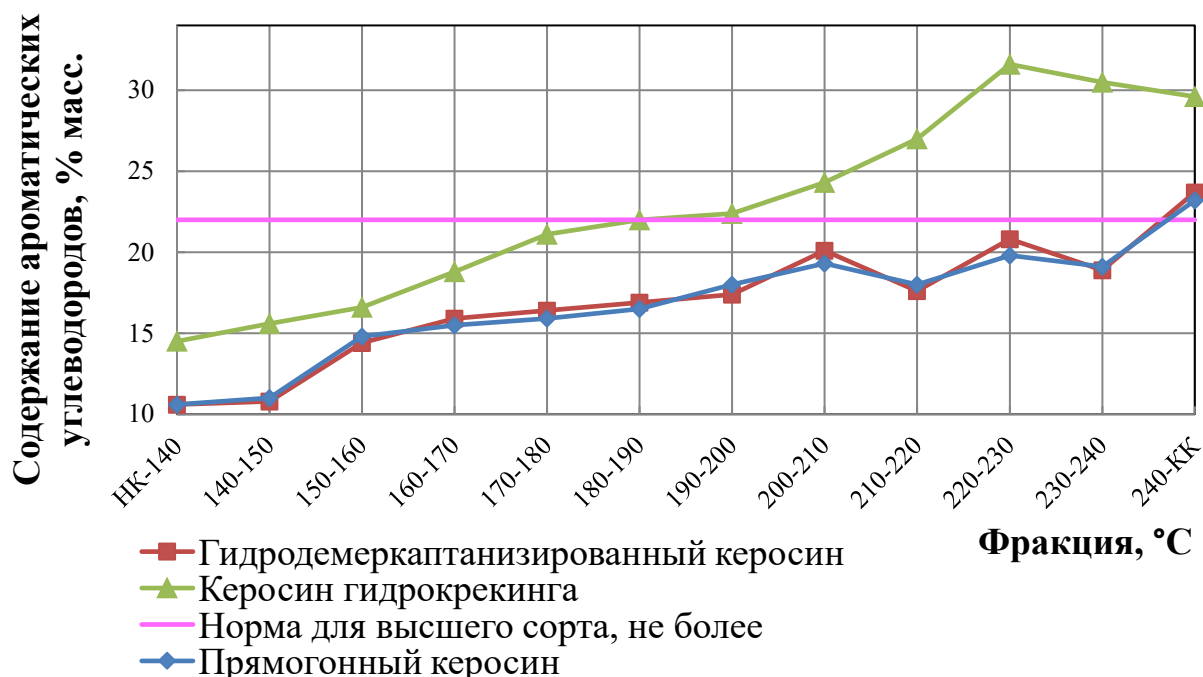


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания ароматических углеводородов в узких фракциях керосинов от фракционного состава

Значение рассматриваемого параметра для гидродемеркаптанализированного и прямогонного керосина почти совпадает. Это объясняется спецификой процесса ГДМ, который протекает при относительно низком давлении (до 10 ати) и температуре реакций (до 250 °C). В таких условиях ароматические соединения не участвуют в реакциях, что объясняет их сохранение в гидродемеркаптанализированном керосине.

Для керосина гидрокрекинга характерна другая картина. Сначала наблюдается значительный рост содержания аренов. Максимум приходится на фракцию 220-230 °C, затем происходит плавное снижение.

Из описания процесса ГК, представленного в литературном обзоре следует, что гидрокрекинг сопровождается насыщением непредельных углеводородов и ароматических соединений. Однако здесь наблюдается противоположная ситуация. Содержание аренов в продукте гидрокрекинга выше, чем в продукте ПГ и ГДМ. Это можно объяснить тем, что сырьем для процесса служит вакуумный газойль (ВГ) [72], который содержит значительно больше ароматических соединений, чем керосин ПГ. В ВГ более 40% масс., ароматических соединений

против 20% масс., содержащихся в керосине ПГ. При этом большая часть ароматических соединений в ВГ представлена полициклическими структурами (двумя, тремя и более кольцами). Эти соединения особенно подвержены процессу насыщения ароматических колец с их последующим раскрытием. В результате длинные полициклические ароматические углеводороды превращаются в ди- и моноароматические арены и переходят в более легкие фракции гидрогенизата гидрокрекинга из тяжелых. Также в процессе гидрокрекинга протекают реакции деалкилирования аренов, что так же смещает их содержание в более легкие фракции.

С ростом температуры выкипания фракций растет показатель плотности, что связано с увеличением молекулярной массы [14]. Из рисунка 3.5 видно, что плотность образца керосина ГК выше, чем у гидродемеркаптанализированного и прямогонного образца. Основной причиной такого отличия является повышенное содержание ароматики в керосине ГК, так как плотность ароматических соединений всегда выше, чем у других групп углеводородов.

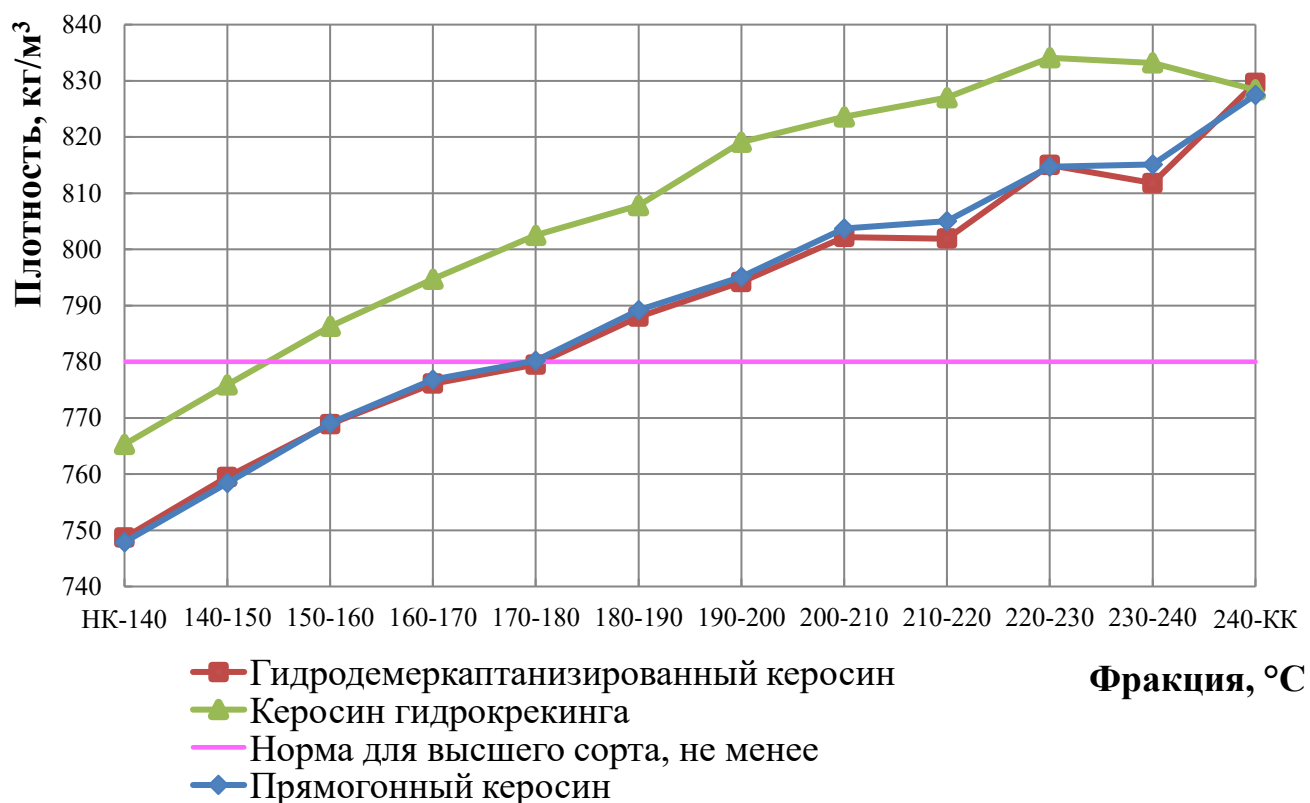


Рисунок 3.5 – Зависимость плотности узких фракций керосинов от фракционного состава

В керосинах ПГ и ГДМ норме по показателю плотности для ТС-1 высшего сорта по ГОСТ 10227-86 соответствуют фракции, выкипающие выше 180 °С. Более легкие фракции, имеют плотность ниже 780 кг/м³. Но стоит отметить, что оба образца практически идентичны по этому показателю. Это может говорить о том, что мягкие условия процесса гидродемеркаптанизации снижают лишь содержание меркаптанов и практически не меняют прочий углеводородный состав.

Значение низшей теплоты сгорания определяется содержанием парафиновых и ароматических углеводородов в составе. Чем меньше в топливе парафинов и больше аренов, тем ниже его теплота сгорания. На рисунке 3.6 видно, что прямогонный керосин и гидродемеркаптанизованный образец по характеру кривых идентичны.

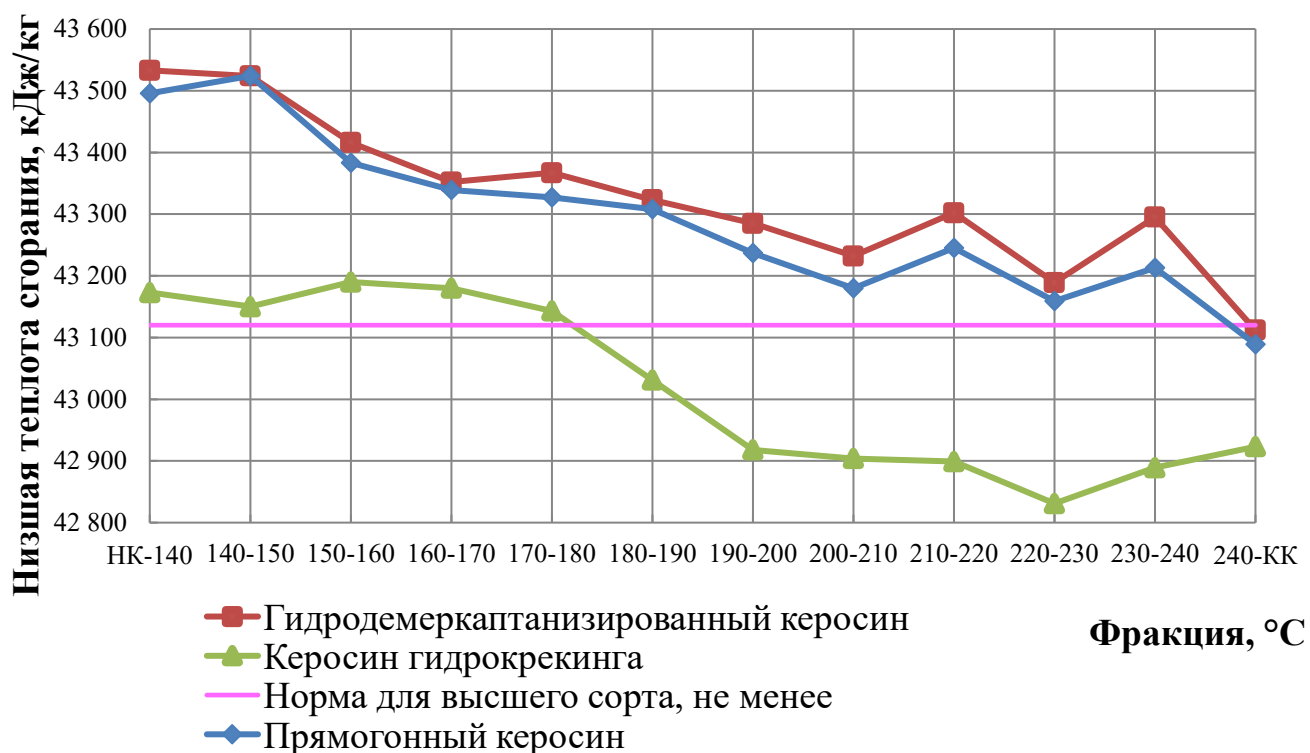


Рисунок 3.6 – Зависимость низшей теплоты сгорания узких фракций керосинов от фракционного состава

Для керосина ГК этот показатель всегда ниже, поскольку данный образец имеет в своем составе значительно большее содержание ароматических соединений, нежели другие образцы. Из исследуемых фракций керосина

гидрокрекинга лишь фракции, выкипающие до фракции 170-180 °С соответствуют норме ГОСТ.

Свойство продукта гореть ровным пламенем без образования нагара называется высотой некоптящего пламени. На рисунке 3.7 показана зависимость высоты некоптящего пламени узких фракций керосинов от фракционного состава. Как и другие показатели, описанные выше, эта величина обуславливается содержанием аренов в топливе. Принято считать, чем выше содержание аренов, тем ниже высота некоптящего пламени.

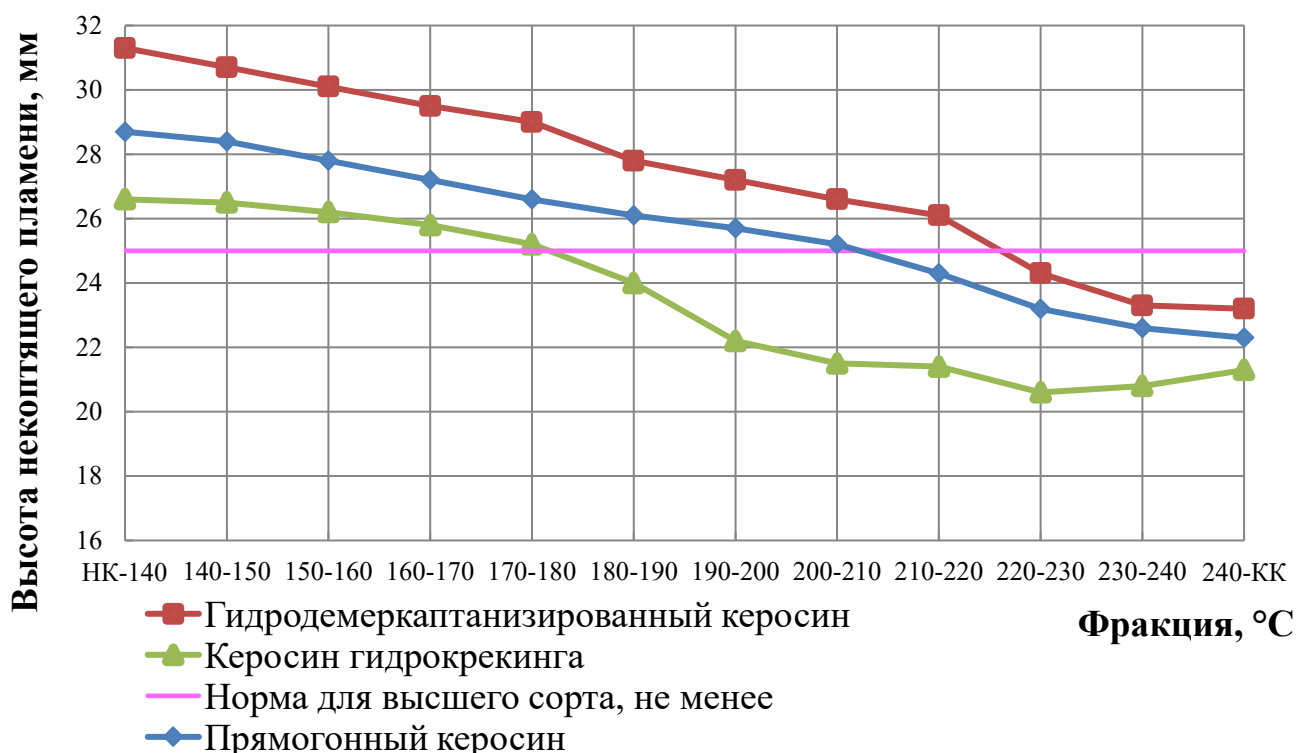


Рисунок 3.7 – Зависимость высоты некоптящего пламени узких фракций керосинов от фракционного состава

Однако, проведенный ряд исследований показал, что это не единственный фактор, влияющий высоту некоптящего пламени. В узких фракциях керосина ГДМ отмечается существенное увеличение этого показателя. Сам процесс практически не влияет на содержание ароматики в топливе и в узких фракциях, однако существенно снижает содержание меркаптанов. Следовательно, выявлено повышенное содержание в прямогонном образце меркаптановой серы значительно сказывается на данном показателе.

Низшая теплота сгорания, как и высота некоптящего пламени снижаются с уменьшением доли водорода в молекулах и увеличением длины углеводородной цепи. При этом значение данного показателя для гидродемеркаптанализированного керосина, керосина ПГ всегда выше, чем у керосина ГК.

Данные по содержанию меркаптановой серы в керосинах различного происхождения представлены на рисунке 3.8. Меркаптаны – это самый активный и нестойкий класс сернистых соединений. Их присутствие в реактивных топливах допускается в пределах не выше 30 ppm.

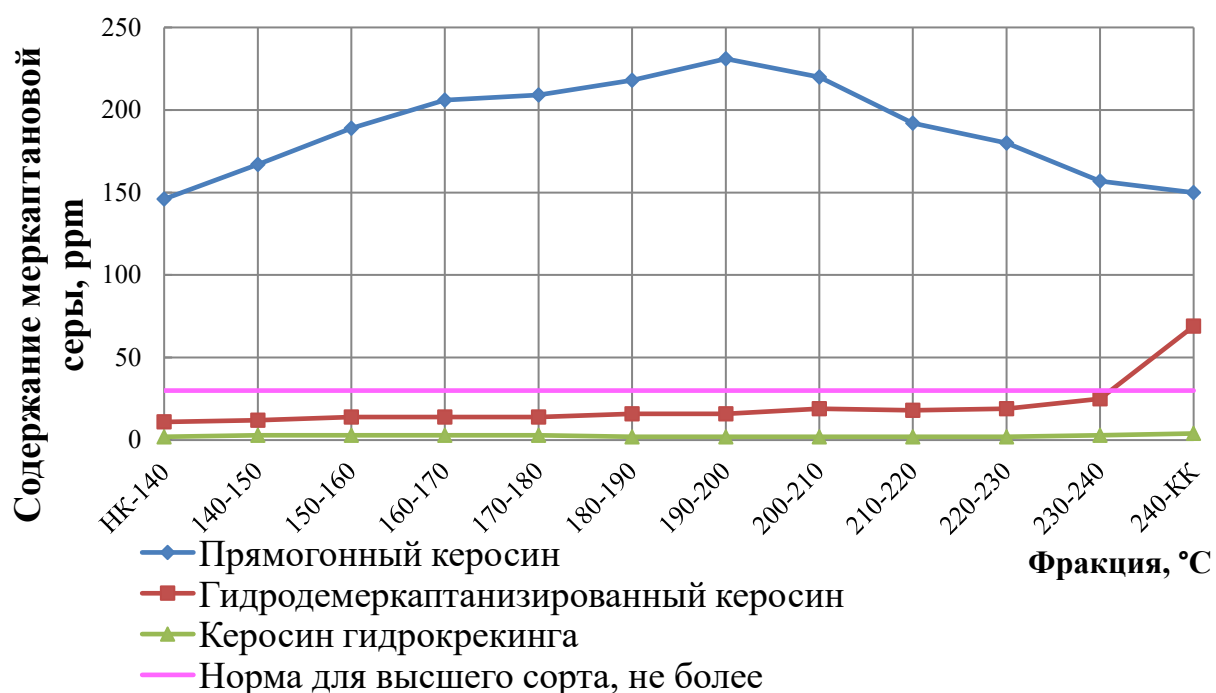


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания меркаптановой серы узких фракций керосинов от фракционного состава

Меркаптаны склонны к образованию нагаров, отложению в двигателях и являются коррозионно активными соединениями. Результатом превышенного содержания меркаптанов в топливе является образование в топливных баках аппаратов меркаптидов.

Для прямогонного керосина значение содержания меркаптанов в составе всегда выше, чем у остальных керосинов. Пик приходится на фракцию 190-200 °C, что соответствует литературным данным по характеру распределения таких

сернистых соединений [73]. В бензине их содержание как правило выше, чем в керосине. Значение меркаптановой серы в гидродемеркаптанизированном керосине выше, чем в керосине ГК, поскольку в ходе процесса гидрокрекинга при давлении водорода свыше 100 ати протекают реакции почти полного гидрогенолиза всех гетероатомных групп, а присутствие некоторого количества меркаптанов в более тяжелых фракциях керосина гидрокрекинга говорит о реакциях рекомбинации сероводорода с олефинами после слоя катализатора. Содержание меркаптановой серы для прямогонных керосиновых фракций в 6 раз выше нормы, что делает необходимым процесс очистки от меркаптановой серы.

На рисунке 3.9 представлена зависимость содержания общей серы в узких фракциях керосинов от фракционного состава. Показатель содержания общей серы для топлива ТС-1 не должен превышать 0,2 % масс. Для Западного топлива этот показатель куда мягче – не более 0,3 % масс.

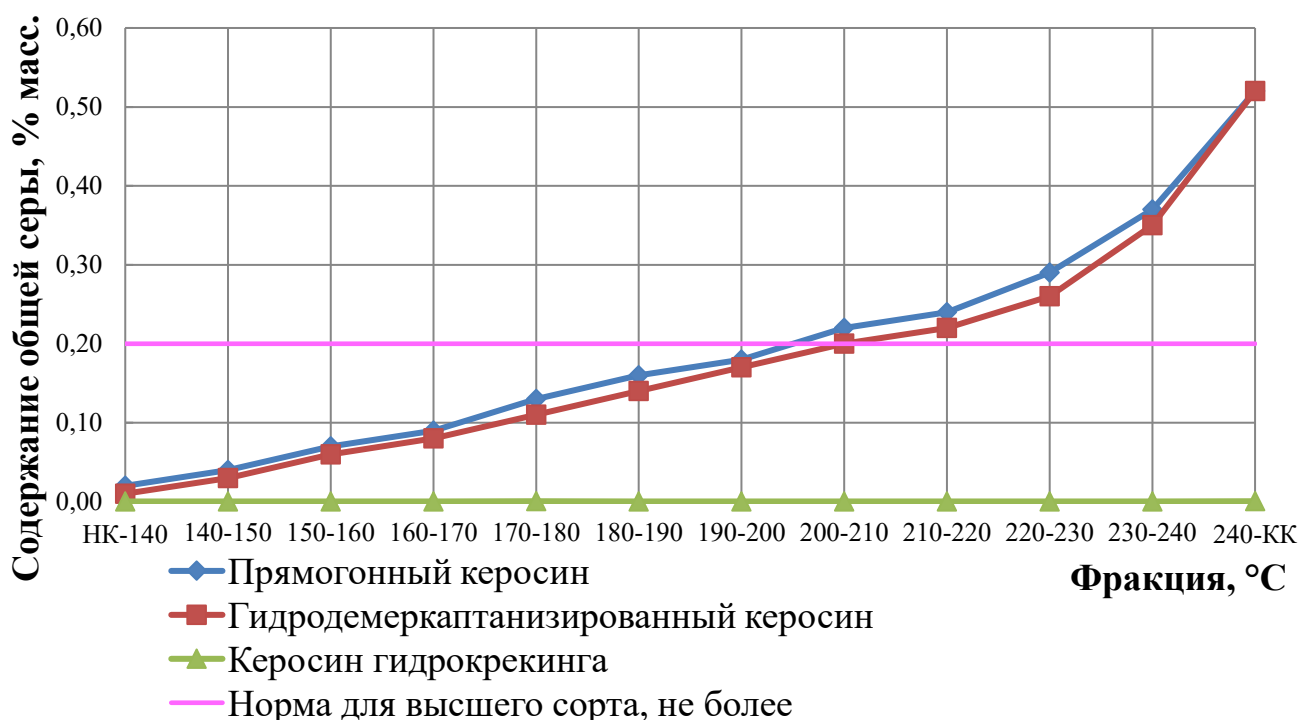


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания общей серы в узких фракциях керосинов от фракционного состава

Из рисунка 3.9 видно, что массовая доля общей серы для прямогонного и гидродемеркаптанизированного компонента всегда выше, чем у образца керосина

ГК. Для самых тяжелых фракций этот показатель увеличивается и достигает 0,52 % масс. Керосин ГДМ отличается содержанием общей серы от прямогонного образца незначительно, поскольку в ходе процесса гидрогенолиза подвергаются только нестойкие сернистые соединения – меркаптаны, а другие сернистые остаются в топливе, сохраняя смазывающую способность. Повышенное содержание серы в товарном продукте может быть скомпенсировано вовлечением керосина гидрокрекинга, у которого данный показатель минимален – менее 0,001 % масс.

Кинематическая вязкость исследуемых керосинов при 20 °С представлена на рисунке 3.10. Каждый образец показал схожие и, в целом, даже идентичные показатели по этому параметру. Вязкость обеспечивает прокачиваемость топлива в узлах аппаратуры двигателя. Кроме этого, от вязкости зависят противоизносные свойства – характеристика, являющаяся одной из самых важных для реактивных топлив. Плохие противоизносные свойства топлива вызывают необходимость применять различные противоизносные присадки, что существенно сказывается на себестоимости продукта. Химический состав топлива напрямую влияет на показатель кинематической вязкости и определяется количеством ассоциатов в составе топлива.

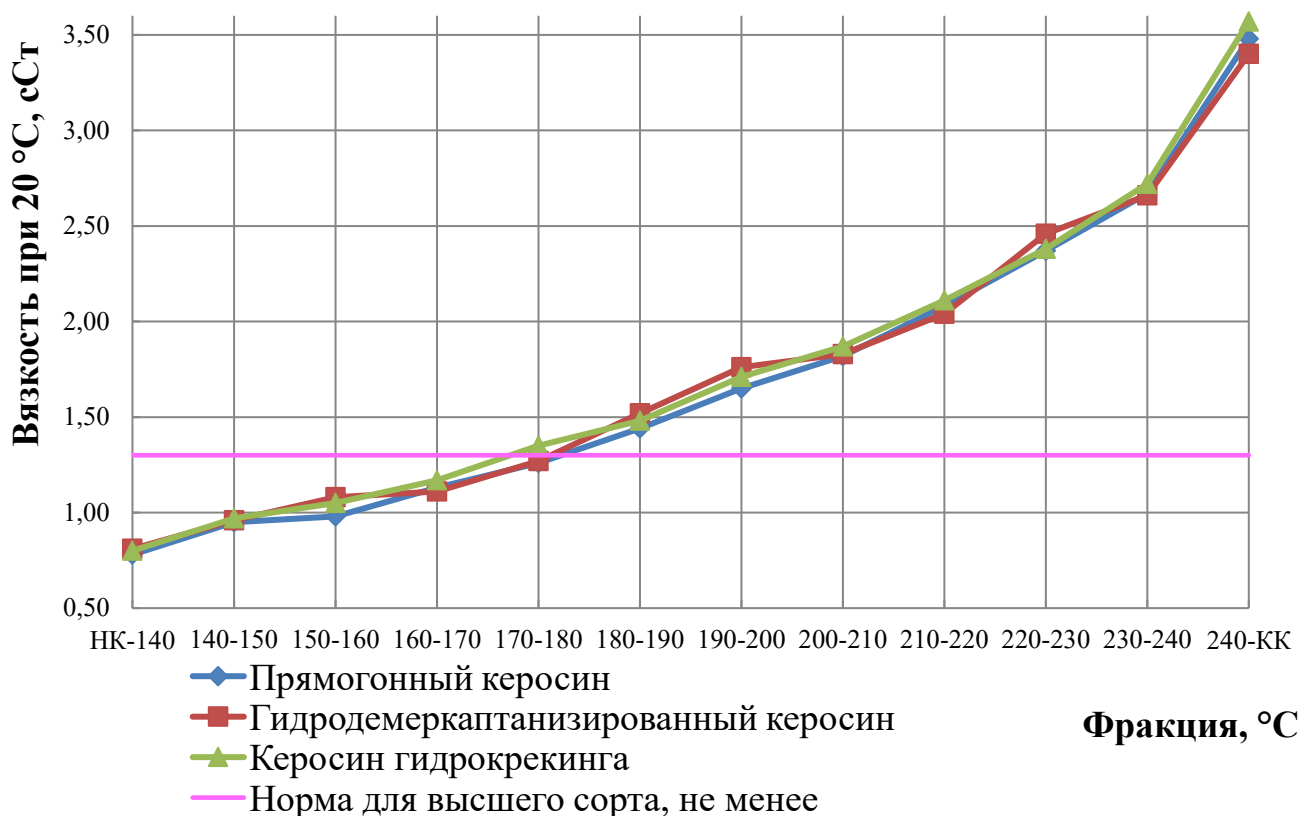


Рисунок 3.10 – Зависимость вязкости узких фракций керосинов от фракционного состава

Так как вязкость у всех соответствующих узких фракций керосинов одинакова, то можно предположить, что для керосина гидрокрекинга межмолекулярные связи образуются в основном за счет ароматических колец, а для прямогонного керосина за счет длинноцепочечных алканов. Поэтому размер образующихся ассоциатов разный. У керосина ПГ за счет длины углеводородных цепей н-алканов он больше, чем ассоциат формирующийся в основном из ароматических колец аренов, что влияет на температуру начала кристаллизации и для прямогонных керосинов она намного выше, чем для керосина ГК.

У всех образцов керосина легкие фракции, выкипающие до 180 °С, не соответствуют минимальным требованиям по данному показателю. Как вывод, изменения группового состава узких фракций керосинов различного происхождения не оказывают существенного изменения на показатель вязкости.

На рисунке 3.11 представлены данные по показателю йодного числа в образцах керосинов. Йодное число – характеристика содержания в топливе непредельных углеводородов (олефинов).

Йодное число для фракций керосина ГДМ ниже, чем у прямогонного. Для керосина ГК наблюдаются средние значения. С утяжелением фракционного состава показатель йодного числа растет у всех образцов, при этом не превышает норму.

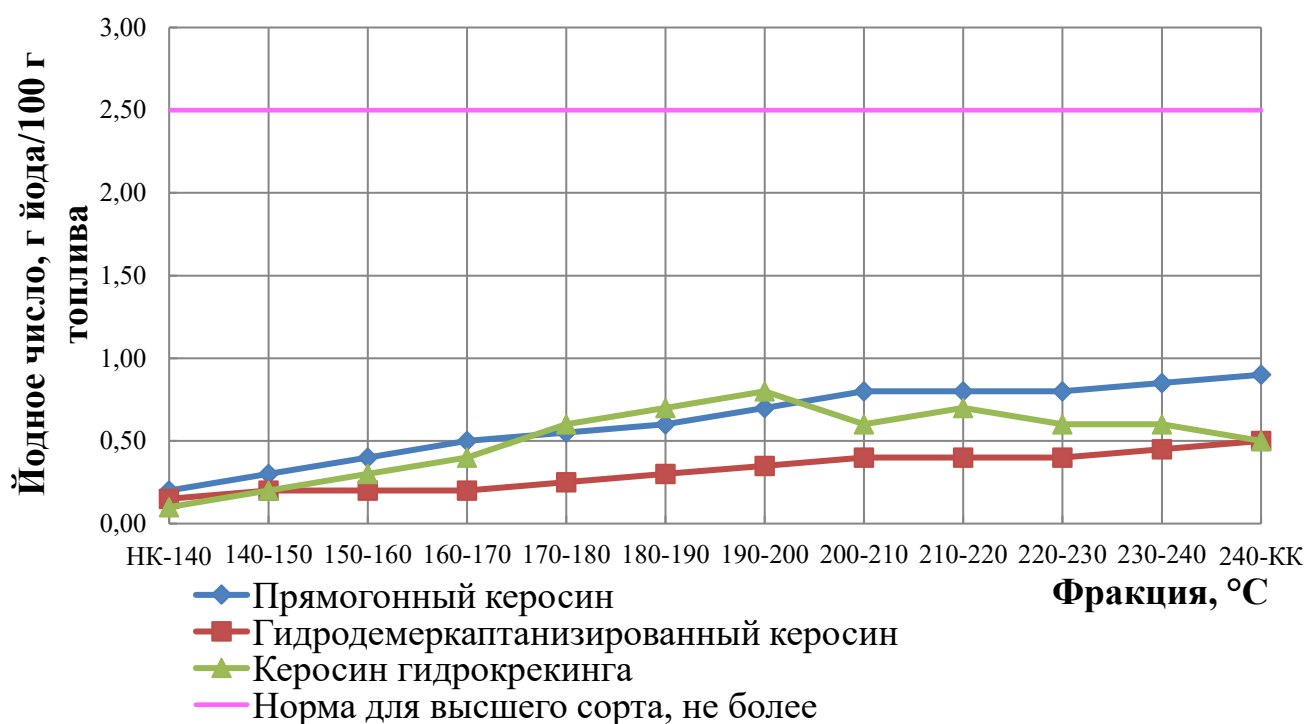


Рисунок 3.11 – Зависимость йодного числа узких фракций керосинов от фракционного состава

На рисунке 3.12 видно, что ТОС узких фракций гидродемеркаптанализированного керосина плавно растет при утяжелении фракционного состава, а у керосина гидрокрекинга – практически линейна. Однако, ТОС, несмотря на все факторы, у керосина гидрокрекинга намного лучше, чем у других образцов и возможно решающее значение здесь имеет содержание общей серы, которое у керосина гидрокрекинга минимально.

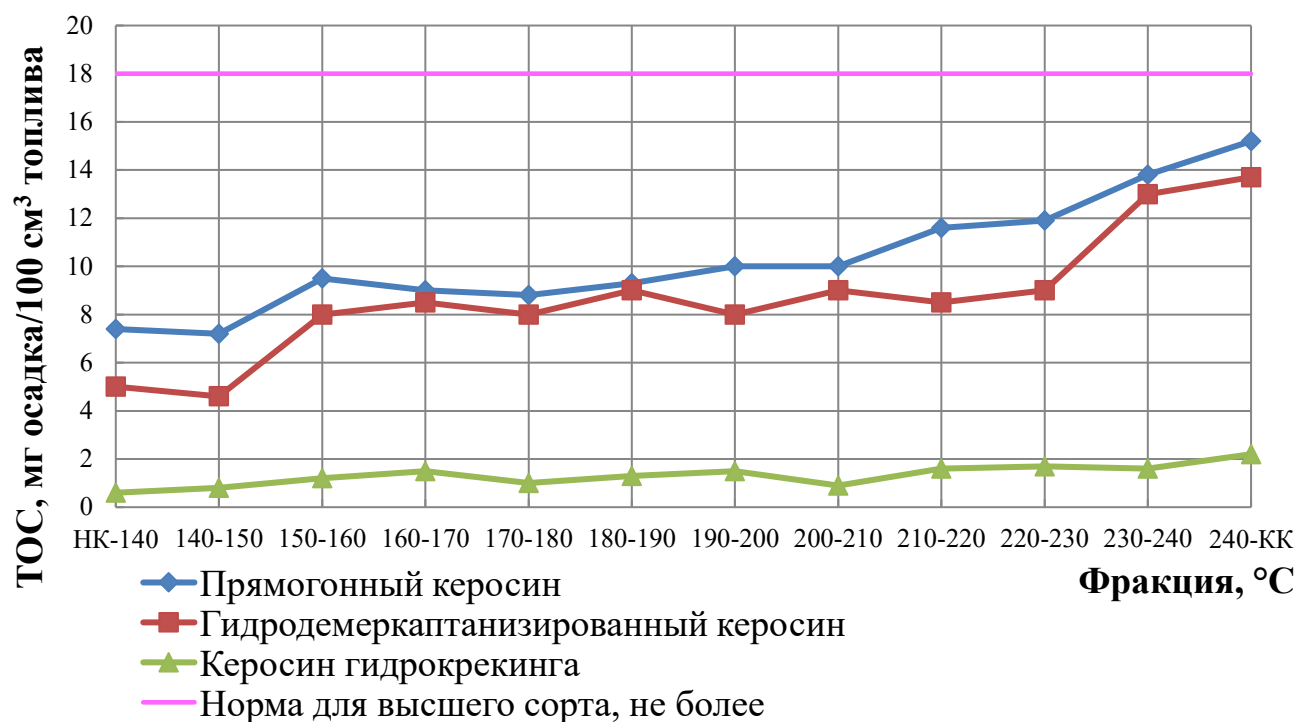


Рисунок 3.12 – Зависимость ТОС в статических условиях при 150 °C узких фракций керосинов от фракционного состава

Склонность реактивного топлива к образованию отложений – продуктов различного характера, образующихся в результате процессов полимеризации, окисления и химической конденсации в условиях повышенных температур, называют термоокислительной стабильностью [74]. Способность топлива противостоять окислительным процессам при транспортировании и хранении – химическая стабильность. Устойчивость к окислению повышается в ряду: олефины, нафтены, парафины, ароматические углеводороды [75]. Нормальные парафины менее подвержены окислению, чем изопарафины [76].

Кроме того, известно, что при глубокой гидроочистке, как, например, в случае гидрокрекинга, происходит удаление естественных антиоксидантов (природных антиокислителей).

Основным процессом на нефтеперерабатывающих заводах, позволяющем обеспечивать высокие требования к составу топлив, в том числе и к авиационному керосину, является гидрокрекинг [77-78]. В настоящее время разрабатываются и совершенствуются параметры процесса гидрокрекинга в зависимости от выбора

сырья и желаемого состава конечных продуктов [31], поэтому необходимость оценки влияния керосина ГК на свойства смесового топлива выглядит актуально.

Конечная цель данного исследования – изучение состава и свойств узких фракций нефти, керосиновых фракций процессов первичной и вторичной переработки нефти для разработки новых подходов к увеличению выпуска реактивного топлива. В условиях фиксированной производительности установок АТ и гидрокрекинга по сырью увеличение выпуска реактивного топлива возможно лишь при увеличении отбора компонентов топлива – прямогонного керосина и керосина ГК за счет расширения их фракционного состава, а также полного вовлечения в рецептуру керосина ГК. Безусловно, расширение фракционного состава керосинов приведет к изменению их свойств, которые необходимо учитывать.

На основании приведенной выше информации следует описать основные закономерности. По показателям низшей теплоты сгорания и высоты не коптящего пламени, керосины ПГ и ГДМ, как компоненты реактивного топлива, более предпочтительны. Свойства узких керосиновых фракций ПГ и ГДМ схожи, за исключением содержания меркаптановой серы. Содержание меркаптановой серы для прямогонных керосиновых фракций в 6 раз выше нормы, что делает необходимым процесс очистки от меркаптановой серы, поэтому в работе был решен вопрос очистки от меркаптанов с получением гидродемеркаптанизированного керосина. По показателю ТНК и плотности компонент керосина ГК предпочтительнее.

Следующий шаг в работе состоял в компаундировании узких фракций керосина ГДМ с целью определения максимально возможного выхода реактивного топлива ТС-1 из трубопроводной нефти.

Результаты исследования, представленные выше, впоследствии использовались для расчета характеристик товарного топлива ТС-1 в математической модели установки АТ. Это позволило определить возможность увеличения выхода прямогонного керосина.

3.2 Увеличение выхода реактивного топлива из дистиллятных фракций прямогонного керосина

Результаты исследования [70, 79] были положены в основу определения максимально возможного количества керосина, которое можно получить из нефтей, перерабатываемых на НПЗ центра европейской части России. Выявленные закономерности позволили определить фракции, вовлечение которых обеспечит максимальный отбор прямогонного керосина. Однако, исходя из данных о содержании меркаптановой серы в узких фракциях прямогонного керосина образец превышает требования «не более 30 ppm» по ГОСТ 10227-86 для реактивного топлива марки ТС-1 в шесть раз, поэтому его вовлечение далее не рассматривается.

На основании анализа свойств узких фракций компаундированием были получены восемь образцов потенциального керосина. В таблице 3.8 представлены варианты компаундированных искусственных смесей керосина ТС-1, приготовленных по результатам расчетов исходя из содержания узких 10-ти градусных фракций в сырой нефти. Были взяты фракции от 110 °С до 260 °С, которые являются, по нашим исследованиям, наиболее подходящими для состава керосина.

Таблица 3.8 – Фракционный состав и свойства модельных смесей реактивного топлива марки ТС-1 из узких фракций керосина ГДМ

Узкая керосиновая фракция ГДМ	Состав, % масс на нефть									ГОСТ 10227-86 на ТС-1 (высший сорт)
	Сырая нефть	ГДМ 1	ГДМ 2	ГДМ 3	ГДМ 4	ГДМ 5	ГДМ 6	ГДМ 7	ГДМ 8	
110-120°С	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120-130°С	1,42	-	-	0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	1,05	-
130-140°С	1,49	1,44	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	-
140-150°С	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	-
150-160°С	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	-
160-170°С	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	-
170-180°С	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	-
180-190°С	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	-

Продолжение таблицы 3.8

190-200°C	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	-
200-210°C	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	-
210-220°C	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	-
220-230°C	1,69	-	0,62	0,75	1,01	1,58	1,69	1,69	1,69	-
230-240°C	1,69	-	-	-	-	-	0,45	1,42	1,69	-
240-250°C	1,68	-	-	-	-	-	-	-	1,68	-
250-260°C	1,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Выход, % масс.	-	14,3	15,0	15,3	15,9	16,6	17,2	18,3	20,5	-
Плотность при 20 °С, кг/м³	-	782	785	782	783	784	786	785	785	Не менее 780
Температура вспышки в 3Т, °С	-	29	28	28	28	28	29	28	29	Не ниже 28
ТНК, °С	-	-63	-62	-61	-60	-60	-56	-58	-57	Не выше -60
Кинематическая вязкость, мм²/с при 20°С	-	1,35	1,40	1,42	1,39	1,57	1,58	1,57	1,58	Не менее 1,30

Базовый образец ГДМ 1 получен смешением узких фракций в той пропорции, в которой они присутствуют в исходной нефти и это фракции 130-220 °С. Добавлением к образцу ГДМ 1 фракций 130-140 °С (с 1,44 до 1,49 %) и тяжелых фракций 220-230 °С (с 0 до 0,69 %) был получен образец ГДМ 2 с отбором 15 %. Добавлением к образцу ГДМ 2 фракций 120-130 °С (с 0 до 0,2 %) и фракций 220-230 °С (с 0,62 до 0,75%) получили образец ГДМ 3, у которого отбор составил 15,3 % масс. К образцу ГДМ 3 добавили легкие фракции 120-130 °С (с 0,2 до 0,5 %) и тяжелые 220-230 °С (с 0,75 до 1,01 %), тем самым был получен образец ГДМ 4 с отбором 15,9 % масс. Добавление к керосину ГДМ 4 фракции 120-130 °С (с 0,5 до 0,6 %) и фракции 220-230 °С (с 1,01 до 1,58 %) позволило получить образец ГДМ 5 с отбором 16,6 % масс. К керосину ГДМ 5 дополнительно были вовлечены фракции 120-130 °С (0,6 до 0,7 %) и фракции 220-230 °С (с 1,58 до 1,69 %) и 230-240 °С (с 0 до 0,45%), что позволило получить образец ГДМ 6 с отбором 17,2 %. Далее, к керосину ГДМ 6 добавили легкие фракции 120-130 °С (с 0,7 до 0,8 %) и тяжелые 230-240 °С (с 0,45 до 1,42 %). Получили образец ГДМ 7 с отбором 18,3 %. К ГДМ 7 добавляли фракции 120-130 °С (с 0,8 до 1,05 %), тяжелые 230-240 °С (с 1,42 до 1,69 %) и 240-250 °С (с 0 до 1,68 %) с получением образца ГДМ 8 с отбором 20,5 % масс.

К базовому образцу ГДМ 1 постепенно добавляли более тяжелые фракции, выкипающие после 220 °С ориентируясь на изменение температуры начала кристаллизации. Общее утяжеление топлива несколько улучшало температуру вспышки, что позволило добавлять более легкие фракции, что в свою очередь положительно влияло на температуру начала кристаллизации. Было установлено, что легких фракций удалось вовлечь гораздо меньше, поскольку их влияние на ухудшение температуры вспышки оказалось сильнее влияния тяжелых фракций на температуру начала кристаллизации.

Критическим показателем, ограничивающим вовлечение в модельные смеси реактивных топлив легкокипящих узких фракций, являлась температура вспышки. Критическим показателем, ограничивающим температуру конца кипения узких фракций, являлась ТНК, что связано с большим содержанием в высококипящих фракциях длинноцепочечных n-парафинов.

На рисунке 3.13 приведено сравнение образцов по одному из критических показателей – температуры начала кристаллизации. Данный показатель, среди всех образцов модельных смесей, логично коррелирует с уменьшением, либо с увеличением содержания более тяжелых фракций. Образцы № 6, 7, 8 не соответствуют норме для высшего сорта «не выше -60 °С». Данные по содержанию фракций в искусственных смесях приведены в графическом виде.

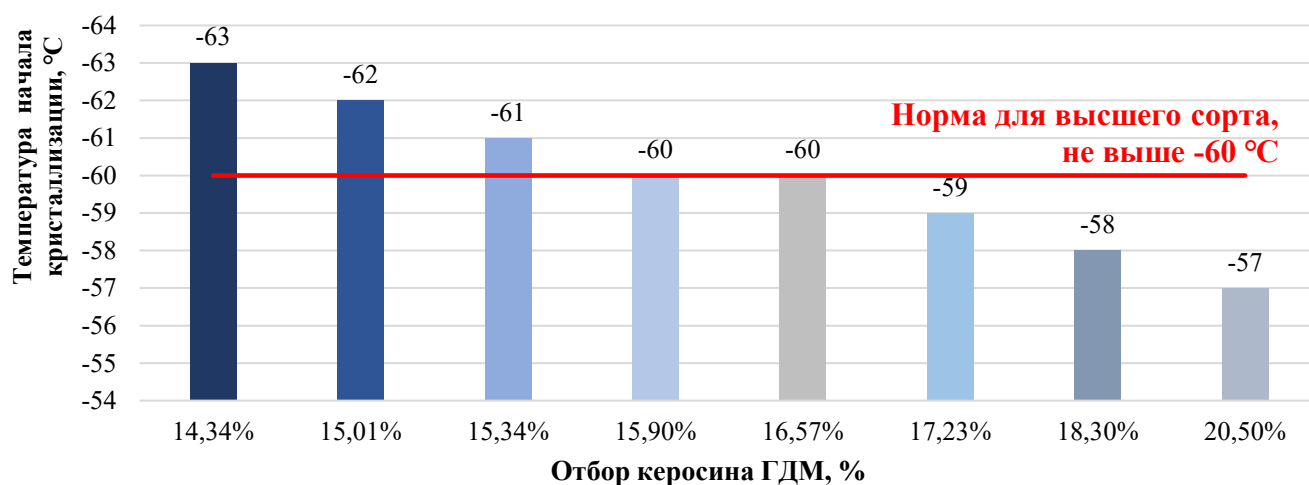


Рисунок 3.13 – Сравнение температуры начала кристаллизации образцов искусственных керосинов ГДМ

Графический вид компаундирования искусственных смесей вариантов ГДМ 1-4 приведен на рисунке 3.14, а образцов 5-8 на рисунке 3.15. Синий цвет – фракции, не вовлеченные в образец. Красный цвет – компаундированный образец полученных фракций из исходной нефти. Вся фигура – общее содержание фракций в нефти. Исходя из того сколько той или иной фракций было взято из фракции сырой нефти для приготовления искусственного образца изменяется красный и синий график.

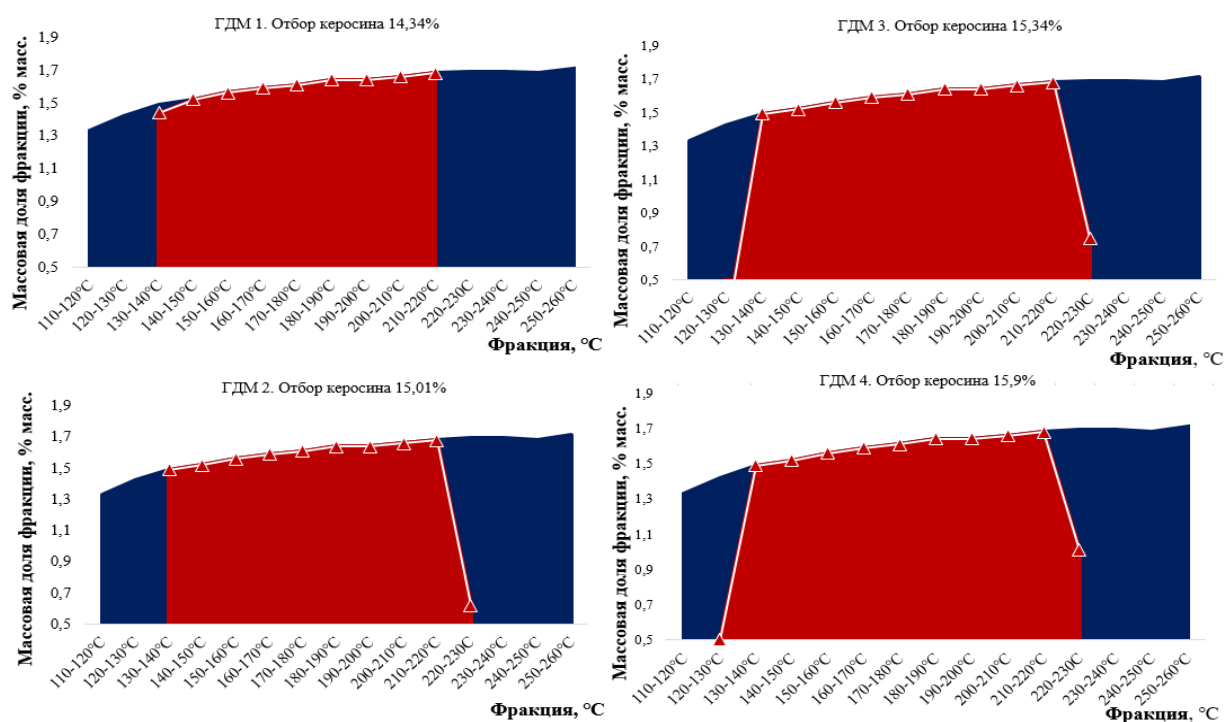


Рисунок 3.14 – Графический вид вариантов компаундирования искусственных смесей вариантов ГДМ 1-4

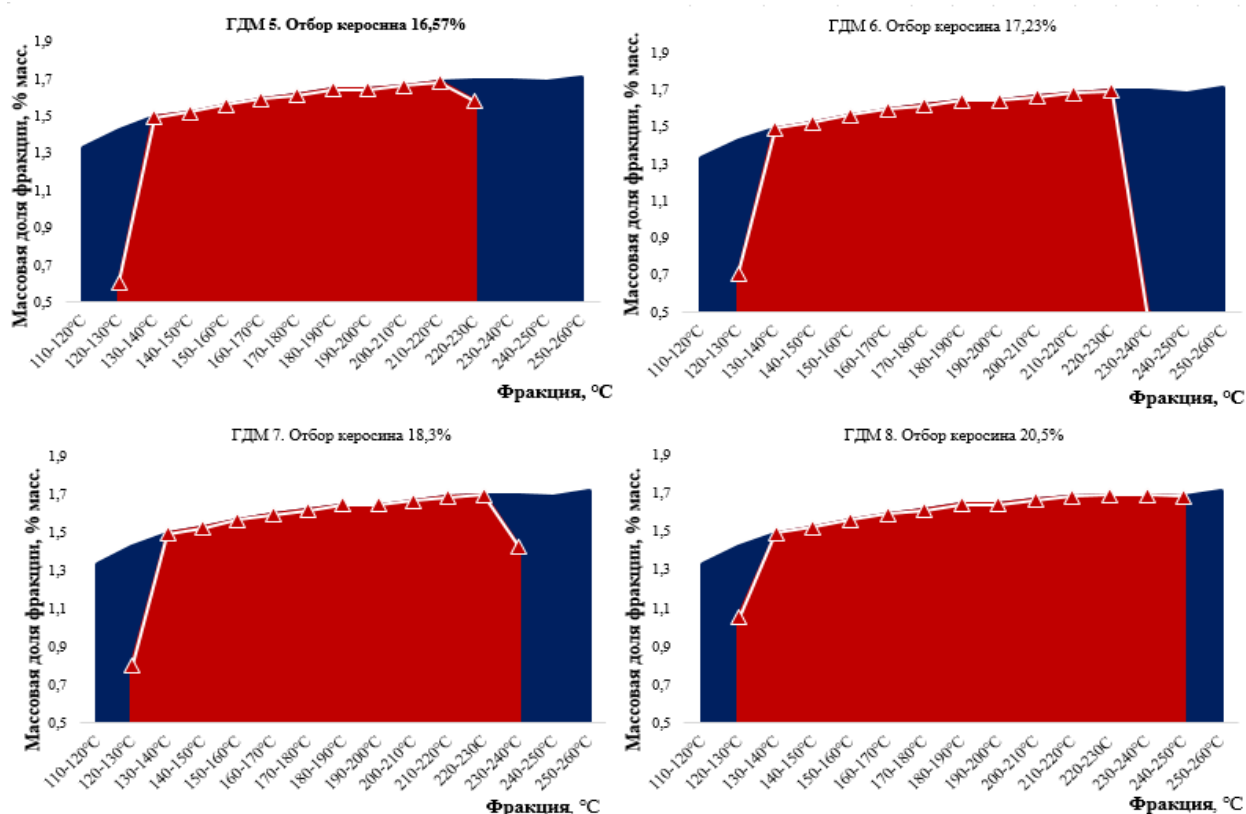


Рисунок 3.15 – Графические варианты компаундирования искусственных смесей вариантов ГДМ 5-8

Искусственный вариант прямогонного керосина ГДМ 5 показал полное соответствие ко всем основным требуемым показателям. При этом целью проведения данного исследования являлся подбор оптимальной смеси с максимальным выходом керосина. Поэтому образец ГДМ 5 оказался наиболее предпочтительным при выходе керосина 16,57 %. Соответственно, максимальный отбор прямогонного керосина из нефтей, характерных для НПЗ центральной европейской части России составляет порядка 16,57 %.

Таким образом исследовано влияние состава узких дистиллятных фракций керосинов, полученных в результате процессов АТ, ГДМ и ГК исследуемой нефти на эксплуатационные свойства реактивного топлива марки ТС-1.

В таблице 3.9 представлены свойства компаундированных в работе искусственных смесей керосинов.

Таблица 3.9 – Свойства искусственных компаундированных образцов керосинов

Показатели	ГОСТ 10227-86 ТС-1 (высший сорт)	ГДМ 1	ГДМ 2	ГДМ 3	ГДМ 4	ГДМ 5	ГДМ 6	ГДМ 7	ГДМ 8
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	780	782	783	785	782	784	786	785	785
Фракционный состав, °С НК	не выше 150	135	135	132	130	135	128	135	136
10 %	не выше 165	155	155	151	150	155	150	156	158
50 %	не выше 195	180	181	176	175	182	175	185	187
90%	не выше 230	214	216	214	213	216	215	220	221
98 %	не выше 250	229	231	229	229	232	232	235	237
Температура вспышки в 3Т, °С, не ниже	не ниже 28	29	28	28	28	28	29	28	29
ТНК, не выше, °С	не выше -60	-60	-60	-60	-60	-60	-56	-58	-57
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20°C, не менее	не менее 1,3	1,35	1,39	1,40	1,42	1,57	1,58	1,57	1,58
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	не менее 43120	43346	43217	43406	43483	43262	43384	43205	43198
Высота некоптящего пламени, мм	не менее 25	26,4	26,2	26,2	26,1	25,1	25,9	25,9	25,3
ТОС в статических условиях при 150 °С (концентрация осадка, мг/100 см ³ топлива)	не более 18	8	9	9	9	10	11	8,2	8,7
Содержание общей серы, % масс.	не более 0,2	0,14	0,16	0,13	0,12	0,16	0,19	0,17	0,18
Содержание меркаптановой серы, ppm	не более 30	16	18	14	14	20	23	23	23
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	не более 22	15,6	15,9	15,2	15,0	16,9	17,9	17,4	17,8
Выход керосина, % масс.	-	14,34	15,01	15,34	15,90	16,57	17,23	18,30	20,50

Сравнение этих данных говорит о некоторых недостатках действующего производства, где максимальный достигнутый отбор составляет 11,2 % масс. Основным фактором, влияющим на полноту отбора керосина от потенциала, может являться разделительная способность реального оборудования установок АТ [79].

Работа разделительного оборудования установок АТ не позволяет приблизить реальный отбор к потенциальному.

Вывод: в ходе исследования, удалось показать возможность увеличения выхода товарного реактивного топлива марки ТС-1, соответствующего всем требованиям ГОСТ, возможно с 11,17 (практически установленный отбор на лидере производства) % масс., до 16,57 % масс., за счет увеличения выхода прямогонного керосина с последующей гидродемеркаптанизацией.

ГЛАВА 4. СПОСОБЫ ДОСТИЖЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ОТБОРА ПРЯМОГОННОГО КЕРОСИНА НА ДЕЙСТВУЮЩЕМ ПРОИЗВОДСТВЕ

4.1 Анализ производства реактивного топлива на ведущих нефтеперерабатывающих предприятиях России

В главе описаны способы изменения технологической схемы установок первичной переработки нефти для достижения максимального отбора прямогонного керосина, выявленного в предыдущей главе – 16,57 % масс.

На рисунке 4.1 представлено сравнение объемов производства реактивного топлива в России 2018-2023 годов. Из практики видно, что производство реактивного топлива колеблется в пределах 10-12,5 млн. тонн в год. Для различных НПЗ, в зависимости от организационной структуры производства, выпуск реактивного топлива также изменяется.

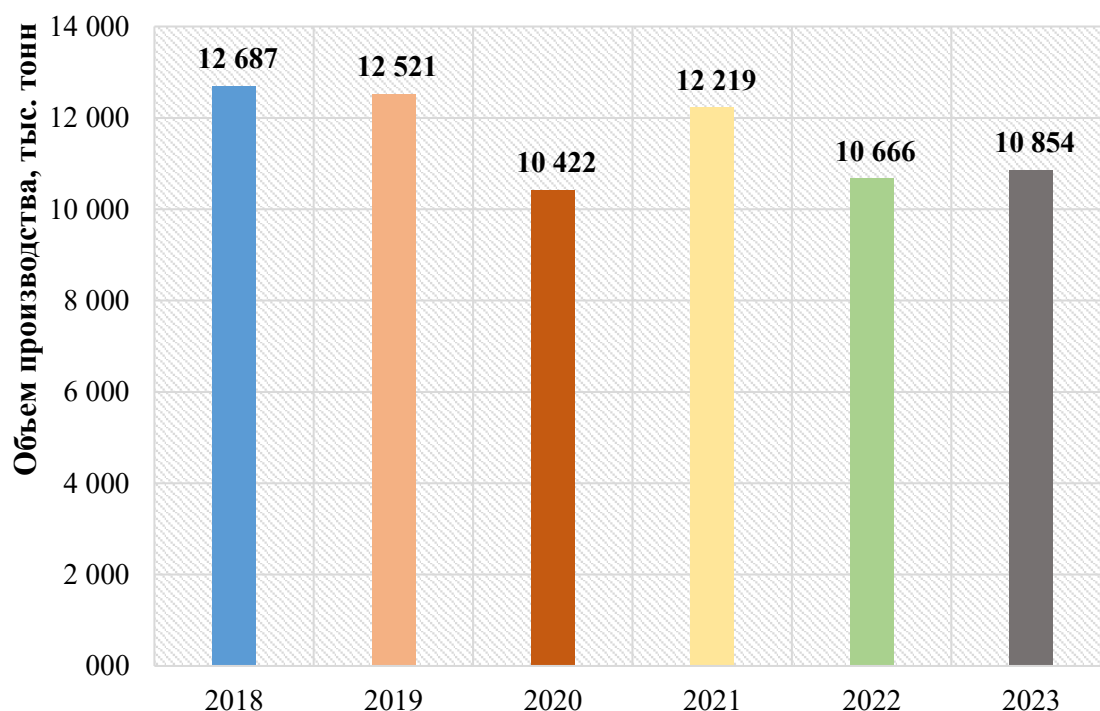


Рисунок 4.1 – Производство авиакеросина в России 2018-2023 годах

На рисунке 4.2 представлено производство реактивного топлива на ведущих НПЗ в 2018-2023 г. включительно.

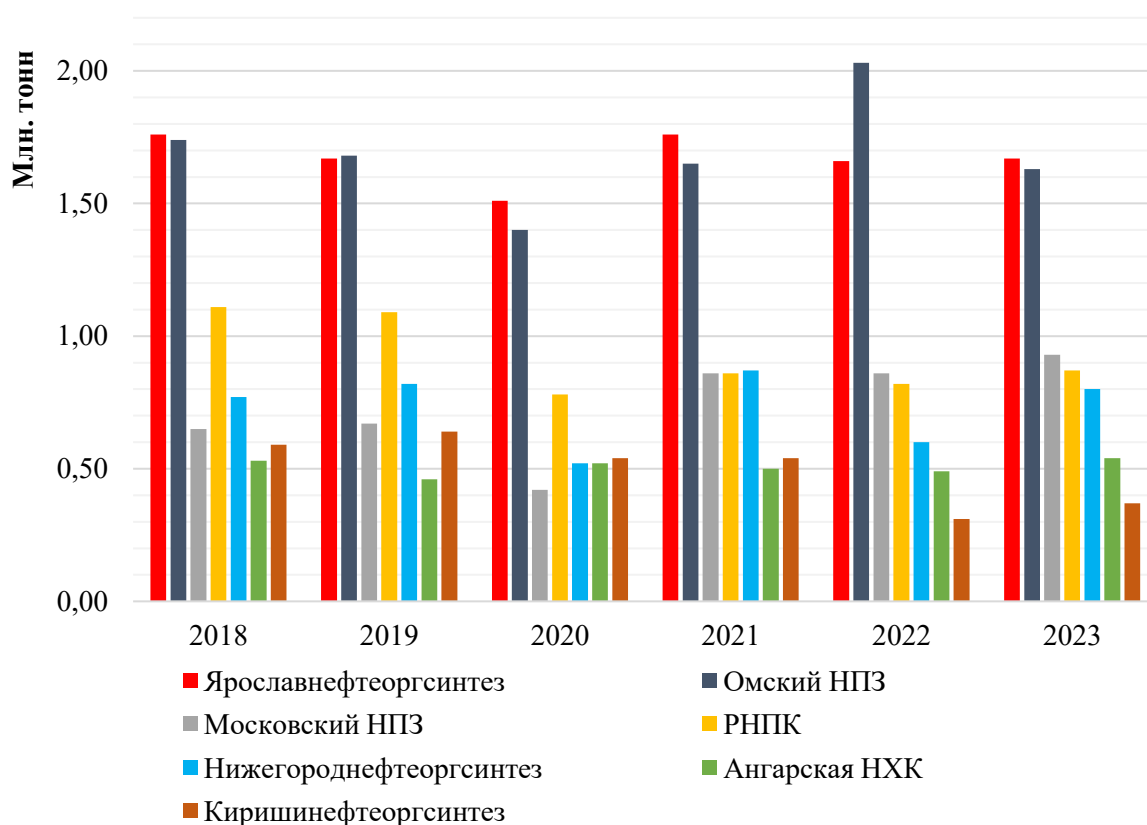


Рисунок 4.2 – Производство реактивного топлива
на ведущих НПЗ за 2018-2023 год

Согласно данным производства реактивного топлива в период 2018-2023 г., по предприятиям лидерами производства являются ПАО «Славнефть-ЯНОС» и ПАО «Газпромнефть-ОНПЗ». Остальные существенно отстают.

На рисунке 4.3 представлены данные по выходу авиатоплива среди ведущих организаций отрасли за 2023 год. Анализ графика может помочь предприятиям разработать стратегии для улучшения показателей выхода топлива. Это может включать в себя оптимизацию производственных процессов, внедрение новых технологий или изменение структуры производства. Выход реактивного топлива в пересчете на нефть существенно выше в ПАО «Славнефть-ЯНОС», чем на Омском НПЗ, при этом производительность Омского завода больше.

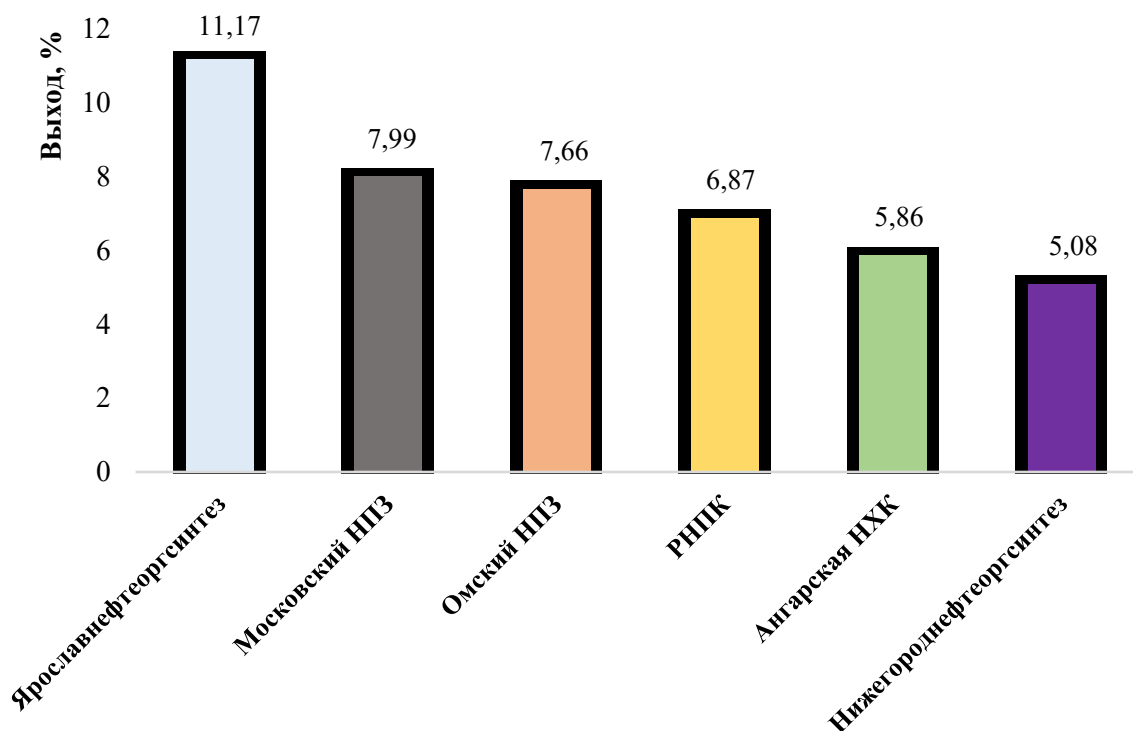


Рисунок 4.3 – Выход авиатоплива на нефть на крупнейших НПЗ России за 2023 год

Как видим, максимальный выход 11,17 % в 2023 г. достигнут в ПАО «Славнефть-ЯНОС», при этом возможный выход кондиционного керосина ПГ, выявленный в настоящей работе, составляет 16,57 %. Принимая во внимание тот факт, что реактивное топливо является самым маржинальным из массовых продуктов современного НПЗ, необходимо разработать схемное решение промышленных установок для достижения максимального выхода.

4.2 Предложения по увеличению отбора прямогонного керосина на установках атмосферной перегонки нефти

Рассмотренная выше возможность увеличения выхода прямогонного керосина с последующей гидродемеркаптанризацией при оптимальном варианте модельной смеси № 5 позволяет достичь 16,57 % отбора керосина на нефть. Однако, большая часть отечественных АТ проектировалась более 50 лет назад, когда спрос на реактивное топливо был существенно ниже. На рисунке 4.4

представлена традиционная технологическая схема установки АТ. Проведенный анализ показал, что основной причиной недостаточности отбора является двухколонная схема работы таких установок. В результате большая часть ценных керосиновых фракций 140-190 °С отбирается в колонне К-1, стабилизируется и направляется на блоки вторичной перегонки бензина и далее на установки риформинга. Поэтому указанные фракции не могут попасть в колонну К-2, где отбирается керосин ПГ. При этом снижение отбора бензина в колонне К-1 ограничено (увеличивается тепловая нагрузка на печь нагрева отбензиненной нефти перед К-2, увеличивается тепловая нагрузка на систему конденсации К-2, увеличиваются паровые и жидкостные нагрузки на колонну К-2). Увеличение нагрузки на конденсационное оборудование крайне нежелательно поскольку на установках АТ часто наблюдаются случаи повышения давления в атмосферной колонне К-2 из-за его неудовлетворительной работы [80]. Учитывая, что большинство АТ России уже реконструированы с повышением загрузки, значимое снижение отбора бензина в К-1, как правило, не представляется возможным. Такая схема была оправдана в прошлом, когда перспективы роста спроса на бензин были не ограничены, однако сейчас, с распространением электромобилей, и увеличением авиационной подвижности населения, она нуждается в изменении.

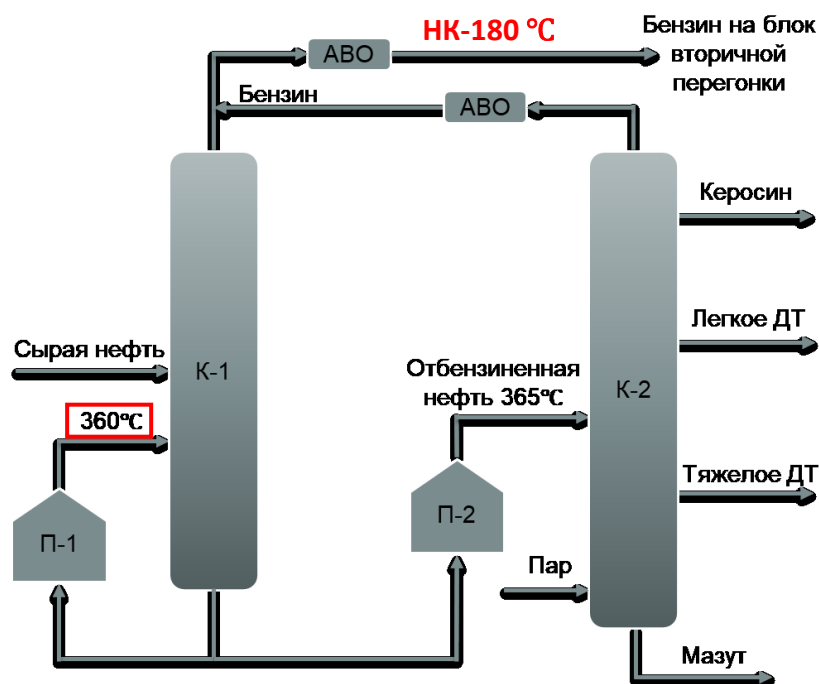


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема установок АТ

Для достижения, выявленного в настоящей работе отбора керосиновых фракций из исследуемой трубопроводной нефти предложены два варианта схемы установок АТ [81].

1) Первый вариант технологической схемы, предусматривающий новое строительство установки АТ, представленный на рисунке 4.5, предполагает увеличение тепловой нагрузки на печь П-2 с увеличением диаметра колонны К-2 и увеличением мощности конденсаторов К-2. При работе по предлагаемой схеме с верха колонны предварительного отбензинивания нефти К-1 отбирается бензиновая фракция, выкипающая строго до 130 °С, с верха основной ректификационной колонны К-2 отбираются остатки фракций, выкипающих до 130 °С. Фракции, выкипающие 130-250 °С, отбираются верхним боковым отбором из основной ректификационной колонны К-2.

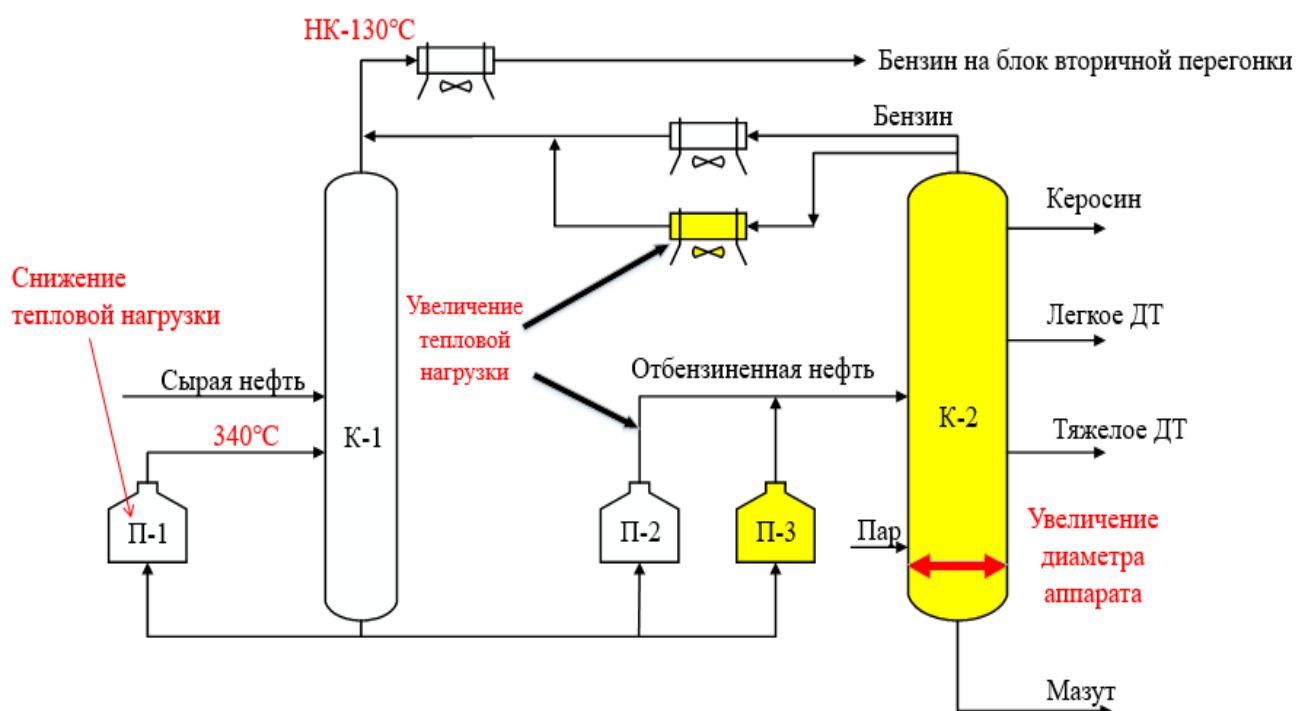


Рисунок 4.5 – Принципиальная схема модернизации установок АТ для вновь проектируемых объектов

Отличия предложенной схемы строительства новых установок АТ от традиционной схемы АТ заключаются в:

- снижении конца кипения бензина с верха К-1 со 180 °С до 130 °С для направления фракций 130-180 °С в куб колонны и далее в сырье К-2;
- снижении тепловой нагрузки на печь ребойлирования колонны К-1;
- увеличении тепловой нагрузки с добавлением дополнительной печи и воздушного холодильника, в колонне К-2;
- увеличении диаметра колонны К-2 в связи с ростом паровой нагрузки из-за попадания дополнительного количества фракций 130-180 °С в колонну К-2;
- снижении конца кипения бензина К-2 до 130 °С с отбором всех фракций 130-180 °С верхним боковым стриппингом К-2 в прямогонный керосин.

2) Для существующих установок АТ столь масштабная реконструкция невозможна за время капитального ремонта, поэтому предложена схема реконструкции блока вторичной перегонки бензина с выводом фракции 130-180 °С. Принципиальная схема модернизации установок АТ для модернизируемых объектов представлена на рисунке 4.6.

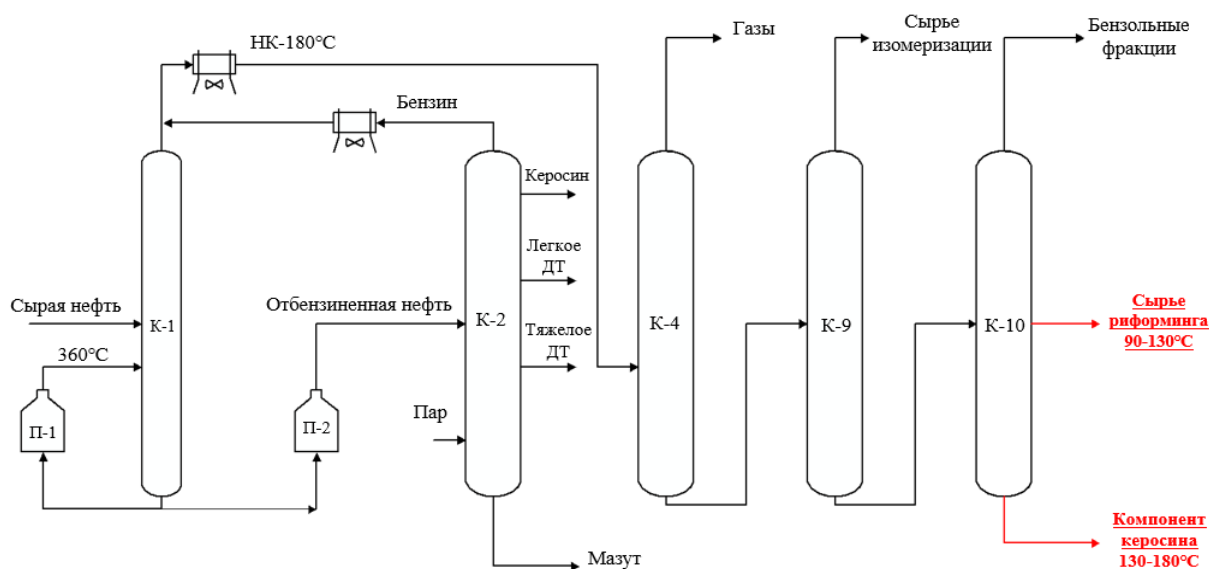


Рисунок 4.6 – Принципиальная схема модернизации установок АТ для модернизируемых объектов

В случае реконструкции действующих АТ увеличение диаметра колонны К-2, то есть монтаж новой колонны, за время капитального ремонта невозможен. В этом случае весь поток бензиновой фракции направляется на блок вторичной

перегонки бензина, где выделяется фракция 130-180 °С и направляется в прямогонный керосин как компонент. А легкая фракция 90-130 °С будет отбираться боковым погоном и направляться на риформинг. При этом увеличивается доля прямогонного керосина до 16,57 %, но снижается сырьевой поток на процесс риформинга. Во всех случаях увеличение выпуска реактивного топлива происходит за счет снижения выпуска в основном бензина и отчасти дизельного топлива.

Отметим, что направление фракций 130-180 °С из бензина в керосин приводит к общему увеличению выхода светлых нефтепродуктов, поскольку выход бензина при риформинге не более 87 %, а из прямогонного керосина получается практически 100 % реактивного топлива.

Оба варианта обеспечивают возможность гибкого реагирования на изменяющиеся потребности рынка, поскольку возможен возврат полностью или частично к вовлечению фракции 130-180 °С в сырье установок каталитического риформинга с увеличением выпуска бензина.

Также стоит подробнее рассмотреть изменение материального баланса установок первичной переработки нефти, представленное в таблице 4.1. Для расчета изменения материального баланса при строительстве новых установок АТ за фактический баланс были взяты реальные данные установки АВТ-4 предприятия ПАО «Славнефть-ЯНОС».

Таблица 4.1 – Материальный баланс установок первичной переработки нефти при увеличении отбора прямогонного керосина

Фактический баланс			После модернизации	
Поступило			Поступило	
Сырая нефть на установку	520 т/ч		Сырая нефть на установку	520 т/ч
Получено			Получено	
	отбор, т/ч	отбор на нефть, %	отбор, т/ч	отбор на нефть, %
Газ	1,60	0,31	1,6	0,31
Прямогонный бензин	60,31	11,6	31,97	6,15
Прямогонный керосин	48,25	9,27	86,22	16,57
Прямогонное ДТ	130,01	24,98	120,01	23,08
Мазут	280,23	53,85	280,23	53,85
ИТОГО:		100,00		100,00

При базовом варианте работы установка АТ перерабатывает 520 т/ч сырья. Отбор керосина ПГ составляет 9,27 % на нефть, что позволяет отбирать достаточное количество бензиновых и дизельных фракций. При увеличении отбора керосина ПГ до 16,57 % произойдет сокращение выработки фракций 130-180 °С на 4,45 %, на 2,86 % – выработка прямогонного дизельного топлива. При этом выход прямогонного керосина возрастет на 7,3 %. Остальные материальные потоки остаются без изменений.

Увеличение выхода реактивного топлива ТС-1 на 7,3 % (4,45 % за счет бензина 2,86 за счет ДТ) увеличит отбор светлых нефтепродуктов на предприятии на 0,445 % поскольку выход бензина при риформинге максимум 87 %, а прямогонное топливо имеет выход на ГДМ практически 100 %.

Ниже приводится экономическая оценка проекта. EBITDA (Earning before Interest, Depreciation, Amortization) 3,1 млрд., руб. / год до налогообложения.

CAPEX 3 млрд., рублей включая ПИР (200 млн. руб.), оборудование (1,7 млрд., руб.) и строительно-монтажные работы (1,1 млрд. руб.).

Из таблицы 4.2 видно, что при горизонте планирования в 15 лет и плавающей ставке дисконтирования от 12 до 23 % внутренняя норма доходности (IRR)

составляет 37 %, чистая приведенная прибыль (NPV) составит 7,7 млрд. рублей, индекс рентабельности инвестиции (PI) составляет 2,58. Период окупаемости проекта (DPP) около 4 лет (приложение А).

Таблица 4.2 – Основные экономические показатели

Экономические показатели	
Горизонт планирования	15 лет
Ставка дисконтирования (интервал)	12-23 %
IRR	37 %
NPV	7,7 млрд. руб.
PI	2,58
DPP	3,72

Вывод:

- Существующие двухколонные схемы работы АТ не позволяют достичь максимального отбора реактивного топлива, поскольку большая часть керосиновых фракций, выкипающих в интервале 130-190 °С, отбираются с верха колонны К-1 и не попадают в колонну К-2, где отбирается прямогонный керосин;
- предложены измененные схемы работы установок первичной переработки нефти, позволяющие отбирать максимальное количество прямогонного керосина, выявленного в настоящей работе – 16,57 %.

Внедрение одного из вариантов из этих схем позволит увеличить выход реактивного топлива и повысить объем производимого реактивного топлива ТС-1 на действующих НПЗ, расположенных в центре европейской части России с 11,17 % (у лидера производства) до 16,57 % за счет увеличения выхода прямогонных керосиновых фракций.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕРКАПТАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ ВО ФРАКЦИЯХ ПРЯМОГОННОГО КЕРОСИНА

5.1 Определение содержания меркаптанов в узких фракциях сырой нефти и прямогонного керосина

Выполнение требований к топливу ТС-1 по содержанию меркаптанов не более 30 ppm является одной из актуальных задач по очистке реактивного топлива. Прямогонная керосиновая фракция, полученная из нефтей преимущественно перерабатываемых на НПЗ европейской части России, требует очистки. Для этого на предприятиях реализованы различные технологические решения, как правило это ГО, либо гидродемеркаптаннизация, однако эти методы в той или иной степени затратны. Поэтому изучение вопроса образования меркаптанов в реактивном топливе выглядит перспективной задачей для изучения. Дальнейшая работа была посвящена изучению природы происхождения меркаптанов, содержащихся в ПГ керосине.

На первом этапе исследования [80-81] необходимо изучить и сравнить количество меркаптанов, которое содержится в соответствующих керосиновых фракциях сырой нефти и в прямогонном керосине. На рисунке 5.1 представлены сравнительные данные. Видно, что содержание меркаптанов в прямогонном керосине выше на 30 %, чем в соответствующих керосиновых фракциях сырой нефти.

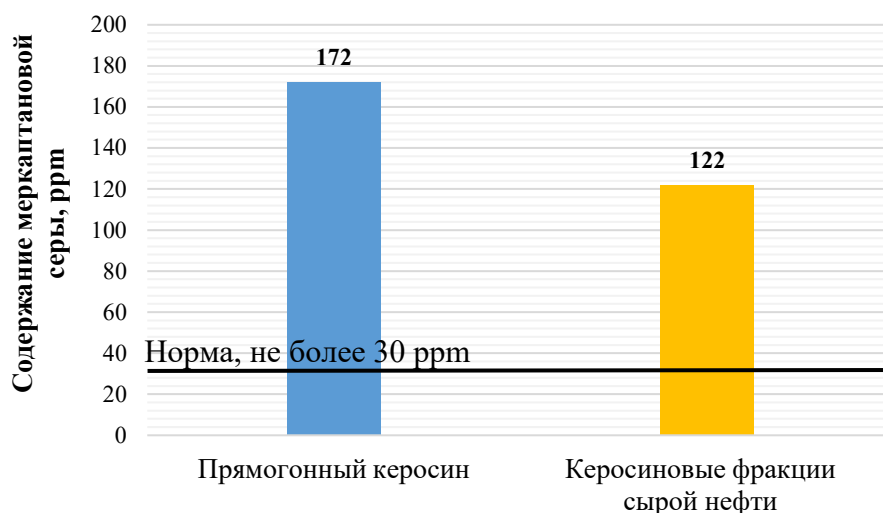


Рисунок 5.1 – Общее содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине и соответствующих по температурам кипения фракциях сырой нефти

Для дальнейших исследований использовался метод изучения свойств узких фракций прямогонного керосина и сырой нефти. Нефть и прямогонный керосин были разогнаны на приборе AUTOMAXX 9100 по ASTM D 2892 при давлении в 100 мм рт. ст. для снижения температуры кипения выше 140 °С такие параметры были выбраны для исключения разложения сернистых соединений. Каждая фракция была проанализирована на содержание меркаптанов. На рисунке 5.2 представлены результаты исследования.

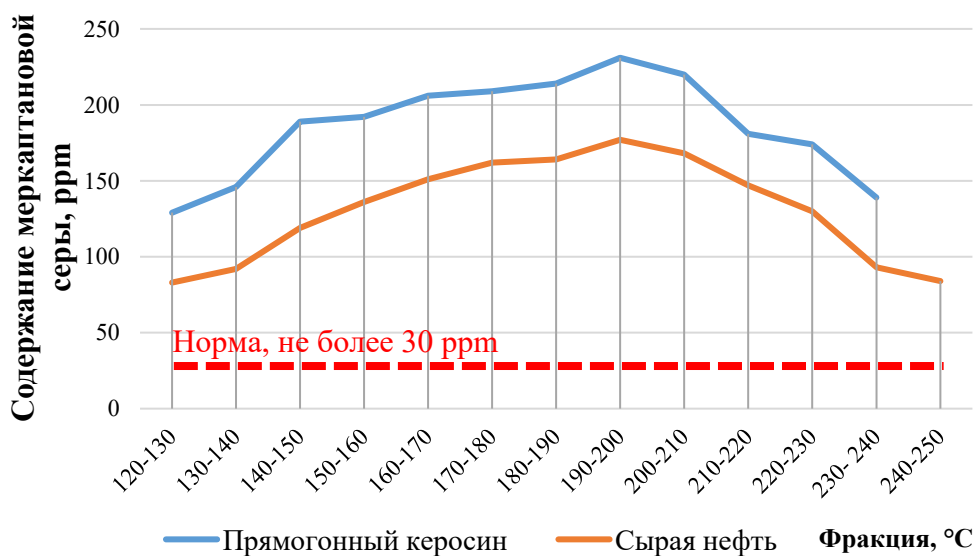


Рисунок 5.2 – Содержание меркаптановой серы в исходной нефти и керосиновой фракции с установки АТ

Полученные данные говорят о том, что содержание меркаптанов во фракциях керосина ПГ преобладает над содержанием меркаптанов в идентичных по интервалу выкипания фракциях сырой нефти.

Отсюда можно сделать вывод, что порядка 30 % меркаптановой серы во фракциях прямогонного керосина является следствием протекания процессов термического разложения нестойких сернистых соединений в печах нагрева сырья в ректификационных колоннах, а источником остальных 70 % являются исходные соединения из сырой нефти. При этом часть легких меркаптанов попадает в бензин и выводится с верха колонны К-1, соответственно не попадает в колонну К-2 и в ПГ керосин.

5.2 Изучение зависимости содержания меркаптановой серы в прямогонном керосине от температурного режима установок атмосферной перегонки нефти

Стоит отметить, что дополнительное количество меркаптановой серы, появившееся после нагрева нефти в кубе колонны К-1, составляет около 50 ppm. Это очень незначительное количество по сравнению с общим содержанием серы в керосине (0,2 % или 2000 ppm). В любом случае, наблюдается только частичный термический распад сернистых соединений. При этом характер распада (судя по зависимости снижения содержания меркаптанов от температуры куба колонны К-1) (приведенной на рисунке 5.3) говорит о распаде некоторой группы сернистых соединений, содержание которой в исходной нефти незначительно. Если бы настолько неустойчивыми было бы большинство сернистых соединений исходной нефти, количество меркаптанов в керосине после вторичного нагрева нефти в печи перед колонной К-2 в керосине бы еще более увеличилось, поскольку температура нагрева в этой печи существенно выше (370 °С, при чем эта температура на всех установках АТ одинакова). Предположительно, этой группой сернистых соединений нефти могут являться ароматические или алкилароматические

дисульфиды типа дифенил-, динафтил- или ди (2-тиенил) дисульфидов. Известно, что содержание этих соединений в нефти относительно невысокое, а сам дифенилдисульфид и ди (2-тиенил) дисульфид начинают активно распадаться с образованием соответствующих меркаптанов при температурах выше 180-250 °С в зависимости от времени нагрева продукта [82].

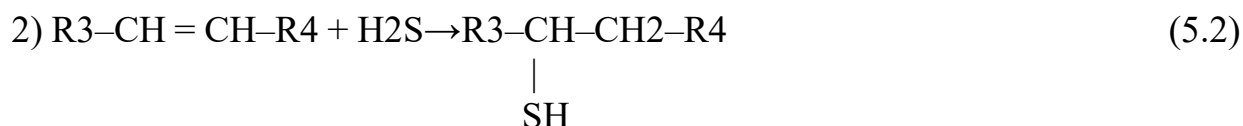
Являясь высокоактивными соединениями, ароматические тиофенолы легко подвергаются превращению, перераспределяясь тем самым по различным фракциям нефти. В целом, характер этого процесса является сложным и требует дополнительного изучения.

Итак, рост содержания меркаптанов в прямогонном керосине можно объяснить процессами разложения сернистых соединений при нагреве в печах установок АТ. По-видимому, это разложение происходит в два этапа. Первый этап происходит в печи нагрева горячей струи и кубе колонны К-1. Образующиеся при этом меркаптаны имеют более низкую температуру кипения, чем исходные сернистые соединения и выводятся с верха колонны К-1 вместе с бензином. Усредненное значение энергии связи С-С составляет 330 кДж/моль, а энергия связи С-S 300 кДж/моль, связи S-S 265 кДж/моль. Следовательно, связи S-S и С-S разрываются легче, что еще раз подтверждает, что именно термической деструкцией серосодержащих соединений объясняется увеличение содержания меркаптанов во фракциях прямогонного керосина по сравнению с исходной нефтью.

При крекинге серосодержащих органических соединений, таких как сульфиды и, прежде всего, дисульфиды, образуются меркаптаны, кипящие при более низких температурах по сравнению с исходными веществами, что приводит к значительному увеличению доли меркаптановой серы в соответствующих фракциях [83].

Возможен следующий вариант протекания реакций:





С повышением температуры низа К-1 увеличивается разложение нестойких сернистых соединений, при этом они в меньшей степени попадают в сырье основной ректификационной колонны К-2, где происходит второй этап разложения. В печи нагрева перед основной ректификационной колонной К-2 температура нагрева достигает 370 °С, а в пристеночном слое печных труб еще выше.

При таких условиях нестойкие сернистые соединения разлагаются в полной мере, а образовавшиеся меркаптаны выводятся, в том числе, и с прямогонным керосином. Этот вывод подтверждается результатами эксплуатации установок АТ ПАО «Славнефть-ЯНОС». На рисунке 5.3 представлены данные средних многолетних значений содержания меркаптановой серы в прямогонном керосине установки ЭЛОУ-АТ-4 с температурой низа К-1 240 °С и АВТ-4, имеющей температуру низа К-1 270 °С. Установки перерабатывают идентичную нефть. Видно, что содержание меркаптанов на установке с температурой низа К-1 270 °С, всегда ниже, чем на установке с температурой низа 240 °С, что и подтверждает предложенную концепцию природы меркаптанов, содержащихся в керосине ПГ.

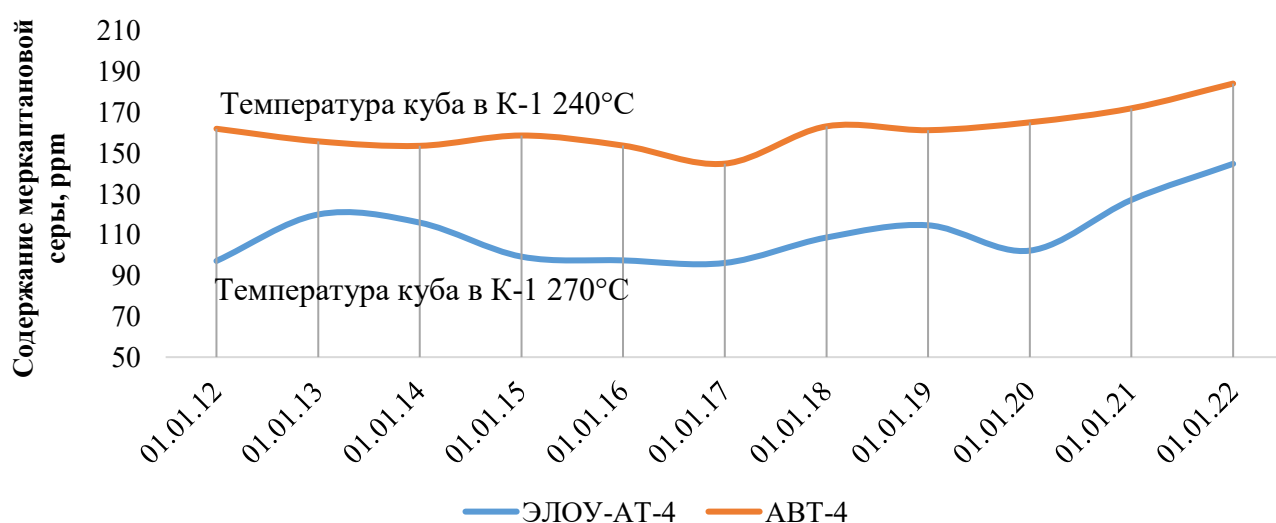


Рисунок 5.3 – Среднее по годам содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине ПАО Славнефть-ЯНОС с 2012 по 2022 год

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод: чем жестче температурный режим колонны К-1 предварительного испарения блока АТ, тем меньше меркаптановой серы в прямогонном реактивном топливе.

Проведенные исследования показали, что примерно 70 % меркаптанов переходят в прямогонный керосин из нефтяных фракций, а 30 % образуются вследствие термического разложения сернистых соединений при нагреве нефти в печах. В целом закономерности образования меркаптанов при первичной переработке нефти еще недостаточно изучены и требуют дальнейшей проработки, однако уже сейчас можно применять предложенный метод снижения меркаптановой серы в прямогонном керосине на 30 % за счет ужесточения температурного режима колонны предварительного испарения нефти К-1 блока АТ.

На основании полученных данных был составлен и зарегистрирован патент России по способу снижения содержания меркаптановой серы в реактивном топливе на установках первичной переработки нефти за счет изменения режима процесса [84].

Такой метод может быть применен на НПЗ, где содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине незначительно превышает норму, например, на крупнейшем в стране АО «Газпромнефть-ОНПЗ». Однако для НПЗ европейской части, в частности ПАО «Славнефть-ЯНОС», предложенный метод недостаточен и необходимо использовать процесс гидродемеркаптанизации для очистки прямогонного керосина. Однако, узким местом данного процесса является использование импортного катализатора, поэтому следующим этапом работы был поиск нового отечественного катализатора для процесса ГДМ.

ГЛАВА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕРКАПТАНОВ В РЕАКТИВНОМ ТОПЛИВЕ

6.1 Сравнение свойств реактивных топлива марки ТС-1 и Джет А-1

Джет А-1 – это реактивное топливо для турбореактивных и турбовинтовых двигателей, которое имеет очень низкую фламмабельность и обладает надежными эксплуатационными свойствами. Оно используется для питания газотурбинных двигателей самолетов, обеспечивая им высокую производительность и безопасное функционирование во время полета. Джет А-1 является самым распространенным в мире реактивным топливом, стандартизируемым по правилам Международной ассоциации воздушного транспорта (IATA). Такие же правила распространяются и на ТС-1, однако большинство стран применяет Джет А-1.

В России не так давно стали производить аналог зарубежного Джет А-1 (рисунок 6.1), соответствующего всем требованиям Международных организации гражданской авиации.

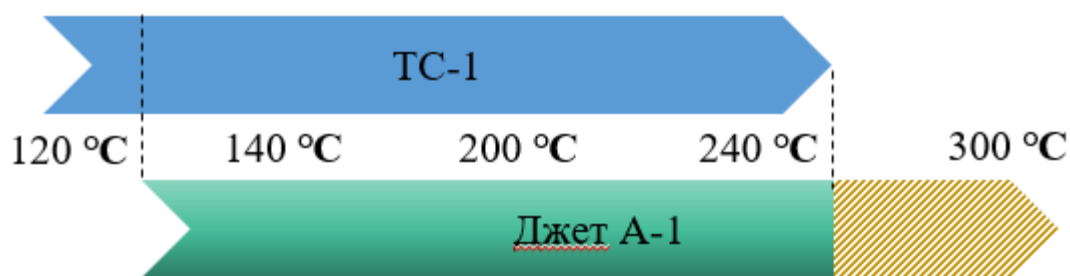


Рисунок 6.1 – Фракционный состав реактивных топлив ТС-1 и Джет А-1

Топливо Джет А-1 отличается от ТС-1 в первую очередь, расширенным фракционным составом с концом кипения до 300 °C (до 250 °C для ТС-1), худшими низкотемпературными свойствами и более высокой температурой вспышки.

Содержание прямогонных керосиновых фракций в исследуемой нефти, соответствующих температурам выкипания реактивного топлива Джет А-1 выше, чем для ТС-1, ввиду его более широкого фракционного состава с повышенным

содержанием в них тяжелокипящих меркаптанов. Поэтому произвести топливо Джет А-1 легче, чем ТС-1.

6.2 Способ очистки реактивного топлива марки Джет А-1 при использовании процесса гидродемеркаптанизации

6.2.1 Свойства исходных образцов топлива Джет А-1 и ТС-1

Для оценки возможности очистки образца реактивного топлива Джет А-1 была выбрана технология гидродемеркаптанизации в связи с тем, что, исходя из анализа данных о современных технологиях очистки реактивного топлива, процесс является наиболее эффективным и оптимальным.

Реактивное топливо марки Джет А-1 было получено из продуктов основной ректификационной колонны К-2 установки АТ, перерабатывающей трубопроводную нефть, характерную для НПЗ Центральных регионов России (смесь ухтинской и восточной). Смесь прямогонного керосина и легкого дизельного топлива К-3/2 подвергли атмосферной разгонке на автоматической лабораторной установке Pilodist Petrodist 400CC по ASTM D 2892. Температура куба поддерживалась в пределах до 200 °С. Полученная керосиновая фракция была проанализирована по основным показателям качества, предъявляемым к топливу Джет А-1 по ГОСТ 32595-2013 [85]. Данные приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Свойства реактивного топлива марки Джет А-1, полученного на лабораторной установке Pilodist

Параметр	По ГОСТ 32595-2013	Искусственный образец Джет А-1
Стандарт		
1. Фракционный состав:		
- температура начала перегонки, °С, не выше	205	150
- 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	300	265
- 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	-	287
2. Температура вспышки в 3Т, °С, не ниже	38	42
3. ТНК, °С, не выше	-	-55
4. Температура замерзания, °С, не выше	-47	-49
5. Массовая доля общей серы, % масс., не более	0,25*	0,22
6. Массовая доля меркаптановой серы, % масс., не более	0,003	0,0179

*Норма для Def Stan 91-091 не более 0,3 % масс.

Образец показал полное соответствие всем нормативным требованиям к топливу Джет А-1, кроме содержания меркаптановой серы.

Для реактивного топлива марки ТС-1 была взята прямогонная керосиновая фракция, полученная методом простой ректификации в атмосферной колонне установки первичной переработки нефти производства ПАО «Славнефть-ЯНОС».

Прямогонный керосин соответствовал всем показателям качества, за исключением содержания меркаптанов.

Основные показатели качества исходного прямогонного керосина (ТС-1) представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Свойства прямогонного керосина (ТС-1)

Показатели	ГОСТ 10227-86 ТС-1 (высший сорт)	ТС-1
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	780	788
Фракционный состав, °C		
НК	не выше 150	138
10 %	не выше 165	162
50 %	не выше 195	188
90%	не выше 230	217
98 %	не выше 250	235
Температура вспышки в 3Т, °C, не ниже	Не ниже 28	31
ТНК, не выше, °C	Не выше -60	-61
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20°C, не менее	не менее 1,3	1,43
Содержание общей серы, % масс.	Не более 0,2	0,18
Содержание меркаптановой серы, % масс.	Не более 0,003	0,0205

В таблице 6.3 представлены меркаптановые соединения, которые могут содержаться в прямогонных топливах Джет А-1 и ТС-1.

Таблица 6.3 – Меркаптановые соединения, которые могут содержаться в прямогонных топливах Джет А-1 и ТС-1 (85)

Меркаптан	Температура выкипания, °C	Молярная масса	Джет А-1	ТС-1
Циклогексантиол	158-160	115		
1,3 – пропандиол	169	108		
1- гептантиол	173-176	132		
Трет-нонилмеркаптан	188	160		
Бензилмеркаптан	194-195	124		
2-метилбензмеркаптан	195	138		

Продолжение таблицы 6.3

3-метилбензмеркаптан	196	138	Джет А-1	ТС-1
1-октандиол	197-200	146		
1,4-дитиол	200	122		
4-этилбензтиол	203-205	152		
2,4-диметилбензотиол	207-208	152		
2-фенилэтантиол	217-218	138		
1-нонантиол	220	160,3		
Трет-додецилмеркаптан	227-248	202		
4-трет-бутилбензтиол	238	166		
1-ундекантиол	259,5	188,4		
1-додекантиол	266-283	202		
1,8-октиндитиол	269-270	178,4		
1-тридекантиол	286	159		
2-нафталинтиол	300	216,4		
1-тетрадекантиол	320	230,4		
1-гексадекантиол	350	272,5		
1-октадекантиол	366	286,6		

Меркаптаны являются чрезвычайно активными соединениями, однако, с ростом температуры выкипания их реакционная способность ухудшается. Поэтому ожидаемо, что реакция гидрогенолиза тяжелых меркаптанов будет протекать несколько иначе, чем гидрогенолиза легких.

6.2.2 Определение и сравнение оптимальных условий гидрогенолиза сернистых соединений, содержащихся в прямогонных реактивных топливах марки Джет А-1 и ТС-1

Представляет, как научный, так и практический интерес определение возможности гидрогенолиза меркаптанов, входящих в состав прямогонного топлива Джет А-1 на отечественном и импортном катализаторе в условиях процесса ГДМ. Для сравнения проводились эксперименты по гидрогенолизу меркаптанов, входящих в состав топлива ТС-1.

В процессе ГДМ применяются импортные катализаторы гидроочистки фирмы «Grace ART» СК-400. Наши исследования были направлены на оценку возможности применения отечественного перспективного катализатора ГПК 302 в

процессе гидродемеркаптанизации отечественного образца топлива марки ТС-1 и Джет А-1. Составы катализаторов процесса представлены на рисунке 6.2.

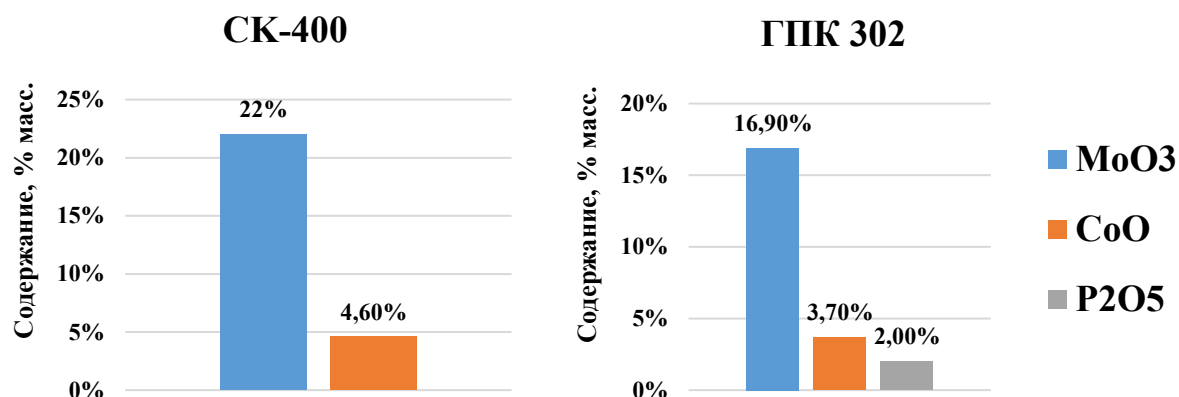


Рисунок 6.2 – Составы катализаторов процесса гидродемеркаптанизации, участвующих в ходе исследования

Опыты проводились на лабораторной установке. Описание работы установки было представлено в главе 2. Катализатором процесса при проведении испытаний были образец отечественного катализатора гидродемеркаптанизации ГПК 302 и импортный «Grace ART» СК-400. Перед началом проведения опыта все катализаторы были предварительно сульфидированы в одинаковых условиях.

Основными факторами, влияющими на процесс гидродемеркаптанизации являются: температура, давление, объемная скорость.

Испытания проводились при различных температурах с давлениями в 3, 5, 8 ати, объемная скорость составляла 5 ч⁻¹. Результаты проведения опытных исследований описаны в таблице 6.4 и рисунках 6.3-6.5.

Таблица 6.4 – Результаты проведения испытания гидрогенолиза топлива Джет А-1 и ТС-1 на отечественном и импортном катализаторе при давлении 3 ати и объемной скорости 5 ч⁻¹

Катализатор	Температура °С	Содержание меркаптанов, ppm	
		ТС-1	Джет А-1
Давление процесса 3 ати			

Продолжение таблицы 6.4

ГПК 302	180	48	52
	190	44	48
	200	38	41
	210	33	37
	220	31	39
	230	30	36
	240	28	35
	250	23	28
	260	21	27
СК-400	180	51	54
	190	44	51
	200	40	43
	210	35	39
	220	34	41
	230	32	38
	240	30	37
	250	25	30
	260	24	28
Давление процесса 5 ати			
ГПК 302	180	40	45
	190	35	39
	200	21	29
	210	19	27
	220	16	25
	230	12	22
	240	10	19
	250	8	17
	260	3	15
СК-400	180	42	47
	190	37	42
	200	23	31
	210	20	29
	220	18	26
	230	14	24
	240	12	21
	250	10	19
	260	4	17

Продолжение таблицы 6.4

Катализатор	Температура °С	Содержание меркаптанов, ppm	
		ТС-1	Температура °С
Давление процесса 8 ати			
ГПК 302	180	34	38
	190	32	36
	200	16	20
	210	14	18
	220	11	15
	230	8	13
	240	7	11
	250	5	9
	260	1	5
СК-400	180	42	40
	190	37	38
	200	23	22
	210	20	20
	220	18	17
	230	14	15
	240	12	13
	250	10	11
	260	4	7

Стоит отметить, что гидродемеркаптанализация керосиновых фракций, соответствующих реактивному топливу Джет А-1, до содержания меркаптанов 30 ppm во всех опытах достигается при более высокой температуре, что объясняется присутствием в составе меркаптанов, выкипающих при более высоких температурах, которые имеют большую длину углеводородной цепи.

На рисунке 6.3 представлены результаты проведения испытания при давлении в 3 ати.

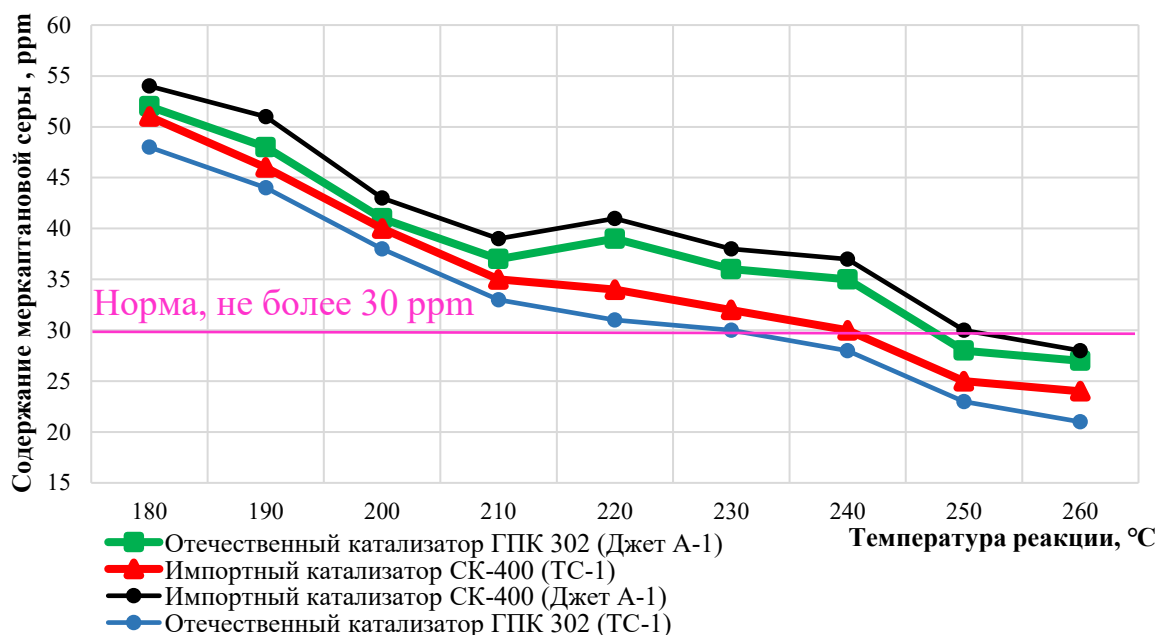


Рисунок 6.3 – Содержание меркаптановой серы в топливе
Джет А-1 и ТС-1 при давлении в 3 ати

Отечественный катализатор при гидрогенолизе прямогонного топлива ТС-1 показал наилучший результат – 230 °C, а импортный – 240 °C. При этом разница между содержанием меркаптановой серы при работе на импортном и отечественном катализаторах составила 2 ppm.

Прямогонное топливо Джет А-1 достигло нормативного содержания меркаптанов только при температуре 250 °C, как на импортном, так и на отечественном катализаторах процесса. Разница между температурой гидрогенолиза топлива ТС-1 и Джет А-1 достигла 10 градусов.

На рисунке 6.4 представлены результаты опыта при давлении 5 ати. Для топлива ТС-1 по сравнению с предыдущим опытом, где давление реакции было 3 ати, установленная норма была достигнута на отметке в 194 °C при работе на отечественном катализаторе и 196 °C при работе на импортном катализаторе.

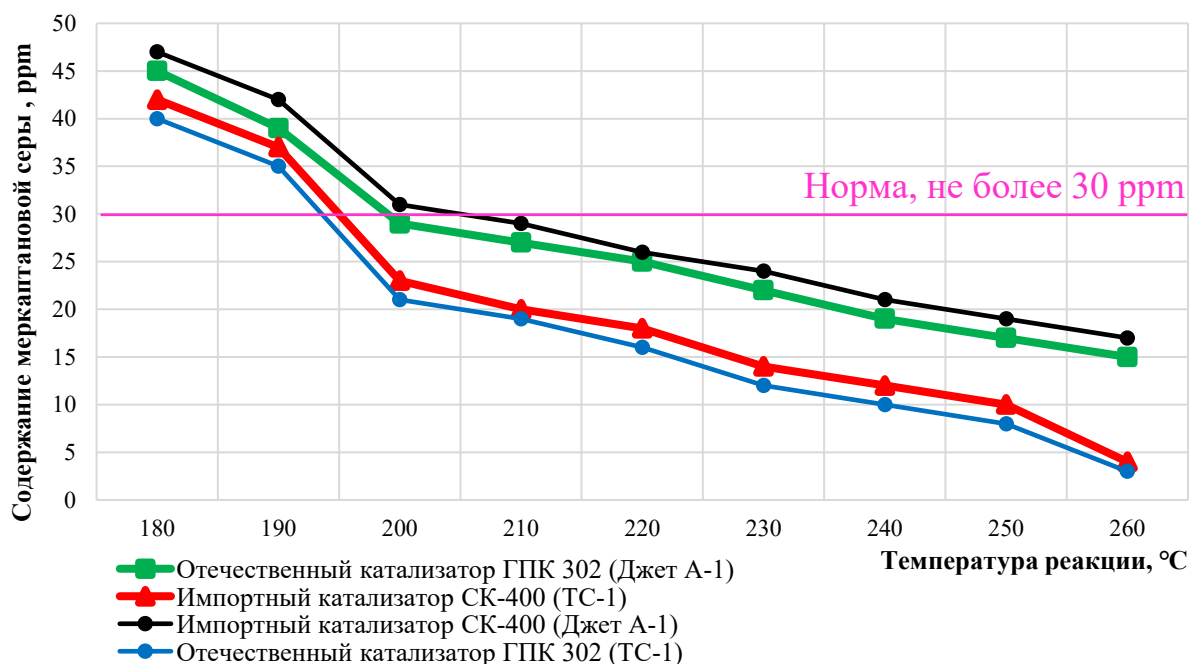


Рисунок 6.4 – Содержание меркаптановой серы в топливе
Джет А-1 и ТС-1 при давлении в 5 ати

При давлении в 5 ати для прямогонного топлива Джет А-1 установленная норма по содержанию меркаптановой серы в топливе была достигнута на отметке ближе к 200 °C, но, как и в случае с ТС-1, работа импортного катализатора показывает себя хуже в сравнении с отечественным аналогом.

На рисунке 6.5 представлены результаты испытаний образцов прямогонного топлива Джет А-1 и ТС-1 при давлении 8 ати. Наилучшие показатели также показал отечественный катализатор ГПК 302 для топлива ТС-1 192 °C и для Джет А-1 195 °C. Сравнение импортного и отечественного катализатора процесса ГДМ показало, что в случае гидрогенолиза меркаптанов при 8 ати, разница между импортным катализатором и отечественным для производства топлива марки ТС-1 и Джет А-1 составляет 3 и 4 градуса соответственно.

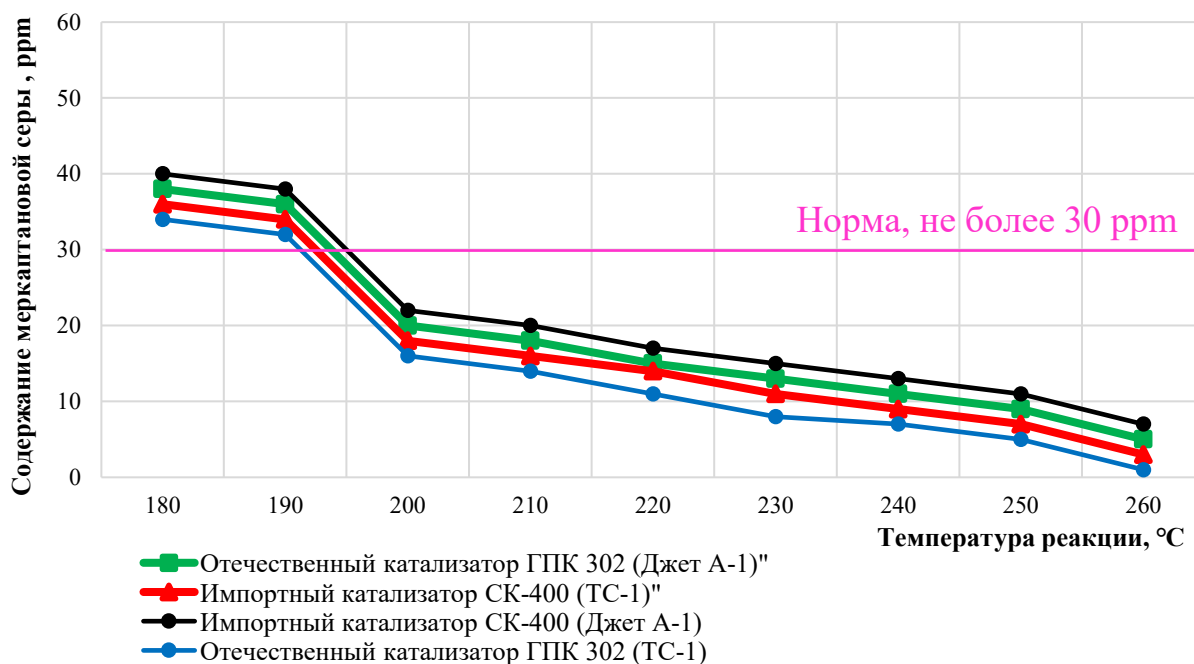


Рисунок 6.5 – Содержание меркаптановой серы в топливе
Джет А-1 и ТС-1 при давлении в 8 ати

Ожидаемо, во всех испытаниях с увеличением давления требуемое содержание меркаптанов достигалось при более низкой температуре. Это в первую очередь объясняется тем, что процесс протекает с поглощением водорода, то есть с уменьшением объема исходных веществ. В этом случае, по принципу Ле-Шателье, равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Для всех испытаний необходимое значение содержания меркаптановой серы в топливе Джет А-1 достигалось при более высоких температурах. Это может говорить о том, что содержащиеся в топливе Джет А-1 тяжелые меркаптаны, выкипающие свыше 250 °C обладают меньшей реакционной способностью, чем легкие.

Применение отечественного алюмокобальтмолибденового катализатора с содержанием оксида фосфора обеспечивает глубокое протекание реакций гидродемеркаптанизации с получением компонентов реактивного топлива с содержанием меркаптановой серы не более 30 ppm.

Исследование показало, что использование процесса гидродемеркаптанизации для получения топлива Джет А-1, возможно, однако при более высоких температурах чем для ТС-1. Работа нового перспективного

отечественного катализатора ГПК 302 оказалась более эффективной в сравнении с импортным катализатором «Grace ART» СК-400. Он обеспечивает норму по содержанию меркаптановой серы в топливе в более мягких условиях.

ГЛАВА 7. УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА МАРКИ ТС-1 ПУТЕМ КОМПАУНИДРОВАНИЯ КЕРОСИНОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

7.1 Потенциал увеличения выхода керосина гидрокрекинга на основе анализа критических эксплуатационных свойств

Зависимости, выявленные в главе 3, показывают различие структурно-группового состава керосинов ГДМ и ГК. Фракции керосина гидрокрекинга, обладающие меньшим содержанием алканов и сернистых соединений при большем содержании аренов, имеют более низкую температуру начала кристаллизации, термоокислительную стабильность, и высокую плотность. При этом соответствующие фракции керосина ГДМ обладают лучшей низшей теплотой сгорания, высотой некоптящего пламени.

Для керосина ГДМ показателем, препятствующим дальнейшему утяжелению фракционного состава, является ТНК, которая для керосина ГК имеет большой запас качества. Для керосина ГК показателем, препятствующим дальнейшему утяжелению фракционного состава, является содержание ароматики и все связанные с этим показатели (высота некоптящего пламени, низшая теплота сгорания). Таким образом, можно предположить, что существует теоретическая возможность увеличения конца кипения обоих продуктов до предусмотренных ГОСТом значений (не выше 250 °С). Далее при их смешении произойдет взаимная компенсация недостаточных свойств керосинов ГК (низшая теплота сгорания, высота некоптящего пламени, содержание ароматики) и ГДМ (плотность, ТНК, иногда общая сера). Дополнительное вовлечение в реактивное топливо ТС-1 тяжелых фракций приведет к некоторому увеличению таких показателей как вязкость и температура вспышки, что даст возможность вовлечения в него дополнительного количества легких фракций и дополнительно увеличит его отбор. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на решение пятой задачи настоящей работы: выявление особенностей физико-химического состава

керосинов разного происхождения, определение критических показателей, ограничивающих вовлечение легких и тяжелых фракций, для увеличения выпуска реактивного топлива за счет оптимизации компаундирования [86].

В главе 3 уже было показано, как на основании анализа свойств узких фракций с помощью компаундирования были получены восемь образцов потенциального авиационного топлива ТС-1 из керосина ГДМ. Пять полученных образцов полностью соответствуют требованиям ГОСТ, однако при дальнейшем расширении фракционного состава (образцы ГДМ 6-8) полученное топливо уже не соответствует ГОСТ по температуре начала кристаллизации. Для приведения этого показателя к нормативным требованиям необходимо вовлечение керосина ГК, имеющего температуру начала кристаллизации ниже минус 70 °С в балансовых количествах. В исследовании применялись образцы с температурой начала кристаллизации минус 59 °С и выходом 17,9 % (ГДМ 6), минус 58 °С и выходом 18,3 % (ГДМ 7), минус 57 °С и выходом 20,5 % (ГДМ 8). Добавление легких фракций ограничивалось достижением требуемого показателя по температуре вспышки не ниже 28 °С.

Были скомпаундированы смеси керосина гидрокрекинга с утяжелением его фракционного состава и увеличением отборов. Отметим, что фракционный состав 140-210 °С присутствовал в неизменном виде во всех вариантах керосинов ГК, при этом отбор на нефть составлял 1,4 % и соответствовал реальному отбору в ПАО «Славнефть-ЯНОС» для образца ГК-1. Добавление к образцу ГК-1 легких фракций 130-140 °С (с 0,142 до 0,144 %), 120-130 °С (с 0 до 0,073 %) и тяжелых фракций 210-220 °С (с 0,132 до 0,171 %), 220-230 °С (с 0 до 0,076 %) привело к получению образца ГК-2 с отбором 1,59 %. Далее к образцу ГК-2 добавили фракции 130-140 °С (с 0,144 до 0,146 %) и 120-130 °С (с 0,073 до 0,094 %), а также тяжелые 220-230 °С (0,076 до 0,173 %) и 230-240 °С (с 0 до 0,14 %). Отбор ГК-3 составил 1,85 %. Образец ГК-4 был получен в результате добавления к ГК-3 тяжелых фракций 230-240 °С (с 0,14 до 0,172 %) и 240-250 °С (с 0 до 0,122 %). Отбор составил 2 %.

Дальнейшее расширение фракционного состава керосина ГДМ приведет к ухудшению температуры начала кристаллизации. Расширение же фракционного состава керосина ГК как в легкую, так и в тяжелую сторону, с увеличением его отбора, возможно, поскольку в керосине ГДМ имеется запас по содержанию аренов и связанных с ним показателей (таблица 7.1).

Таблица 7.1 – Искусственные составы компаундированных образцов керосинов гидрокрекинга из сырой нефти на основе критических показателей качества

Фракции керосина гидрокрекинга	Состав, % масс					Норма для ТС-1 (высший сорт)
	В пересчете на нефть	ГК-1	ГК-2	ГК-3	ГК-4	
110-120°C	0,128	-	-	-	-	-
120-130°C	0,144	-	0,073	0,094	0,094	-
130-140°C	0,146	0,142	0,144	0,146	0,146	-
140-150°C	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	-
150-160°C	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	-
160-170°C	0,161	0,161	0,161	0,161	0,161	-
170-180°C	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	-
180-190°C	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	-
190-200°C	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164	-
200-210°C	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	-
210-220°C	0,171	0,132	0,171	0,171	0,171	-
220-230°C	0,173	-	0,076	0,173	0,173	-
230-240°C	0,175	-	-	0,14	0,172	-
240-250°C	0,171	-	-	-	0,122	-
250-260°C	0,174	-	-	-	-	-
Итого, %	2,408	1,4	1,59	1,85	2,00	-
Содержание аренов, % об	-	19,2	20,1	20,4	20,9	Не более 20
Температура вспышки в ЗТ, °C	-	28	28	29	29	Не ниже 28
ТНК, °C	-	-70	-70	-70	-70	Не выше -60

Ранее установленное низкое содержание нормальных алканов в керосине гидрокрекинга позволяет увеличить температуру конца кипения незначительно повысив температуру начала кристаллизации, не нарушив требуемые низкотемпературные свойства. Таким образом, для керосинов гидрокрекинга ТНК

не является критическим показателем, ограничивающим их содержание в реактивном топливе. Вместе с тем, выявленная закономерность, заключающаяся в увеличении содержания ароматики по мере утяжеления фракционного состава, показала, что требованиям соответствуют фракции керосина гидрокрекинга, выкипающие лишь до 190 °С при разрешенном конце кипения реактивного топлива не выше 250 °С. Поэтому критическим показателем, ограничивающим вовлечение тяжелых фракций ГК, было выбрано содержание аренов. Графические варианты компаундирования вариантов искусственных смесей керосина ГК представлены на рисунке 7.1. Синий цвет – фракции не вовлеченные в образец, зеленый – искусственная смесь керосина ГК.

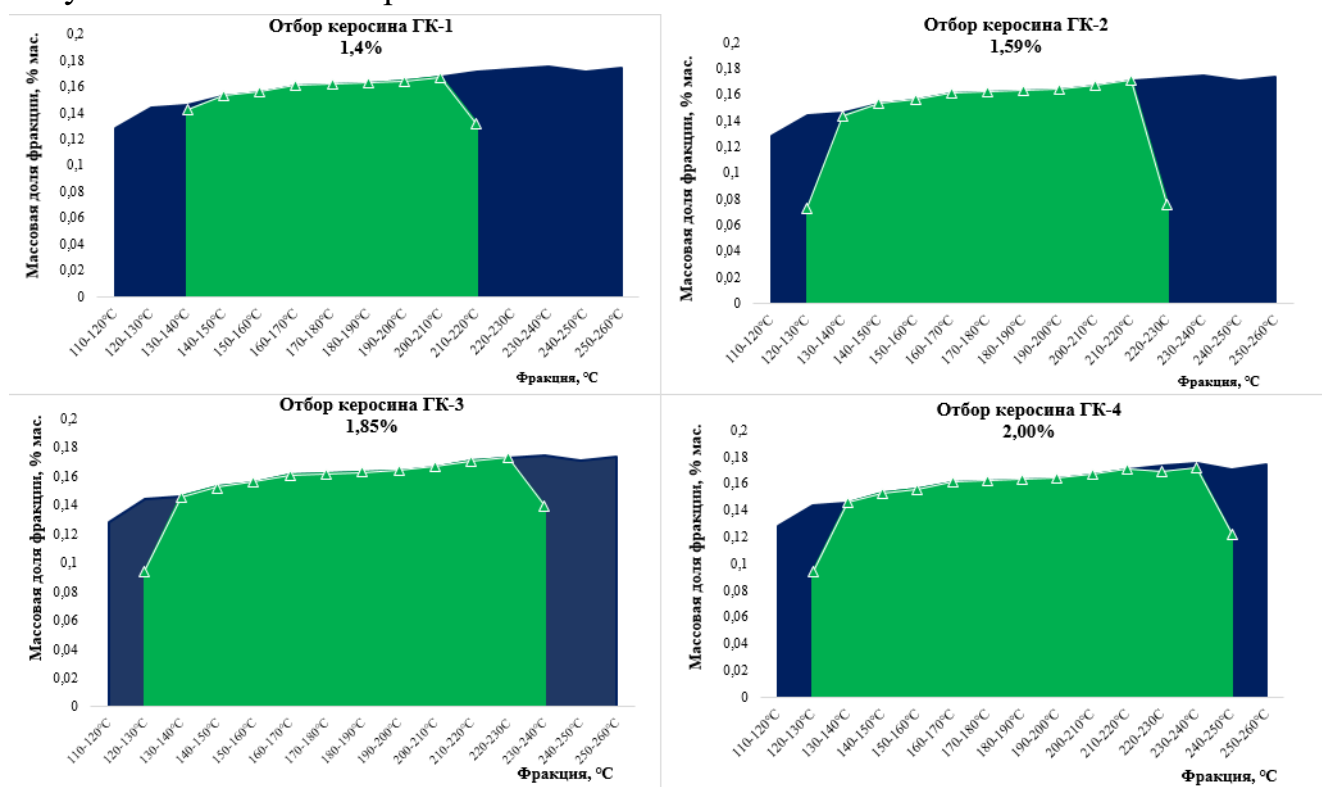


Рисунок 7.1 – Графические варианты компаундирования искусственных смесей керосина ГК № 1-4

По результатам проведенных исследований этот показатель был превышен для образцов ГК-2, 3, 4 с расчетом, что при смешении с керосином ГДМ, у которого было выявлено пониженное содержание аренов, произойдет компенсация с достижением нормы. Критическим показателем, ограничивающим вовлечение,

легких фракций керосина является температура вспышки, поскольку начало кипения топлива ТС-1 имеет норму не выше 150 °С.

7.2 Определение максимального выхода реактивного топлива марки ТС-1 при смешении гидродемеркаптанизованного керосина и керосина гидрокрекинга

Выявленный в главе 3 максимальный отбор прямогонного керосина составил 16,57 % на нефть. При дальнейшем утяжелении полученное топливо не соответствовало ГОСТ по ТНК (образцы ГДМ 6-8). Для приведения этого показателя к нормативным требованиям ниже рассматривается возможность вовлечения керосина ГК, имеющего температуру начала кристаллизации ниже минус 70 °С. В разделе 7.1, было описано получение ряда образцов керосина ГК. В таблице 7.2 проведены результаты анализа этих образцов по основным требованиям ГОСТ. Отклонения наблюдались по низшей теплоте сгорания, высоте некоптящего пламени и содержанию аренов.

Таблица 7.2 – Свойства расширенных образцов керосина ГК

Наименование показателя	ГОСТ 10227-86 ТС-1 Высший сорт	Вариант ГК 1	Вариант ГК 2	Вариант ГК 3	Вариант ГК 4
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	809	808	809	810
2. Фракционный состав:					
а) температура начала перегонки, °С: не выше	150	131	130	130	132
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	165	160	158	161	164
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	195	185	186	186	187
г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	230	213	214	214	216
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	250	234	236	232	237
е) остаток от разгонки, %, не более	1,5	1,3	1,2	1,3	1,3
ж) потери от разгонки, %, не более	1,5	0,7	0,8	0,7	0,7

Продолжение таблицы 7.2

3. Кинематическая вязкость, мм ² /с (сСт), при температуре: 20 °С, не менее	1,30 (1,30)	1,441	1,438	1,448	1,451
минус 20 °С, мм ² /с, не более	8	3,171	3,129	3,208	3,214
4. Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	42971	42963	42915
5. Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25,0	24,3	24,0	23,7
6. Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,08	0,08	0,08	0,08
7. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,9	0,9	0,9	0,9
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	32	31	31	31
9. ТНК, °С, не выше	-60	Ниже -69	Ниже -69	Ниже -69	Ниже -69
10. ТОС в статических условиях при 150 °С, не более: концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива	18	1	2	2	3
11. Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	20	19,2	20,1	20,4	20,9
12. Массовая доля общей серы, %, не более	0,20	0,002	0,002	0,002	0,002
13. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Выход керосина гидрокрекинга на нефть, %	-	1,4	1,59	1,85	2,0

Результаты смешения расширенных образцов керосина ГДМ с керосином ГК 1 приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Свойства смесей, расширенных образцов керосинов ГДМ с керосином ГК 1

Наименование показателя	ГОСТ 10227-86 ТС-1 Высший сорт	ГДМ 5 + ГК 1	ГДМ 6 + ГК 1	ГДМ 7 + ГК 1	ГДМ 8 + ГК 1
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	792	794	795	795
2. Фракционный состав:					
а) температура начала перегонки, °С: не выше	150	134	134	134	135
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	165	157	157	158	159
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	195	183	185	186	186

Продолжение таблицы 7.3

г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	230	215	216	217	218
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	250	232	234	234	235
е) остаток от разгонки, %, не более	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3
ж) потери от разгонки, %, не более	1,5	0,7	0,7	0,7	0,7
3. Кинематическая вязкость, мм ² /с (сСт), при температуре: 20 °С, не менее	1,30 (1,30)	1,502	1,551	1,549	1,560
минус 20 °С, мм ² /с, не более	8	3,102	3,117	3,206	3,210
4. Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43260	43241	43200	43195
5. Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25,9	25,8	25,6	25,4
6. Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,09	0,09	0,09	0,09
7. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,6	0,6	0,7	0,7
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	29	30	29	30
9. ТНК, °С, не выше	-60	-61	-59	-59	-58
10. ТОС в статических условиях при 150 °С, концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива, не более:	18	12,0	13,5	13,7	13,2
11. Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	20	17,1	17,8	18,1	18,6
12. Массовая доля общей серы, %, не более	0,20	0,12	0,15	0,15	0,16
13. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,0017	0,0017	0,0020	0,0020
Выход прямогонного керосина на нефть, %	-	17,97	18,63	19,7	21,9

Далее были проведены работы по смешению полученных образцов керосина ГК 2,3,4 с керосином ГДМ 5,6,7,8 в балансовом количестве (таблицы 7.4-7.6).

Максимальные выходы при условии соблюдения всех требований ГОСТ на топливо ТС-1 имела смесь керосина ГДМ 7 с керосином ГК 3. При этом выход керосина ГДМ вырос с 16,6 до 18,3 %, а выход керосина ГК вырос с 1,4 % до 1,85 %. Суммарный выход топлива ТС-1 вырос с 16,6 % до 20,15 %.

Таблица 7.4 – Результаты смешения керосина ГК 2 с различными образцами керосина ГДМ

Наименование показателя	ГОСТ 10227-86 ТС-1 Высший сорт	ГДМ 5 + ГК 2	ГДМ 6 + ГК 2	ГДМ 7 + ГК 2	ГДМ 8 + ГК 2
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	790	792	791	791
2. Фракционный состав:					
а) температура начала перегонки, °С: не выше	150	131	131	131	133
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	165	156	156	157	158
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	195	184	185	186	186
г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	230	216	218	220	221
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	250	234	234	235	237
е) остаток от разгонки, %, не более	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3
ж) потери от разгонки, %, не более	1,5	0,7	0,7	0,7	0,7
3. Кинематическая вязкость, мм ² /с (сСт), при температуре:	1,30 (1,30)	1,492	1,496	1,490	1,502
20 °С, не менее					
минус 20 °С, мм ² /с, не более	8	3,128	3,134	3,115	3,176
4. Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43202	43192	43184	43146
5. Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25,7	25,7	25,6	25,5
6. Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,09	0,09	0,09	0,09
7. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,7	0,8	0,7	0,9
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	30	29	29	29
9. ТНК, °С, не выше	-60	-61	-59	-59	-59
10. ТОС в статических условиях при 150 °С, не более:	18	10	12	12	14
концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива					
11. Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	20	19,4	20,1	20,4	21,0
12. Массовая доля общей серы, %, не более	0,20	0,10	0,12	0,12	0,14
13. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,0014	0,0015	0,0017	0,0018
Выход прямогонного керосина на нефть, %	-	18,16	18,82	19,89	22,09

Таблица 7.5 – Результаты смешения керосина ГК 3 с различными образцами керосина ГДМ

Наименование показателя	ГОСТ 10227-86 ТС-1 Высший сорт	ГДМ 5 + ГК 3	ГДМ 6 + ГК 3	ГДМ 7 + ГК 3	ГДМ 8 + ГК 3
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	794	798	796	796
2. Фракционный состав:					
а) температура начала перегонки, °С: не выше	150	131	132	132	133
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	165	158	158	160	161
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	195	184	185	185	187
г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	230	214	216	218	219
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	250	232	234	234	236
е) остаток от разгонки, %, не более	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3
ж) потери от разгонки, %, не более	1,5	0,7	0,7	0,7	0,7
3. Кинематическая вязкость, мм ² /с (сСт), при температуре:	1,30 (1,30)	1,487	1,491	1,482	1,497
20 °С, не менее					
минус 20 °С, мм ² /с, не более	8	3,186	3,204	3,197	3,146
4. Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43258	43200	43157	43110
5. Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25,5	25,5	25,2	25,0
6. Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,08	0,09	0,09	0,09
7. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,7	0,9	0,9	0,9
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	30	29	29	29
9. ТНК, °С, не выше	-60	-61	-60	-60	-58
10. ТОС в статических условиях при 150 °С, концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива, не более:	18	19	20	18	20
11. Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	20	20,4	20,1	18,9	19,7
12. Массовая доля общей серы, %, не более	0,20	0,14	0,12	0,12	0,17
13. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,0015	0,0017	0,0017	0,0016
Выход прямогонного керосина на нефть, %	-	18,44	19,08	20,15	22,35

Таблица 7.6 – Результаты смешения керосина ГК 4 с различными образцами керосина ГДМ

Наименование показателя	ГОСТ 10227-86 ТС-1 Высший сорт	ГДМ 5 + ГК 4	ГДМ 6 + ГК 4	ГДМ 7 + ГК 4	ГДМ 8 + ГК 4
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	793	792	794	797
2. Фракционный состав:					
а) температура начала перегонки, °С: не выше	150	133	132	133	134
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	165	159	158	160	163
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	195	185	187	186	187
г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	230	216	218	220	221
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	250	235	236	237	237
е) остаток от разгонки, %, не более	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3
ж) потери от разгонки, %, не более	1,5	0,7	0,7	0,7	0,7
3. Кинематическая вязкость, мм ² /с (сСт), при температуре:	1,30 (1,30)	1,493	1,487	1,501	1,513
20 °С, не менее					
минус 20 °С, мм ² /с, не более	8	3,056	3,111	3,117	3,216
4. Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43128	43117	43059	42996
5. Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25,2	25,0	24,9	24,7
6. Кислотность, мг КОН на 100 см ² топлива, не более	0,7	0,08	0,09	0,09	0,09
7. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	2,5	0,7	0,8	0,8	0,9
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	32	30	30	31
9. ТНК, °С, не выше	-60	-62	-61	-60	-59
10. ТОС в статических условиях при 150 °С, не более:	18	19	19	20	21
а) концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива					
11. Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	20	18,7	18,9	19,2	19,9
12. Массовая доля общей серы, %, не более	0,20	0,16	0,17	0,17	0,18
13. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,0015	0,0018	0,0017	0,0020
Выход прямогонного керосина на нефть, %	-	18,57	19,23	20,3	22,5

Таким образом, при смешении керосина ГДМ и керосина ГК был достигнут аддитивный эффект, позволивший расширить фракционный состав обоих компонентов и увеличить отборы реактивного топлива.

Данные по основным свойствам керосина ГК 3 и ГДМ 7 приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 – Основные свойства керосина ГК 3 и ГДМ 7

Показатель	Модельная смесь			ГОСТ 10227-86 на ТС-1 (высший сорт)
	ГДМ 7	ГК 3	ГДМ 7 + ГК 3	
ТНК, °С	-58	ниже -70	-60	Не выше - 60
Высота некоптящего пламени, мм	26,0	24,0	25,2	Не менее 25
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43205	42963	43157	Не менее 43120
Содержание аренов, % об.	17,4	20,4	18,9	Не более 20
Отбор на нефть, %	18,30	1,85	20,15	-

В выбранном оптимальном варианте компаундирования за счет высокого содержания алканов, содержащих в себе высокий по сравнению с другими классами углеводородов процент водорода, гидродемеркаптанизованный керосин улучшает низшую теплоту сгорания и высоту некоптящего пламени, снижает содержание аренов в смеси. Эти показатели неудовлетворительны для керосина гидрокрекинга, ввиду повышенного содержания в нем именно аренов.

В то же время за счет низкого содержания н-алканов керосин ГК улучшает ТНК смеси – показатель неудовлетворительный для тяжелых фракций керосина ГДМ.

При использовании предложенного способа компаундирования реактивного топлива с возможностью отбора продукта до 20,15 % на нефть экономический эффект составит 1,3 млрд. рублей до налогообложения, что позволит получать

дополнительно 180 тыс. тонн ТС-1 в год. Общий экономический эффект от предложенных мероприятий (включая реконструкцию/строительство новой установки АТ) составит 4,3 млрд. рублей до налогообложения.

На основе предложенного подхода, устанавливающего закономерности влияния состава узких керосиновых фракций первичных и вторичных процессов переработки нефти с критическими показателями технических характеристик реактивных топлив, выявлена и обоснована эффективность компаундирования керосиновых фракций процессов гидродемеркаптанизации и гидрокрекинга с целью увеличения выпуска топлива марки ТС-1. На рисунке 7.2 представлен разработанный подход по увеличению выхода реактивных топлив. Данная система может быть использована на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях.

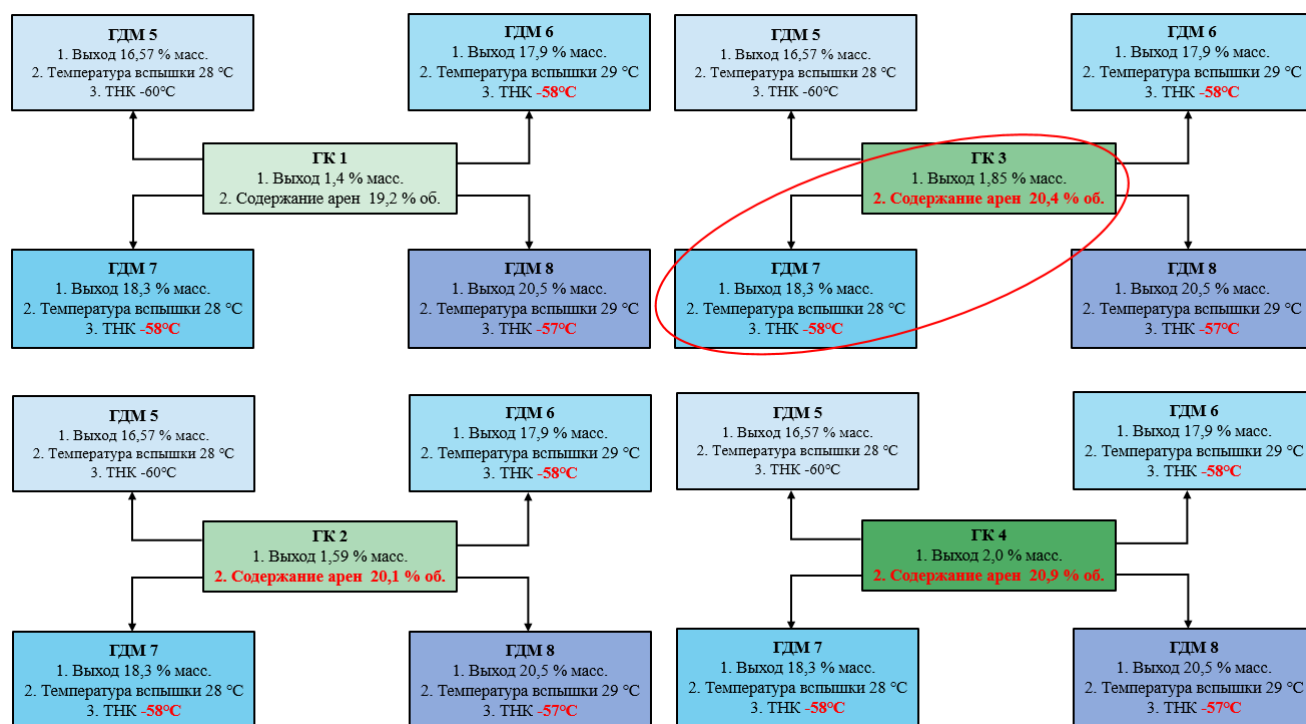


Рисунок 7.2 – Подход к созданию модельных смесей реактивного топлива ТС-1

Таким образом, показана возможность дальнейшего увеличения выпуска реактивного топлива марки ТС-1 за счет расширения фракционного состава керосинов ГК и ГДМ. При этом для указанных компонентов ряд значений показателей, предусмотренных ГОСТ, выходят за рамки требуемых. При смешении

состава керосинов ГК и ГДМ происходит взаимная компенсация недостаточных свойств керосинов ГК (низшая теплота сгорания, высота некоптящего пламени, содержание ароматики) и ГДМ (плотность, ТНК, иногда общая сера). В итоге товарное топливо ТС-1 будет соответствовать ГОСТ 10227-86 (высший сорт). При этом отбор керосина ГДМ вырос с 16,6 до 18,3 %, а выход керосина ГК вырос с 1,4 до 1,85 %. Суммарный выход топлива ТС-1 вырос с 16,6 до 20,15 %. Результаты исследований были применены в предприятии ПАО «Славнефть-ЯНОС» (приложение Б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе изучения состава и физико-химических свойств узких керосиновых фракций процессов атмосферной перегонки, гидродемеркаптанизации прямогонных керосиновых фракций и керосиновых фракций гидрокрекинга вакуумных дистиллятов установлено, что для узких фракций керосина гидрокрекинга температура начала кристаллизации ниже, чем у соответствующих узких фракций гидродемеркаптанизованного и прямогонного керосинов. Это обусловлено меньшим количеством высокомолекулярных *n*-алканов и высоким содержанием аренов, что обеспечивает высокую плотность, низкую температуру начала кристаллизации и делает их предпочтительными по данным показателям в составе реактивного топлива.

2. Выявлена взаимосвязь распределения меркаптанов в узких фракциях прямогонного керосина и исходной нефти. Показано, что среднее содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине составляет около 172 ppm, а в соответствующих фракциях нефти – 122 ppm. Установлено, что источником порядка 70 % меркаптанов в прямогонном керосине являются соединения исходной нефти, а 30 % образуются в результате разложения нестойких сернистых соединений в печах установок атмосферной перегонки нефти.

3. На основе изменения свойств узких 10-градусных фракций керосинов в зависимости от утяжеления их фракционного состава разработан подход, позволяющий оценивать максимальный отбор прямогонного керосина из нефти. Установлено, что для трубопроводной нефти, характерной для нефтеперерабатывающих предприятий центральных регионов России, потенциал прямогонной керосиновой фракции, как компонента реактивного топлива, прошедшего стадию гидродемеркаптанизации, составляет 16,57 %.

4. Разработаны варианты модернизации процессов атмосферной перегонки, позволяющие увеличить отбор прямогонного керосина на 5,4 %, и гидродемеркаптанизации прямогонных керосиновых фракций. Показано, что использование в процессе гидродемеркаптанизации прямогонных керосиновых

фракций отечественного алюмокобальтмолибденового катализатора «ГПК 302» позволяет получать высококачественные компоненты реактивных топлив как марки ТС-1, так и марки Джет А-1 с содержанием меркаптановой серы не более 30 ppm. Установлены оптимальные параметры процесса гидродемеркаптанации.

5. На основе предложенного подхода, исходя из критических характеристик реактивных топлив, выявлена и обоснована эффективность компаундирования керосиновых фракций процессов гидродемеркаптанации и гидрокрекинга с целью увеличения выпуска топлива марки ТС-1. Подход позволил увеличить выпуск прямогонного керосина с 16,57 до 18,30 %, а керосина гидрокрекинга с 1,40 до 1,85 %, при этом общий выход топлива марки ТС-1 увеличился до 20,15 %.

Дальнейшим развитием работы могут быть следующие исследования:

1) обобщение результатов применения метода, основанного на глубоком изучении состава и свойств узких фракций потоков современного нефтеперерабатывающего предприятия в данном и иных исследованиях, разработка блок-схемы применения метода с целью широкого использования для увеличения выпуска нефтепродуктов;

2) изучение условий протекания процесса гидродемеркаптанации реактивного топлива на современных катализаторах с целью снижения содержания общей серы в прямогонных топливах, полученных из высокосернистых нефтей;

3) исследование результатов высокотемпературного разложения нестойких сернистых соединений в присутствии водяного пара. Это потребует для проработки вопроса об использовании технологических схем с подачей водяного пара в колонну предварительного отбензинивания установок первичной переработки нефти для возможного снижения содержания меркаптанов в прямогонном керосине.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ГДМ – гидродемеркаптанализация

ГПК 302 – «HDT Selectum Hyperclean 302»

ДТ – дизельное топливо

ГО – гидроочистка

ТНК – температура начала кристаллизации

ТОС – термоокислительная стабильность

ГК – гидрокрекинг

Керосин ПГ – прямогонная керосиновая фракция

ВСГ – водородсодержащий газ

АТ – атмосферный блок установки первичной переработки нефти

Керосин ГДМ – гидродемеркаптанализованная керосиновая фракция

АСКТ – авиационное сконденсированное топливо

ПВКЖ – противоводо-кристаллизующие жидкости

Керосин ГК – керосиновая фракция гидрокрекинга

ИТК – истинная температура кипения

ЗТ – закрытый тигель

ВГ – вакуумный газойль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информационно-правовой портал «Гарант.ру». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71975292> (Дата обращения: 13.05.2024)
2. Информационно-правовой портал «Гарант.ру». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/72245136> (Дата обращения: 31.05.2024)
3. Габдрашитов, И.Р. Марки и состав топлив для реактивных двигателей, применяемых в авиации / И.Р. Габдрашитов, М.Р. Ахметгареев, Д.В. Кузьмин // Научный вестник Вольского военного института материального обеспечения: военно-научный журнал. – 2017. – № 1. – С. 76-81.
4. Бубнов, М.А. Маржинальность переработки прямогонных фракций современного НПЗ/ М.А. Бубнов, Н.В. Вахромов, И.В. Гудкевич, Э.В. Дутлов, Н.В. Карпов, Н.Р. Дынник, Е.А. Шарин, С.В. Дунаев, А.Л. Максимов, Л.С. Раткин, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2022. – № 1. – С. 54-57.
5. Манжелей, Е.А. Исследование низкотемпературных свойств смесей на основе топлива марки ТС-1 и растворителя децилин / Е.А. Манжелей, С.М. Сергеев, А.В. Соловьев, О.М. Соболева // Технологии энергообеспечения. Аппараты и машины жизнеобеспечения: Сборник статей II Всероссийской научно-технической конференции, Анапа, 17 сентября 2020 года. Том Часть 2. – Анапа: Федеральное государственное автономное учреждение Военный инновационный технополис «ЭРА» – 2020. – С. 5-11.
6. ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного Союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»: [техн. регламент: принят решением Комиссии Таможенного союза 18 окт. 2011 г., с Изменениями на 19.12.2019 г.]. – 2011. – 17 с.
7. ГОСТ 10227-86 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5, 6, с Поправкой). – М.: Стандартинформ. – 1987. – 11 с.

8. ГОСТ Р 52050-2006 Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Джет А-1). Технические условия (Издание с Изменениями N 1, 2). – М.: Стандартинформ. – 2007. – 13 с.
9. ГОСТ 12308-2013 Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей. Технические условия (Издание с Изменениями N 1). – М.: Стандартинформ. – 2015. – 13 с.
10. Рогозин, Н.А. Реактивные топлива. Второе переработанное и дополненное издание / Н.А. Рогозин. – М.: Гостоптехиздат – 1963. – 163 с.
11. Молоканов, А.А. Реактивное топливо РТ и ТС-1 Влияние технологий производства на эксплуатационные свойства / А.А. Молоканов, Н.И. Варламова, Г. А. Тарасов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2022. – № 2 (122). – С. 28-33.
12. Антонов, Д.В. Характеристики прогрева и испарения капель реактивного топлива и его суррогатов / Д.В. Антонов, К.Ю. Вершинина, Р.Е. Черкасов // Письма в Журнал технической физики. – 2023. – Т. 49, № 13. – С. 11-15.
13. Аматова, Б.К. Исследование свойств авиационного керосина //Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, Томск, 2-7 апреля 2018 г. Т. 2. – Томск – 2018. – Т. 2. – С. 371-372.
14. Дубовкин, Н.Ф. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. Справочник / Н.Ф. Дубровкин, В.Г. Маланичева, Ю.П. Массуров, Е.П. Федоров. – М.: Химия – 1985. – 240 с.
15. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологические аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Издательство «Техника» – 2001. – 382 с.
16. Никитин, А.А. Опыт разработки и эксплуатации процесса ГДМ реактивного топлива / А.А. Никитин, Е.Н. Карасев, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, Д.В. Борисанов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 11. – С. 7-12.

17. Wang, X. Review on the relationship between liquid aerospace fuel composition and their physicochemical properties / X. Wang, T. Jia, L. Pan, Q. Liu, Y. Fang, X. Zhang // Transactions of Tianjin University. – 2021. – V. 27. – P. 87-109.
18. Власенкова, Л.А. Химическая стабильность современных топлив для реактивных двигателей / Л.А. Власенкова, К.В. Шаталов, Н.М. Лихтерова // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2019. – № 2. – С. 107-117.
19. ГОСТ 9144-59 Топливо для двигателей. Метод определения термической стабильности. – М.: Стандартинформ. – 1959. – 13 с.
20. ГОСТ 17751-79 Топливо для реактивных двигателей. Метод определения термоокислительной стабильности в динамических условиях (с Изменением N 1). – М.: Стандартинформ. – 1980. – 7 с.
21. ГОСТ 11802-88 Топливо для реактивных двигателей. Метод определения термоокислительной стабильности в статических условиях (с Изменениями N 1, 2). – М.: Стандартинформ. – 1990. – 5 с.
22. Глиздинский, Р.И. Изучение возможности производства реактивного топлива Джет А-1 на установке первичной переработки нефти / Р.И. Глиздинский // Ratio et Natura. – 2020. – № 2.
23. Ахметов, А.В. Современные реактивные топлива / А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов. – Германия, Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing – 2013. – 124 с.
24. Спиркин, В.Г. Химмотология топлив: учебное пособие / В.Г. Спиркин; под ред. И.Г. Фукса. – М.: Нефть и газ – 2002. – 182 с.
25. Шарипов, А.Х. Полифталоцианиновый катализатор для демеркаптанизации керосиновых фракций / А.Х. Шарипов // Химия и технология топлив и масел. – 2008 г. – № 6. – С. 16-21.
26. Самохвалов, А.И. Демеркаптанизация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе / А.И. Самохвалов, Л.Н. Шабалина, В.А. Булгаков, А.Г. Ахмадуллина, Г.М. Нургалиева, А.С. Шабаетова // Химия и технология топлив и масел. – 1998 г. – № 2. – С. 43-44.

27. Ахмедов, С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие. часть 2. / С.А. Ахмедов – Уфа: Издательство УГНТУ – 1997. – 304 с.
28. Карпов, Н.В. Гидродемеркаптанизация – оптимальный способ получения реактивного топлива. Сравнение с гидроочисткой и окислительной демеркаптанизацией / Н.В. Карпов, Н.В. Вахромов, Э.В. Дутлов и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – № 4. – С. 38-43.
29. Арчакова, Р.Д. Влияние влажности на качество реактивного топлива / Р.Д. Арчакова, Л.Я. Ужахова, Л.И. Китиева // Международный научно-исследовательский центр «Endless light in science». – 2020. – № 3. – С. 120-124.
30. Нигметзянов, Н.С. Гидроочистка. Блок осушки гидрогенизата / Н.С. Нигметзянов, Е.И. Черкасова, Г.И. Шакирзянова // Вестник технологического университета. – 2017. – № 19. – С. 60-63.
31. Радченко, Е.Д. Получение реактивных топлив с применением гидрогенизационных процессов / Е.Д. Радченко. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим – 1980. – 94 с.
32. Махмудов, М.Ж. Исследование кинетики превращения вещества в процессе гидроочистки автомобильного бензина и дизельного топлива / М.Ж. Махмудов, М.Н. Цуканов, С.С.У. Саломов, М.С. Савриев // Science and Education. – 2021. – № 3. – С. 166-174.
33. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Академия – 2001. – 743 с.
34. Князьков, А.Л. Опыт эксплуатации блоков ГДМ реактивного топлива / А.Л. Князьков, Э. В. Дутлов, М. А. Бубнов, И. В. Гудкевич и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 6. – С. 9-11.
35. Вахромов, Н.Н. Эволюция технологической схемы процесса гидродемеркаптанизации реактивного топлива / Н. Н. Вахромов, Э. В. Дутлов, М. А. Бубнов, И. В. Гудкевич, А. Л. Максимов, К. Б. Рудяк, В. В. Фадеев, А. Н. Карпов, Д. В. Борисанов // Технологии нефти и газа. – 2023. – № 1. – С. 3-8.

36. Борисанов, Д.В. Разработка и внедрение отечественной технологии производства реактивного топлива / Д. В. Борисанов, Э. В. Дутлов, А. Л. Максимов, А. Н. Карпов // Бурение и нефть. – 2023. – № 02. – С. 36-39.
37. Борисанов, Д.В. Определение оптимальных условий гидрогенолиза сернистых соединений прямогонного реактивного топлива / Д.В. Борисанов, М.А. Бубнов, Н.Н. Вахромов, И.В. Гудкевич, Э.В. Дутлов, Н.В. Карпов, А.И. Гриценко, А.Л. Максимов, Л.С. Раткин, П.С. Иванов // Мир нефтепродуктов. – 2021. – №. 6. – С. 6-10.
38. Данилова, И.Г. Влияние кислотности высококремнеземных USY цеолитов на гидрокрекинг ВГО на NiMo/USY+ Al₂O₃ катализаторах / И.Г. Данилова, П.П. Дик, Т.П. Сорокина, М.О. Казаков, А.А. Гаюриенко, В.П. Доронин, Е.Е. Князев, И.И. Иванова, О.В. Климов, А.С. Носков // В сборнике Химия нефти и газа: материалы XII Международной конференции 26-30 сентября, Томск. – 2022. – С. 202-203.
39. Установка гидрокрекинга: принцип работы, схема, назначение [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://pronpz.ru/ustanovki/gidrokreking.html>
40. Никитин, А.А. Гидродемеркаптанизация или гидроочистка реактивного топлива – что выбрать? / А.А. Никитин, Е.Н. Карасев, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, Д.В. Борисанов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 12. – С. 5-8.
41. Wang, W.C. Techno-economic analysis of a bio-refinery process for producing Hydro-processed Renewable Jet fuel from Jatropha / W.C. Wang // Renewable Energy. – 2016. – Т. 95. – С. 63-73.
42. Юсуфжонов, О.Г. Применяемые топливо для газотурбинных двигателей в гражданской авиации / О.Г. Юсуфжонов // Educational Research in Universal Sciences. – 2023. – Т. 2. – №. 15. – С. 670-673.
43. Mawhood, B. Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects / B. Mawhood, E. Gazis, S. Jong, R. Hoefnagels, R. Slade // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 462-484.
44. Liu, G. Technical review on jet fuel production / G. Liu, B. Yan, G. Chen // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – V. 25. – P. 59-70.

45. Gonzalez-Garay, A. Unravelling the potential of sustainable aviation fuels to decarbonise the aviation sector / A. Gonzalez-Garay, C. Heuberger-Austin, X. Fu, M. Klokkenburg, D. Zhang, A. Made, N. Shah // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15. – №. 8. – P. 3291-3309.
46. Bauen, A. Sustainable Aviation Fuels: Status, challenges and prospects of drop-in liquid fuels, hydrogen and electrification in aviation / A. Bauen, N. Bitossi, A. Harris, K. Leow // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2020. – T. 64. – № 3. – C. 263-278.
47. Wei, H. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review / H. Wei, W. Liu, Q. Yang, J. Li // *Fuel*. – 2019. – V. 254. – P. 7-11.
48. Vardon, D.R. et al. Realizing «net-zero-carbon» sustainable aviation fuel / D.R. Vardon, B.J. Sherbacow, K. Guan, J.S. Heyne, Z. Abdullah // *Joule*. – 2022. – V. 6. – № 1. – P. 16-21.
49. Braun-Unkhoff, M. About the interaction between composition and performance of alternative jet fuels / M. Braun-Unkhoff, T. Kathrotia, B. Raunch, U. Riedel // *CEAS Aeronautical Journal*. – 2016. – T. 7. – C. 83-94.
50. Wang, W.C. Techno-economic analysis for evaluating the potential feedstocks for producing hydro-processed renewable jet fuel in Taiwan / W.C. Wang // *Energy*. – 2019. – T. 179. – C. 771-783.
51. Zhang L. Recent trends, opportunities and challenges of sustainable aviation fuel / L. Zhang, T.L. Butler, B. Yang // *Green energy to sustainability: strategies for global industries*. – 2020. – C. 85-110.
52. Watanasiri, S. Prediction of sustainable aviation fuel properties for liquid hydrocarbons from hydrotreating biomass catalytic fast pyrolysis derived organic intermediates / S. Watanasiri, E. Paulechka, K. Lisa, E. Christensen // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2023. – V. 7. – № 10. – P. 2413-2427.
53. Beal, C.M. Sustainability assessment of alternative jet fuel for the US Department of Defense / C.M. Beal, A.D. Cuellar, T.J. Wagner // *Biomass and Bioenergy*. – 2021. – V. 144. – P. 5-165.

54. Pan, L. Zeolite catalytic synthesis of high-performance jet-fuel-range spiro-fuel by one-pot Mannich-Diels-Alder reaction / L. Pan, J. Xie, G. Nie, Z. Li, X. Zhang, J.J. Zou // *AIChE Journal*. – 2020. – V. 66. – № 1. – P. 166-173.
55. Zhang, Y. Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons / Y. Zhang, D. Duan, H. Lei, E. Villota, R. Ruan // *Applied Energy*. – 2019. – V. 251. – P. 5-17.
56. Бородако, П.В. Синтетические реактивные топлива из альтернативного нефтяного сырья / П.В. Бородако, И.М. Попов, М.Н. Пациона, Н.И. Варламова // *Успехи химической физики. Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции. 3-7 июля, Черноголовка*. – 2016. – С. 217.
57. Третьяков, В.Ф. Получение авиационного топлива конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах // В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, А.Д. Будняк // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 3. – С. 241-241.
58. Яновский, Л.С. Получение из угля синтетических реактивных топлив, взаимозаменяемых с нефтяными топливами типа Джет А-1 и Т-8В / Л.С. Яновский, Н.И. Варламова, И.М. Попов, В.О. Самойлов, А.Б. Куликов, М.И. Князева, Р.С. Борисов, Д.Н. Рамазанов, А.Л. Максимов // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 101-113.
59. Corporan, E. Chemical, thermal stability, seal swell, and emissions studies of alternative jet fuels / E. Corporan, T. Edwards, L. Shafer, M.J. DeWitt // *Energy & fuels*. – 2011. – Т. 25. – № 3. – С. 955-966.
60. Патент RU (11) № 2739190 (13) C1 2019.07.25. Способ получения компонента высокоплотного и высокоэнергоемкого ракетного и авиационного топлива на основе 2-винилнорборнана (варианты). Патент России № 2739190. 2019. Бюл. № 36 С. В. Шорунов, Е.С. Пискунова, В.О. Самойлов, В.Г. Певгов, А.В. Кулик, К.Б. Рудяк, А. Л. Максим, М.В. Бермешев.
61. Franziska Mueller, F. Multiblend JET A-1 in Practice: Results of an R&D Project on Synthetic Paraffinic Kerosenes / F. Franziska Mueller, S. Majer, C. Marquardt, A. Zschocke // *Chemical engineering & technology*. – 2020. – V. 43. – №. 8. – P. 1514-1521.

62. Dinh, S. Power-to-Liquid fuels for aviation—Processes, resources and supply potential under German conditions / S. Dinh, U. Neuling, T. Zitscher, K. Martin // *Applied energy*. – 2020. – V. 277. – P. 115-578.
63. Глаголева, О.Ф. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин, И.В. Пискунов, М.Р. Усманов // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 5. – С. 577-585.
64. Большаков, Г.Ф. Физико-химические основы образования осадков в реактивных топливах = Осадки в реактивных топливах / Г.Ф. Большаков. – Ленинград: Химия. – 1972. – 231 с.
65. Самохвалова, Т.В. Влияние присадок фенольного типа на термоокислительную стабильность реактивного топлива марки ТС-1 / Т.В. Самохвалова, С.В. Вдовина; Под редакцией А.И. Востроцева // *Актуальные вопросы современных исследований. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции, 9 июня, Кишинева, Молдавия*. – 2020. – С. 47-51.
66. Самохвалова, Т.В. Влияние антиокислительной присадки агидол-1 на термоокислительную стабильность реактивного топлива марки ТС-1 / Т.В. Самохвалова, С.В. Вдовина; Под редакцией А.И. Востроцева // *Наука XXI века: актуальные вопросы, инновации и векторы развития. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции, 17 апреля, Минск, Беларусь* – 2020. – С. 44-48.
67. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4 ч. Часть вторая. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия. – 2015. – 400 с.
68. Карпов, Н.В. Технологическая схема ПАО «Славнефть-ЯНОС» / Н.В. Карпов, Н.Н. Вахромов, Э.В. Дутлов, М.А. Бубнов, И.В. Гудкевич, В.М. Капустин, Е.А. Чернышева, А.В. Тарасов, Д.В. Борисанов // *Мир нефтепродуктов*. – 2021. – №. 1. – С. 13-19.
69. ГОСТ Р 51858-2020 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2025. – 10 с.

70. Карпов, А.Н. Комплексный анализ свойств узких фракций керосинов различной природы / А.Н. Карпов, А.В. Тарасов, Д.В. Борисанов // Технологии нефти и газа. – 2024. – № 4. – С. 3-11.
71. Иванова, Л.В. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, Е.А. Буров // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – №. 6. – С. 478.
72. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем. – 2002. – 673 с.
73. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти: учебник для учреждений среднего профессионального образования / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – Москва: Химия – 2013. – 495.
74. Некипелов, Ю.Г. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости. Учебное пособие для вузов гражданской авиации / Ю.Г. Некипелов. – Киев: КИИГА – 1986. – 86 с.
75. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти / В.М. Капустин, О.Ф. Глаголева, Т.Г. Гюльмисарян, Е.А. Чернышева, С.Г. Рогачев, Л.А. Смирнова, Т.П. Клокова, Р.Г. Яушев, Ю.В. Кожевникова; Под ред. О. Ф. Глаголевой – М.: Химия, КолосС. – 2007. – 400 с.
76. Резников, М.Е. Авиационные топлива и смазочные материалы. / М.Е. Резников; Учебное пособие под редакцией А.Г. Крутилина. – М.: Военное издательство министерства обороны России – 2003. – 234 с.
77. Кулик, Н.С. Авиационная химмотология. Топлива для авиационных двигателей. Теоретические и инженерные основы применения / Н.С. Кулик, Э.В. Лузик, Н.В. Ладогубец – Киев: Издательство НАУ – 2015. – 557 с.
78. Саблина, З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив / З.А. Саблина – М.: Химия – 1972. – 279 с.
79. Карпов, А.Н. Анализ потенциала и технической возможности увеличения отбора керосина от нефти / А.Н. Карпов, А.В. Тарасов, Д.В. Борисанов // Технологии нефти и газа. – 2024. – № 3. – С. 10-16.

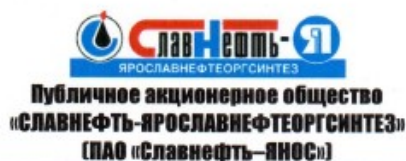
80. Карпов, А.Н. О способе подачи сырья на блок гидродемеркаптанзации реактивного топлива установки АВТ / А.Н. Карпов, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2024. – № 5. С. 12-16.
81. Карпов, А.Н. Определение максимально возможного выхода реактивного топлива из трубопроводной нефти, характерной для центра европейской части РФ / А.Н. Карпов, А.В. Тарасов, А.Н. Сулейманов, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2024. – № 5. – С. 18-24.
82. Карпов, А.Н. О природе меркаптанов, содержащихся в прямогонных фракциях реактивного топлива / А. Н. Карпов, В. В. Фадеев, К. Б. Рудяк, А. Л. Максимов, А. В. Тарасов, Э. В. Дутлов, П. С. Иванов, Д. В. Борисанов // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 6. – С. 3-6. [Karpov A.N. Nature of Mercaptans in Straight-Run Jet Fuel Fractions / A. N. Karpov, V. V. Fadeev, K. B. Rudyak, A. L. Maksimov, A. V. Tarasov, E. V. Dutlov, P. S. Ivanov, D. V. Borisanov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – №. 6. – P. 913-917.]
83. Патент RU (11) № 2806044 (13) C1 2017.05.17. Способ демеркаптанзации керосиновых фракций // Патент России № 2806044. 2023. Бюл. № 30 / А. Н. Карпов, Э. В. Дутлов, Д. В. Борисанов.
84. ГОСТ 32595-2013 Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Джет А-1). Технические условия (с Поправкой). – М.: Стандартинформ. – 2015. – 16 с.
85. Айвазов, Б.В. Физико-химические константы сераорганических соединений / Б.В. Айвазов, С.М. Петров, В.Р. Хайруллина; Под ред. Авайзова Б.В. – М.: Химия. – 1964. – 280 с.
86. Карпов, А.Н. Увеличение выпуска реактивного топлива марки ТС-1 компаундированием керосинов различного происхождения / А.Н. Карпов, А.В. Тарасов, А.Н. Сулейманов, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2024. – № 7. С. 18-25.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

CAPEX	млн. руб.			млн. руб.	Income (per year)	1000000	налог на прибыль	налог на имущество	
ПИР	200	200 000 000,00 Р		Чистая прибыль	3100	3 100 000 000,00 Р	20%	2,20%	
Оборудование	1700	1 700 000 000,00 Р		После налогов	2425,44	2 425 440 000,00 Р			
СМР	1100	1 100 000 000,00 Р							
		- Р							
Итого	3000	3 000 000 000,00 Р							
				FCF	ADCF	DCF	DPP	DR	DM
Income	Expense	Year	Date	Free Cash Flow	Additive Cash Flow	Discounted Cash Flow (DM)	Discounted Payback Period	Discount Rate	Discount multiplier
0	1 500 000 000,00 Р	1	01.01.2025	- 1 500 000 000,00 Р	- 1 352 504 452,00 Р	- 1 352 504 452,00 Р	1	23%	0,901669635
0	1 500 000 000,00 Р	2	01.01.2026	- 1 500 000 000,00 Р	- 2 465 648 870,56 Р	- 1 113 144 418,56 Р	1	22%	0,742096279
2 425 440 000,00 Р		3	01.01.2027	2 425 440 000,00 Р	928 069 935,52 Р	1 537 578 935,04 Р	1	20%	0,633938145
2 425 440 000,00 Р		4	01.01.2028	2 425 440 000,00 Р	353 245 843,68 Р	1 281 315 779,20 Р	0,72431008	20%	0,528281788
2 425 440 000,00 Р		5	01.01.2029	2 425 440 000,00 Р	1 421 008 993,02 Р	1 067 763 149,33 Р	0	20%	0,440234823
2 425 440 000,00 Р		6	01.01.2030	2 425 440 000,00 Р	2 396 985 795,89 Р	975 976 802,88 Р	0	18%	0,40239165
2 425 440 000,00 Р		7	01.01.2031	2 425 440 000,00 Р	3 224 084 781,38 Р	827 098 985,49 Р	0	18%	0,341009873
2 425 440 000,00 Р		8	01.01.2032	2 425 440 000,00 Р	4 020 896 323,56 Р	796 811 542,17 Р	0	16%	0,328522471
2 425 440 000,00 Р		9	01.01.2033	2 425 440 000,00 Р	4 707 802 825,43 Р	686 906 501,87 Р	0	16%	0,283209027
2 425 440 000,00 Р		10	01.01.2034	2 425 440 000,00 Р	5 299 963 602,91 Р	592 160 777,48 Р	0	16%	0,244145713
2 425 440 000,00 Р		11	01.01.2035	2 425 440 000,00 Р	5 859 029 771,25 Р	559 066 168,34 Р	0	15%	0,230500927
2 425 440 000,00 Р		12	01.01.2036	2 425 440 000,00 Р	6 345 174 265,45 Р	486 144 494,21 Р	0	15%	0,200435589
2 425 440 000,00 Р		13	01.01.2037	2 425 440 000,00 Р	6 816 672 307,82 Р	471 498 042,36 Р	0	14%	0,19439691
2 425 440 000,00 Р		14	01.01.2038	2 425 440 000,00 Р	7 282 506 699,56 Р	465 834 391,74 Р	0	13%	0,192061808
2 425 440 000,00 Р		15	01.01.2039	2 425 440 000,00 Р	7 751 459 579,06 Р	468 952 879,50 Р	0	12%	0,193347549
Net present value	NPV	7 751 459 579,06 Р		Проходные для инвестиционного меморандума					
Initial rate of return	IRR	37%	20%	IRR по ПАО "НК"РОСНЕФТЬ"					
Profitability Index	PI	2,58	1,4	PI по ПАО "Газпромнефть"					
Discounted payback period	DPP	3,72							

Рисунок 1 – Расчет основных экономических показателей

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Почтовый адрес: Московский пр-т, д. 130, г. Ярославль, 150023
 Телефон: (4852) 44-03-57, 49-81-00; Факс: (4852) 40-76-76
 E-mail: post@yanos.slavneft.ru
 http://www.yanos.slavneft.ru
 ОКПО 00149765 ОГРН 1027600788544
 ИНН 7601001107 КПП 7607250001

на № _____ от _____ № _____

В диссертационный совет
 ФГБОУ ВО КНИТУ

Уважаемые господа!

Настоящим письмом подтверждаем, что предложенные Карповым Андреем Николаевичем результаты научно-технических исследований, изложенные в диссертационной работе посвященной увеличению производства реактивного топлива, использованы в ПАО «Славнефть-ЯНОС», а именно:

- увеличение отбора прямогонной керосиновой фракции на установках первичной переработки нефти, исходя из выявленных закономерностей зависимости физико-химических свойств узких фракций от утяжеления фракционного состава;
- увеличение выпуска реактивного топлива марки ТС-1 за счет оптимального компаундирования компонентов (гидродемеркаптанализированной керосиновой фракции и керосиновой фракции гидрокрекинга);
- применение нового отечественного алюмо-кобальт-молибденового катализатора, разработанного для процесса гидродемеркаптанализации, позволяющего получать высококачественные компоненты реактивных топлив с содержанием серы не более 30 ppm.

И.о Генерального директора



Н.Н. Вахромов

