

УДК 662.75:621.593.3

В.В. Єфіменко, канд.техн.наук, доц.

Т.Т. Мороз, студ.

С.В. Єфіменко, студ.

**ІННОВАЦІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА РЕАКТИВНИХ ПАЛИВ**

*Розглянуто технологічні процеси виробництва реактивного палива ТС-1 на Кременчуцькому нафтопереробному заводі та можливість удосконалення методів доочищення і стабілізації за допомогою бентонітових глин.*

*The technological processes of jet fuel TC-1 production and possibility of additional refinement and stabilization methods introduction by means of bentonite clays at the Kremenchug Refinery are considered.*

**Вступ**

Основними виробниками палива для повітряно-реактивних двигунів у нашій державі є Одеський, Кременчуцький та Лисичанський нафтопереробні заводи.

Сучасні тенденції нафтопереробки полягають у тому, що постають певні проблеми, пов'язані з погіршенням якості нафти.

У загальному нафтовому балансі зростає частка так званої важкої, високосірчистої нафти, яка містить велику кількість асфальтенів, що призводить до низької якості дистилатів.

Наслідком цього є необхідність застосування більш глибокої очистки нафти або дистилатів для перетворення їх у товарні продукти.

**Аналіз досліджень та публікацій**

Установки первинної переробки нафти покладено в основу всіх нафтопереробних заводів. Від їх роботи залежить якість та вихід отриманих компонентів палива, а також сировини для вторинних процесів переробки нафти.

Паливо ТС-1 виготовляють з прямогонної фракції нафти з межами википання 140–280 °С, а також шляхом змішування прямогонного та гідрочищеного компонентів (змішане паливо). Для поліпшення протизносних властивостей та хімічної стабільності вміст гідрочищеного компонента в суміші не повинен перевищувати 88 %.

Технологія виготовлення авіаційного палива включає в себе такі стадії:

- виробництво прямогонної фракції палива для реактивних двигунів;
- виробництво гідрочищеної фракції;
- виготовлення товарного палива ТС-1.

Прямогонна фракція палива для реактивних двигунів виробляється на установках первинної переробки нафти, а її якість повинна відповідати вимогам СТП 0152307.02.58.

Головною рисою новітньої технології в області переробки нафти передбачається скорочення частки первинної переробки серед інших процесів.

Для переробки нафти з показниками якості, що поступово погіршуються, і отримання палива, до якого висуваються все більш високі вимоги, потрібні нові виробничі потужності та модернізація нафтопереробних заводів. У таблиці наведено оціночні дані за сумарними світовими потужностями, розподіленими за окремими технологічними установками [1].

**Нафтопереробні потужності світу за окремими процесами, млн. барель/доба**

Технологічний процес	2006 р.	2007р.	2008 р.	2009 р.
Атмосферна перегонка	84,95	86,46	87,95	89,49
Вакуумна перегонка	27,81	28,29	28,79	29,29
Коксування	4,45	4,57	4,7	4,83
Каталітичний крекінг	14,65	14,81	14,98	15,15
Риформінг	11,36	11,37	11,4	11,44
Гідрокрекінг	5,95	6,27	6,6	6,96
Гідроочистка	45,41	47,23	49,12	51,08

Таким чином, треба вирішувати завдання переведення українських нафтопереробних заводів з простої схеми переробки на класичну з глибиною переробки нафти понад 80 % [2].

**Постановка завдання**

У промислово розвинених країнах вимоги до якості палива стають все більш жорсткими. Новими стандартами ЄС (Євросоюзу) вміст сірки обмежується 350 млн<sup>-1</sup>, а з 2005 р. не повинен перевищувати 50 млн<sup>-1</sup>, вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів при цьому не повинен перевищувати 11 %, а в перспективі його планують зменшити до 6 %.

Під час виробництва палива ТС-1 вміст фактичних смол в ньому сягає 5 мг/100 см<sup>3</sup>, що засвідчує про недосконалість процесу його очищення.

### Розв'язання завдання

З установки первинної переробки прямогонна фракція нафти направляється на установку гідроочистки, на якій відбувається її очищення від сірковмісних, азотистих, кисневмісних, металоорганічних сполук, а також насичення ненасичених і ароматичних вуглеводнів. Процес гідроочистки оснований на реакціях помірної гідрогенізації, які перебігають на алюмокобальтмолібденовому каталізаторі за наявності водневмісного газу, в результаті яких органічні сполуки сірки, азоту і кисню перетворюються у вуглеводні з виділенням сірководню, аміаку та води, а олефіни перетворюються в більш стабільні вуглеводні парафінового або нафтового рядів залежно від природи вихідної сировини.

Одночасно з реакціями руйнування гетероатомних сполук і насичення ненасичених вуглеводнів перебігають численні реакції: ізомеризація нафтових і парафінових вуглеводнів, гідрування ароматичних вуглеводнів, гідрокрекінгу та ін.

На сам процес гідроочистки впливають такі умови: кількість сировини, об'ємна швидкість подавання сировини, співвідношення об'ємів водневмісного газу та сировини, об'ємна частка водню в циркулюючому газі, температура, тиск, активність каталізаторів.

Об'ємною швидкістю називають співвідношення об'єму рідкої сировини, яка подається в реактор за 1 год до загального об'єму каталізатора.

Глибина очищення сировини залежить від об'ємної швидкості, а об'ємна швидкість від природи сировини та масової частки сірки в ній. Чим вище продуктивність секції за сировиною при постійному об'ємі каталізатора в реакторі, тим вище об'ємна швидкість. Зі збільшенням об'ємної швидкості зменшується час контакту сировини з каталізатором і знижується глибина переробки. Вибираючи об'ємну швидкість, ураховують температуру та тиск процесу, склад сировини і стан каталізатора. Оптимальна об'ємна швидкість під час гідроочистки прямогонної фракції 140–280 °С не повинна перевищувати 10 год<sup>-1</sup>.

Процес гідроочистки проводиться з надлишковою кількістю водню. Збільшення об'єму циркулюючого газу, який подається на змішування з сировиною, знижує коксоутворення на каталізаторі та збільшує швидкість процесу, однак помітне підвищення швидкості реакції при цьому відбувається лише до певної межі. Низька кратність циркуляції веде до зниження швидкості вилучення сірковмісних сполук. Тому оптимальне співвідношення об'ємів водневмісного газу і сировини має становити не менше 250.

Зі збільшенням об'ємної частки водню в циркулюючому газі збільшується швидкість видалення гетероатомів. Вимоги до об'ємної частки водню в циркулюючому газі визначаються якістю сировини: прямогонні фракції очищаються газом з меншою часткою водню, крекінгові – з більшою об'ємною часткою, але вміст водню у водневмісному газі має бути не менше 65 %.

Реакції гідрування сірковмісних сполук протікають в певному температурному інтервалі. Найбільш сприятливим є інтервал температур 310–370 °С. З підвищенням температури вище 310 °С ступінь гідрування сірчанних та ненасичених сполук збільшується. Зі зростанням температури понад 370 °С ступінь гідроочистки незначно збільшується завдяки посиленню реакцій гідрокрекінгу та відкладанню коксу на каталізаторі. З підвищенням температури посилюються реакції дегідрування біциклічних нафтенів, а витрати водню на гідроочистку знижуються. Важка сировина очищається за більш низької температури, ніж легка сировина.

Під час роботи на свіжому каталізаторі температура газосировинної суміші на вході в реактор не повинна перевищувати 350 °С. Ця умова забезпечує тривалу роботу каталізатора без регенерації. Зі зниженням активності каталізатора температура газосировинної суміші на вході в реактор може підвищуватися.

Тиск суттєво впливає на процес очищення нафтопродуктів від сірки. Для того, щоб досягнути одного й того ж ступеня гідроочистки, необхідно при низькому тиску знизити об'ємну швидкість подавання сировини. Підвищення тиску сприяє прискоренню реакції. В інтервалі від 2 до 5 МПа зі збільшенням тиску ступінь конверсії гідроочистки та термін служби каталізатора підвищуються, але в межах від 4 до 5 МПа зростання ступеня гідроочистки від підвищення тиску незначне. Зі зростанням тиску в системі гідроочистки підвищується парціальний тиск водню, який переважно, впливає на глибину гідроочистки.

Парціальний тиск водню залежить від загального тиску в системі гідроочистки, співвідношення водневмісного газу та парів сировини на вході в реактор, об'ємної частки водню у водневмісному газі. Швидке зниження тиску спричиняє руйнування каталізатора.

Зменшення тиску без попереднього зниження температури може викликати утворення відкладень коксу на каталізаторі.

Висока активність каталізаторів дозволяє проводити процес з більшою об'ємною швидкістю, що підвищує глибину очищення.

Тому свіжий каталізатор ГДК-202, який застосовують на вітчизняних НПЗ, повинен мати індекс активності не менше 90 %.

Для досягнення потрібного рівня активності каталізатор активують сульфуванням, за якого окисні форми активних елементів нікелю, молібдену і кобальту переходять в більш активні сульфідні.

У процесі експлуатації активність каталізатора знижується за рахунок відкладень коксу на його поверхні. Для відновлення активності проводять пароповітряну регенерацію каталізатора.

Поступово каталізатор «старіє» за рахунок рекристалізації та зміни структури поверхні, а також через адсорбцію на його поверхні металлоорганічних речовин, які блокують активні центри. У цьому випадку активність каталізатора втрачається і його замінюють на свіжий. Термін дії каталізатора у форреакторі становить 8–10 місяців. Для підвищення ефективності роботи українських нафтопереробних заводів бажано:

- використовувати систему високоактивних Al-Ni-Mo або Al-Co-Mo каталітичних композицій, які мають підвищені гідруючі функції щодо сполук сірки і поліциклічних ароматичних вуглеводнів;

- підвищити парціальний тиск водню за максимальних загального тиску і відношення водень-сировина;

- зменшити температуру кінця кипіння вихідного газойлю;

- замінити вузли стабілізації і очистки газів від сірководню та печі.

Як альтернатива пропонується докорінна реконструкція морально застарілих установок гідроочистки з заміною старих реакторів об'ємом до 15 м<sup>3</sup>, що працюють під тиском близько 3,5 МПа, на реактори об'ємом не менш ніж 50 м<sup>3</sup>, що розраховані на роботу під високим тиском (6–7 МПа).

На сучасних нафтопереробних заводах для видалення слідів води, ПАР, механічних домішок і стабілізації кольору авіаційного палива можна застосовувати його промивання за технологією Mercox (або Merichem). В обох технологіях для промивання палива використовується каустик. Однак ці недорогі системи мають відносно низьку адсорбуючу властивість і потребують частої заміни.

Для більш глибокого вилучення з палива сірко-, азото-, кисневмісних з'єднань та нестабільних до окиснення вуглеводнів пропонується застосовувати дешевий природний адсорбент – бентонітову глину. Вона складаються не менше ніж на 60–70 % із мінералів групи монтморілоніта, що мають високу зв'язуючу здатність, адсорбційну та каталітичну активність.

Запропоновано технологічну схему доочищення реактивного палива бентонітовою глиною (див. рисунок).

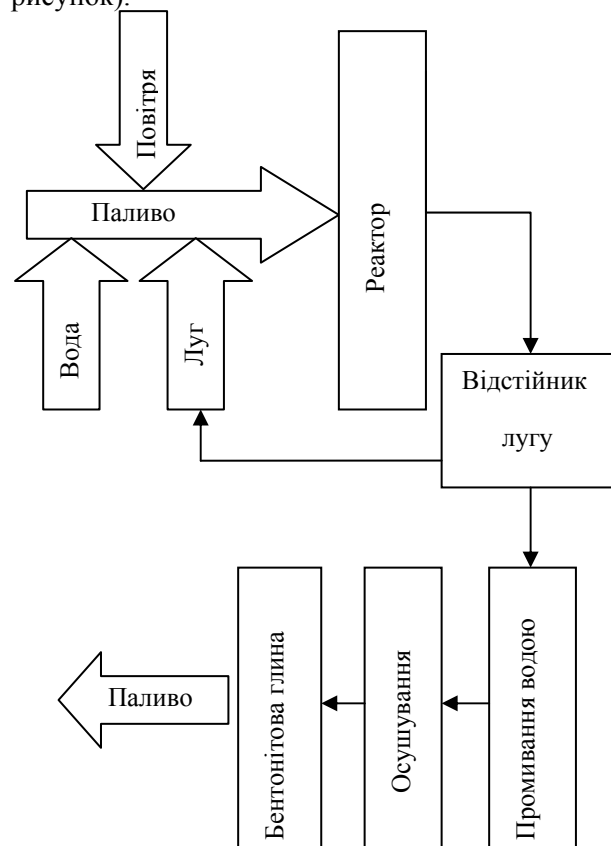


Схема доочищення та стабілізації реактивного палива

Як показали лабораторні дослідження, якщо пропускати 200 см<sup>3</sup> палива ТС-1 через колону, заповнену бентонітовою глиною, вміст фактичних смол у паливі зменшується з 5 мг на 100 см<sup>3</sup> до 2 мг на 100 см<sup>3</sup>, що підтверджує її відмінну здатність висвітлювати нафтопродукти, ефективно забезпечуючи стабільність кольору.

## Висновки

Застосування бентонітової глини дозволяє підвищити ефективність процесу гідроочистки реактивного палива, зменшити вміст металів, коксу, смол, сполук азоту у цільовому продукті. При цьому досягається зниження енерговитрат як в процесі експлуатації, так і при регенерації каталізатора.

## Література

1. Назарчук Л.М. Інновації в нафтегазовому комплексі: монографія / под ред. Г.Г. Бурлаки. – К.: Нац. академія управління, 2007. – 280 с.
2. Мецержаков С.В., Хлебінська О.А., Петров С.И. Нові технології в розв'язанні екологічних проблем нафтегазового комплексу // Хімія і технологія топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 8–12.