

Проведено аналіз впливу основних параметрів газової фракції, яка виділена традиційною дистиляцією та з застосуванням мембранних технологій, як базової сировини на якість авіаційного палива. За допомогою експериментальної мембранної установки з сирової нафти виділена газова фракція. Дослідження фізико-хімічних властивостей газової фракції показали, що в отриманому за допомогою первапорації гасі відсутні кислоти, молекули води, вміст сірки знижено, а кількість аренів незначна

Ключові слова: авіаційний гас, первапорація, процеси переробки нафти, мембрана, полімер, суміш вуглеводнів

Проведен анализ влияния основных параметров керосиновой фракции, выделенной традиционной дистиляцией и с применением мембранных технологий, как базового сырья на качество авиационного топлива. С помощью экспериментальной мембранной установки из сырой нефти выделена керосиновая фракция. Исследование физико-химических свойств керосиновой фракции показали, что в полученном с помощью первапорации керосине отсутствуют кислоты, молекулы воды, содержание серы снижено, а количество аренов незначительно

Ключевые слова: авиационный керосин, первапорация, процессы переработки нефти, мембрана, полимер, смесь углеводородов

УДК 628.316.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.73381

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ НЕФТИ БАЗОВОГО АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра биотехники и инженерии
факультета биотехнологии и биотехники
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Кандидат физико-математических наук
Директор
ДП «Грузино-украинский дом»
пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001
E-mail: geometec@gmail.com

1. Введение

Топливо органического происхождения для заправки авиадвигателей или авиационных турбин представляет собой смесь большого количества разных углеводородов с разным структурным строением молекул, детерминированным только основными требованиями физико-химических параметров конечного продукта. Авиационное топливо на основе керосина или авиационный керосин (АК) в своем составе имеет вещества с количеством углерода в пределах $C_8 - C_{15}$. Все основные параметры АК зависят от качественного и количественного химического состава топлива. Учитывая тот факт, что основой АК является керосин, очевидна взаимосвязь между исходным керосином и АК.

На сегодняшний день базовый для АК керосин получают в основном или прямой перегонкой (дистиляцией) или ректификацией. Однако данные технологии не гарантируют получение исходного керосина с необходимыми параметрами, которые могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к АК. Для устранения недостатков и достижения нужных параметров приходится применять разные химические добавки. Применение мембранных технологий в процессе получения керосиновой фракции с приемлемыми параметрами для последующего его использования в качестве АК без применения дополнительных присадок во многом

упростит и удешевит получение качественного авиационного топлива.

2. Анализ литературных данных и постановка задачи

Авиационный керосин представляет собой керосин с добавлением определенных присадок или, как говорят, «стероидов». Существуют разные типы АК, однако все они содержат химические вещества предназначения, которых обеспечить полное и эффективное горение топлива в турбинах и продление срока эксплуатации двигателя. В связи с этим, имея в распоряжении широкую фракцию керосина ($120 - 310^\circ C$) и жестко детерминированные требования к определенным типам АК, необходимо выделить из широкой фракции керосина только те компоненты, которые наиболее подходят к базовому топливу данного типа, и после этого добавить «стероиды» для достижения необходимых параметров АК [1, 2].

Для АК на базе широкой фракции керосина важную роль играют физико-химические параметры керосина. Керосин, или парафиновое масло, является промежуточной между бензиновой и дизельной фракцией. Однако, исходя из температур перегонки $120 - 310^\circ C$, необходимо отметить тот факт, что компоненты керосиновой фракции при температурах перегонки $>120^\circ C$

начинают смешиваться с компонентами бензиновой фракции (35–210 °C). А при температурах >160 °C в процессе включаются компоненты дизельной фракции (160–350 °C) [3]. Таким образом, можно заключить, что когда говорим о керосиновой фракции, то имеем в виду смесь компонентов всех трех светлых фракций.

Традиционные технологии переработки нефти, такие как прямая перегонка или ректификация, не могут обеспечить «чистое» разделение соседних светлых фракций без смешивания отдельных компонентов связи с близости температур кипения [3]. Для того чтобы установить, соответствует ли данная смесь по своим физико-химическим свойствам керосину, необходимо определить ее основные параметры и сравнить их с требованиями, предъявляемыми керосину. Что касается АК, то в зависимости от типа АК существуют определенные разбросы по величинам основных параметров, однако качественно всем видам АК свойственен одинаковый перечень основных параметров. Здесь мы рассмотрим некоторые из них. Сравним их с такими же параметрами, характеризующими керосин, и определим пути получения АК из керосина технологическим путем без дополнительных присадок. В качестве АК рассмотрим широко используемые в США топлива Jet A [1, 2, 4].

Для сравнения выберем только основные, так называемые критические параметры Jet A. Эти параметры больше зависят от химических свойств топлива, чем от его физических характеристик и, в связи с этим, во многом подчиняются изменениям химического состава топлива. Содержание в них каждого класса углеводородных соединений, таких как парафины, нафтены, ароматические или другие специфические химические соединения во многом определяют критические параметры, представленные ниже:

а) *теплота сгорания* (часто в технике применяют параметр *теплотворная способность* топлива, однако, физический смысл этих параметров физически не отличаются друг от друга) – от данного параметра прямо зависит летный ресурс авиации и желателен максимум его величины. Углеводородные авиатоплива, в частности на основе керосина, должны иметь теплоту сгорания в пределах 37 000–47 000 кДж/кг. Исследования показали, что теплота сгорания авиатоплива линейно увеличивается с увеличением содержания водорода. Содержание азота и кислорода при допустимых пределах изменения концентрации серы 0–0,4 % незначительно может влиять на величину теплоты сгорания [4, 5];

б) *точка замерзания и температура застывания*. Во время полета самолет подвергается воздействию низких температур. В связи с этим, вследствие процесса замерзания авиатоплива не должно засорять фильтры во время управления. В спецификации АК Jet A есть требование по этому параметру – максимальное значение, которого должно быть – 40 °C. Авиационный керосин состоит из множества индивидуальных углеводородов, каждый из которых имеет свою точку замерзания. Поэтому когда температура начинает падать, в первую очередь возникают кристаллы парафина у тех соединений углеводородов, у которых точка замерзания выше. При дальнейшем падении температуры образуется все больше кристаллов и в итоге получаем углеводороды очень близкие к твердо-блочному состоянию. Точка замерзания в АК определяется как температура, при которой последний парафино-

вый кристалл расплавляется во время нагрева АК, который предварительно был охлажден до состояния формирования кристаллов. Таким образом, точка замерзания значительно выше, чем температура, при которой происходит полное застывание АК. Температуру застывания не следует путать с точкой замерзания. Температура застывания является самой низкой температурой, при которой нефть еще будет течь или прокачивается насосом. Максимальные и минимальные значения температуры застывания обеспечивают то температурное окно, где АК может быть как в жидком, так и в твердом состоянии. Данные температуры застывания особенно полезны для предотвращения эффекта воздействия парафина на поток АК. Обычно величина температуры застывания находится в пределах 4–15 °C ниже температуры точки замерзания для тех или иных типов АК [4, 5];

в) *состав*. Как отмечали выше, АК на базе керосина состоит из большого количества разных углеводородов. Современные, традиционные технологии не в состоянии разделять, а тем более выделять индивидуальные соединения, присутствующие в АК. Таким образом, невозможно определять их количества. Класс этих соединений по размерам веществ (молекулярный вес, количество углеродов, форма молекул) можно ограничивать с помощью дистилляции или ректификации, а также требованиями к продукту по основным параметрам, таким, как точка замерзания. АК на базе керосина имеет в своем составе соединения с количеством углеродов от 8 до 16 единиц. Однако в некоторых АК применяется более узкий спектр соединений по количеству углеродов от 5 до 15 единиц [5, 6].

В основном АК состоит из парафинов, нафтенных, ароматических углеводородов. Когда АК разного типа различают друг от друга величинами основных параметров, то это в основном зависит от состава разных классов углеводородов. Можно с уверенностью констатировать, что углеводородный состав определяет величины множества основных параметров АК. Следует отметить, что температура кипения у углеводородных соединений одного класса растет с увеличением количества углеродов. Для соединений с равным количеством углеродов температура кипения зависит от класса соединений и растет от изопарафинов, н-парафинов, нафтенных и ароматики. Разница между температурами кипения, например, изопарафинов и ароматических углеводородов с одинаковым количеством углеродов составляет 40–50 °C [4]. Данная величина намного превышает разницу кипения между соединениями одного и того же класса, отличающимися одним углеродом (примерно 20 °C). Например, соединение с температурой кипения близко 225 °C, что является примерно серединой температур кипения АК на основе керосина, может быть ароматическим с C₁₀, или нафтенным C₁₁ или же парафином C₁₂. Температура замерзания также увеличивается с увеличением количества углеродов в каждом классе веществ. Однако, строго зависит от формы строения молекул. Такие соединения, как нормальные парафины и незамещенные ароматические углеводороды, замораживаются (образуются кристаллы) при более высоких температурах, чем другие соединения с таким же количеством углеродов, вследствие того, что их форма позволяет им легче упаковываться в кристаллические структуры [4, 7].

Как уже отмечали выше, основная проблема – это кристаллизация топлива при низких температурах. В принципе все углеводородные соединения подвержены кристаллообразованию, однако установлено, что большая концентрация длинных, линейных *n*-алканов в АК увеличивает температуру застывания. От углеводородного состава АК зависит плотность и теплота сгорания. Плотность увеличивается с увеличением количества углеродов в одном и том же классе веществ. Для соединений с равным числом углеродов плотность по классам увеличивается от парафинов, потом нафтенны и ароматические. Для соединений с одинаковым количеством углеродов, энергоёмкость на единицу веса (специфическая, массовая энергия) по классу следующая – ароматические, затем нафтенны, потом парафины.

Диаметрально противоположна ситуация для энергоёмкости, соответствующей единице объёма (специфическая объёмная энергия). Вязкость зависит больше от числа углеродов, чем от класса веществ. При заданном количестве углеродов нафтенны имеют чуть большую вязкость, чем парафины или ароматические. Суммируя взаимосвязь между классами углеводородных соединений и свойствами АК, можно добавить, что нормальные парафины имеют низкое содержание объёмной энергии и очень низкую низкотемпературную текучесть. Ароматические соединения имеют высокую объёмную энергию, но низкую теплоту сгорания и низкотемпературную текучесть. Изо-парафины и нафтенны являются по своим свойствам нечто средним между парафинами и ароматическими соединениями. Для смесей величина некоторых параметров преимущественно усредняется в зависимости от величины индивидуальных компонентов смеси. Те параметры, которые подвергаются такому рода аппроксимации, называют объёмными свойствами или параметрами. Величины некоторых других свойств детерминируются присутствием индивидуальных компонентов в ничтожных объёмах и не связаны с объёмным составом смеси [4, 8], табл. 1.

Таблица 1

Объёмные и локальные свойства керосина

Свойства	Взаимосвязь составом
Энергоёмкость	объёмное
Теплота сгорания	объёмное
Пределы отбора фракций	объёмное
Плотность	объёмное
Текучесть	объёмное
Маслянистость	локальное
Стабильность	локальное
Коррозия	локальное
Чистота	локальное
Электропроводность	локальное

В табл. 2, где представлены требования к основным параметрам АК видно, что в АК Jet A существует ограничения к содержанию в них ароматических углеводородов. Основное негативное влияние этих соединений состоит в том, что они являются источником выделения твердых частиц и гари в отработанных газах. Чем больше концентрация ароматических углеводородов, тем больше опасность загрязнения и засорения дви-

гателей. Если учесть, что содержание аренов в разных нефтях изменяется в широком диапазоне от 15 до 50 % и тот факт, что арены незначительно гидрируются, то очевидной становится важность уменьшения содержания аренов в АК [9]. Очень коротко рассмотрим вопрос о температуре начала кипения АК. Температура начала кипения обычно контролируется для получения продукта, соответствующего требованиям к температуре вспышки АК. Тогда как конец кипения учитывает требования к температуре заморзания и точки задымления и/или к содержанию нафталинов, являющимся источником карбонатных частиц, которые, в свою очередь, ухудшают термическую стабильность процессов горения в двигателях. Для уменьшения точки заморзания рекомендуется уменьшить конец температуры кипения АК;

г) *коррозия*. АК контактирует с разными материалами во время его использования. Очень важно, чтобы эти материалы не подвергались коррозии, особенно металлические части турбин и других силовых агрегатов. Коррозию в АК вызывают органические кислоты и меркаптаны, которые входят в состав керосина и АК. Кислоты появляются не только как составляющие исходной нефти, но и вследствие кислотной обработки в процессе переработки. Что касается меркаптанов или тиолов (основная химическая формула – $R-SH$, где R – радикал алкильной группы), то они обладают сильно выраженными кислотными свойствами и поэтому их концентрация в АК строго ограничена. Если учесть, что доля меркаптанов в исходном керосине в среднем составляет 0,1 % по массе от общего количества сернистых соединений в керосине, то очевидным становится необходимость доочистки исходного керосина для его дальнейшего применения как базового топлива для АК. Следует также добавить, что одними из основных составляющих сернистых соединений в нефти, такие как сульфиды и дисульфиды, термически неустойчивые, поэтому во время технологического процесса получения и вторичных процессов обработки выделенной керосиновой фракции эти соединения при температурах 130–150 °С разлагаются на сероводород и меркаптаны. Этот факт приходится учитывать во время подготовки смеси АК. Исходя из выше изложенного очевидно, что многие параметры АК зависят от углеводородного состава, кроме тех параметров, которые зависят от присутствия каких-то индивидуальных примесей [4];

е) *добавки*. Добавки представляют собой химические вещества, растворимые в топливе, которые добавляются в низких концентрациях для повышения или поддержания основных эксплуатационных свойств топлива. Обычно добавки выделяются из нефтяных базовых для АК исходных материалов и их функции и химизм в высшей степени специализированы. Добавки применяются во всех продуктах нефтепереработки в разных количествах, однако ситуация с АК уникальная, поскольку можно применять только предварительную специально, апробированные добавки.

Ингибиторы против обледенения топливной системы. Лед может формироваться в топливных баках при низких температурах. В основном, лед образуется вследствие присутствия в топливе растворенной воды. Вода при низких температурах отделяется от топлива и формируется лед. Специальные ингибиторы раство-

ряют воду, образуя низкую температуру замерзания для таких соединений.

Антиоксиданты. Кислород, даже в малых количествах растворенный в АК, воздействует на нейтральные соединения топлива вследствие химических реакций окисления. Антиоксиданты прерывают эти цепочки химических реакций и этим предупреждают образование пероксидов, растворимых смол или нерастворимых частиц. Следует отметить, что антиоксиданты неэффективно влияют на повышения термической стабильности топлива. Олефины больше, чем другие углеводородные соединения, подвержены окислению, поэтому те топлива, где концентрация этих соединений низкая, обладают большей стабильностью. Например, прямогонные топлива имеют низкое содержание олефинов, а в топливах, подвергшихся водородной обработке, олефины вообще отсутствуют. Однако прямогонные топлива имеют в своем составе натуральные антиоксиданты и таким образом обладают хорошими свойствами против окисления. Тогда как гидроочистка для удаления меркаптанов также удаляет и натуральные антиоксиданты, и такие топлива требуют добавления антиоксидантов.

Блокатор металлов представляет собой химические соединения, формирующие стабильные комплексы с ионами некоторых металлов, а также подавляют активность таких металлов, как медь и цинк, которые являются эффективными катализаторами для протекания окислительных реакций и тем самым уменьшают термическую стабильность АК.

Добавки, улучшающие маслянистость, применяются для компенсации низкой маслянистости некоторых типов АК, подвергшихся водородной обработке. Они содержат полярные группы, которые проявляют хорошие свойства адгезии на поверхностях металлов, формируя тонкий слой, уменьшая трения между двумя металлическими поверхностями [4].

Технологии переработки. Почти все типы АК получают из сырой нефти. Переработка сырой нефти позволяет получать разные нефтепродукты, в том числе АК. Современные технологии переработки сырой нефти позволяют переработать любые типы нефти. Однако, чем меньше плотность исходной нефти, тем больше в них так называемых светлых фракций и таким образом меньше высокомолекулярных соединений, таких как смолы, гудроны, продукты окисления и т. д. Такие легкие нефти перерабатываются легче и с наименьшими затратами. Все сырые нефти в основном состоят из разных классов углеводородов: парафинов, наftenов и ароматических соединений и т. д. Каждый класс состоит из широкого ряда веществ с разным молекулярным весом. Современная нефтепереработка представляет собой комбинацию комплекса независимых технологических процессов. Эти процессы можно разделить на три базовые категории:

Процессы разделения. Во время этого процесса исходное сырье разделяется на несколько компонентов или фракций в зависимости от физических свойств, как правило, температур кипения. Эти процессы физически разделяют сырье, однако вследствие воздействия высоких температур (до 450 °C) возможны химические изменения не только сырья, но и выделенных продуктов. Основной технологией разделения является дистилляция.

Процессы вторичной переработки повышают качество выделенных фракций, с помощью химических реакций удаляя определенные соединения, присутствующие в мизерных количествах, но, тем не менее, ухудшая качество продуктов. Объемные свойства фракции во время этих процессов в принципе не должны меняться. Основной технологией вторичной переработки является гидроочистка.

Конверсионные процессы фундаментально меняют молекулярную структуру сырья вследствие разрыва длинных молекул на более мелкие молекулы. В основном такими процессами являются каталитический крекинг и водородный крекинг.

Очень коротко рассмотрим процессы переработки, поскольку от них зависят многие параметры АК.

Дистилляция. Особенно широко используемый процесс первичной переработки нефти и, в том числе, для выделения прямогонного керосина. Как уже отмечали выше, данная технология основана на разнице температур кипения разных продуктов нефти. Используя эту разницу во время дистилляции, можно выделять разные продукты, у которых температуры кипения отличаются друг от друга. Для выделения разных продуктов или фракций исходную нефть нагревают постепенно до температуры кипения и, как следствие этого, испарения определенных компонентов, а пар конденсируют в жидкость. Естественно, в зависимости от пределов температур кипения, в первую очередь выделяются те продукты или фракции, у которых меньше температуры кипения. Таким образом, выделяются из нефти бензин, керосин и дизель. Те продукты, которые выделяются прямо во время дистилляции, называют прямогонными продуктами, а АК прямогонным топливом. Все прямогонные продукты получают при атмосферной дистилляции. Здесь не будем рассматривать другие виды дистилляции для выделения более тяжелых продуктов [10, 11].

Процессы вторичной переработки или процессы облагораживания обычно применяют для удаления сернистых соединений, в том числе и меркаптанов. Некоторые методы переработки трансформируют меркаптаны в дисульфиды, которые не обладают такими коррозионными свойствами как меркаптаны. Одним из современных методов такого процесса является Мерокс (окисление меркаптанов) процесс. В данном процессе используют катализаторы на основе кобальта:



В большинстве случаев реакция Мерокс не меняет общую концентрацию сернистых соединений топлива, она трансформирует одни сернистые соединения в другие. Что касается гидроочистки, то в этих процессах применяются водород и специальные катализаторы для удаления нежелательных компонентов. Процесс охватывает умеренные режимы для удаления неактивных соединений, таких как олефины и некоторые сернистые и азотные соединения. При более жестких режимах насыщаются ароматические кольца и удаляются все сернистые и азотистые соединения. В этом процессе связи молекулы, содержащие серу, разрываются с образованием сероводорода и углеводородов [4, 10, 11]:



Конверсионные процессы. Высокомолекулярные углеводородные соединения с более высокими температурами кипения могут быть разбиты с помощью «каталитического крекинга процесса», при высоких температурах и в присутствии специальных катализаторов, на более низкомолекулярные соединения с низкими температурами кипения. Подобным каталитическому крекингу процессу является гидрокрекинг. Единственное различие между этими процессами – это то, что во время гидрокрекинга реакции протекают под высоким давлением водорода. Кроме этого, присутствие молекул водорода позволяет уменьшать ненасыщенные углеводородные соединения, которые возникают вследствие разрыва углеродных связей.

На рис. 1 показана технологическая схема переработки нефти для современного завода по переработке нефти. Конечно много заводов, особенно мини НПЗ, не имеют всего того оборудования, которое представлено на рис. 1. Сырая нефть подается в дистилляционную колонну, где при атмосферном давлении выделяются так называемые прямогонные компоненты светлых фракций бензин (прямогонный), керосин, дизель и легкие дистилляты. Остатком атмосферной колонны является вакуумный дистиллят для получения бензина после проведения гидрокрекинга или каталитического крекинга. После крекинга проводится гидроочистка для уменьшения концентрации сернистых и азотосодержащих соединений. АК, произведенный на заводе, может быть прямогонным или продуктом гидро-процессов, или смесью этих продуктов плюс продуктов гидрокрекинга. Небольшое количество компонентов тяжелого бензина тоже можно вметать в АК. Прямогонный керосин, выде-

ленный из низкосернистой нефти, в принципе может обладать свойствами АК. Однако чаще всего прямогонный керосин проходит все выше перечисленные процессы очистки и только после этого становится АК.

Ниже в табл. 2 представлены некоторые основные параметры АК типа Jet A. Как видно из таблицы свойства этого типа авиационного керосина жестко ограничены. Естественно, что для получения такого АК необходимо существенно переработать исходное сырье, то есть базовый керосин [4].

В зависимости от типа сырой нефти, после ее переработки по той схеме, которая представлена на рис. 1, можно получать керосин с разными характеристиками. Кроме этого, начиная с температуры 140 °С необходимо учитывать смешивание керосина с компонентами бензиновой и дизельной фракций. Следует помнить, что при температурах 140–300 °С в состав керосина могут оказаться линейные длинные алканы и ароматические соединения, которые входят в бензиновую фракцию, а также сложные парафиновые соединения, входящие в дизельную фракцию. К сожалению, процесс дистилляции способен разделять многокомпонентную смесь, какой является сырая нефть, только по разным температурам кипения, что приводит к смешиванию, на примере керосина, разных компонентов соседних фракций [12]. Поэтому для выбора углеводородных соединений, удовлетворяющих свойства АК из исходного керосина, пользуются только одним критерием – температурой кипения. На рис. 2, 3 показаны составы исходного керосина (рис. 2) и АК Jet A (рис. 3), исходя из количества углеродов, формирующих разные углеводородные соединения с разными свойствами [6].

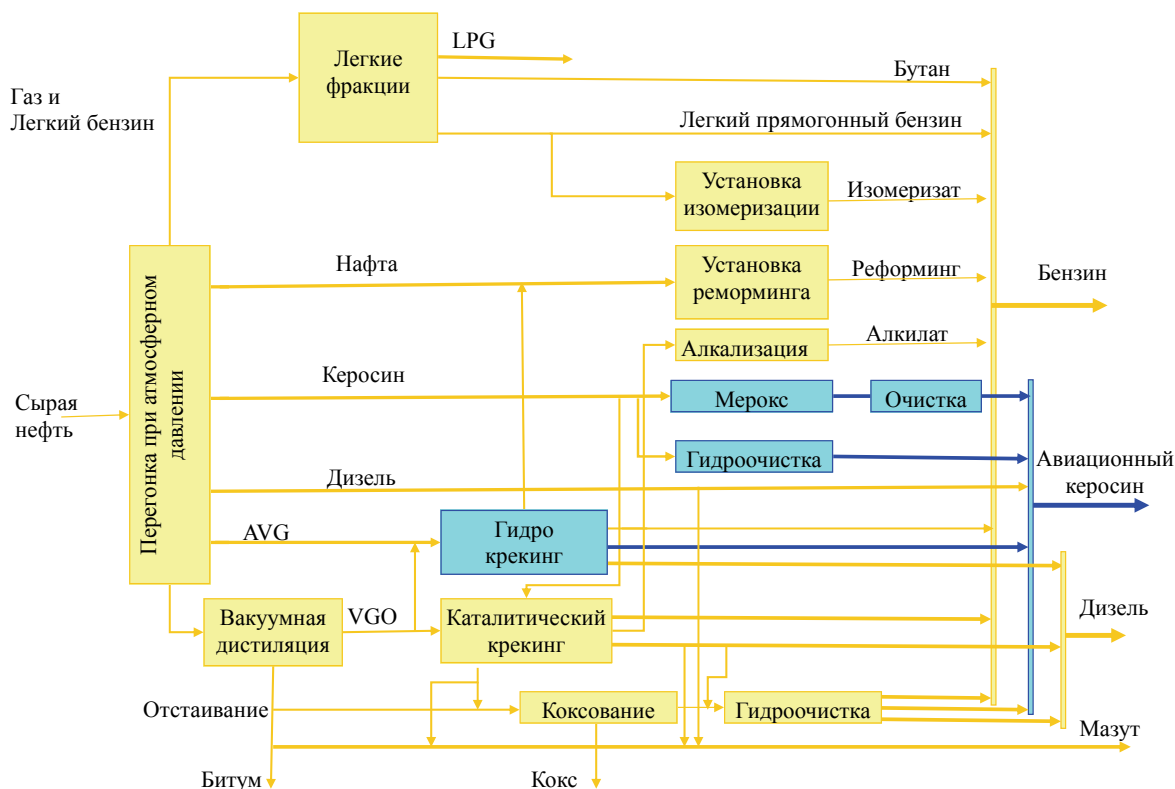


Рис. 1. Традиционная технологическая схема переработки нефти

Таблица 2

Основные параметры авиационного керосина типа Jet A

Перечень параметров	Jet A
Общее содержание кислот (мгрКОН/гр.) макс.	0,10
Ароматические соединения (объемные %) макс.	25
Общее содержание серы (массовые %) макс.	0,30
Меркаптановая сера (массовые %) макс.	0,003
Летучесть	
Температура дистилляции:	
Начала кипения (°C)	—
10 % выкипает (°C) макс.	205
50 % выкипает (°C) макс.	Определяется
90 % выкипает (°C) макс.	Определяется
Конец кипения (°C) макс.	300
Остаток (объемные %) макс.	1,5
потери (объемные %) макс.	1,5
Температура вспышки (°C) мин.	38
Плотность при 15 °C (кг/м³)	775–840
Текучесть	
Температура замерзания (°C) макс.	–40
Теплота сгорания	
Теплота сгорания нетто (МДж/кг) мин.	42,8
Точка задымления (мм) мин.	25
Нафталины ((объемные %) макс.	3,0
Примеси	
Смоли (мг/100 мл) макс.	7

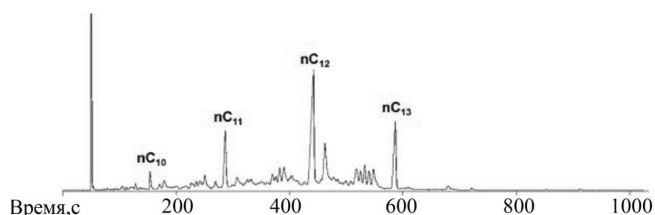


Рис. 2. Газохроматографические спектры коммерческого керосина дистиллята

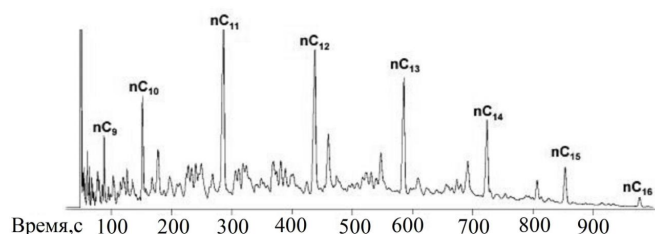


Рис. 3. Газохроматографические спектры коммерческого АК Jet A

После этого характерные и необходимые свойства того или иного типа АК достигаются с помощью дополнительных обработок и добавлений специальных добавок. Кроме рисков разбавления керосина компонентами бензина и дизеля, существует проблема трансформации углеводородных и других специфических соединений во время термического воздействия в присутствии кислорода. Это разложение некоторых молекул со слабыми связями и окисление других. Обработка керосина при высоких температурах в присутствии водорода также является источником разрыва связей углеводородных соединений с образованием новых химических соединений.

В данной работе авторы перед собой поставили задачу выделить из сырой нефти керосиновую фракцию в интервале температур 120–310 °C с помощью мембран-

ного, первапорационного разделения при низких температурах 55–90 °C и при атмосферном давлении. Мембранная технология выделения керосина была выбрана с точки зрения определенных, разительных преимуществ этой технологии по сравнению с дистилляцией. Разделение многокомпонентной смеси происходит на молекулярном уровне. Испарение какого-либо компонента происходит не вследствие достижения температуры кипения, а через «растворение» молекул этого компонента в поверхностных слоях полимерной мембраны с последующей диффузией их в теле мембраны и испарением с противоположной поверхности мембраны. Вследствие применения низких температур технологического процесса разделения не должно наблюдаться разложения и окисления компонентов исходного сырья и выделенного продукта [13, 14]. В связи с этим, численные показатели основных параметров выделенного керосина, очевидно, будут в пределах допустимых величин АК.

3. Цель и задачи исследований

Целью работы было мембранное, первапорационное разделение легкой, сырой нефти и выделение из нее керосина, который по своим некоторым основным параметрам соответствует свойствам АК. Кроме того, необходимо показать, что мембранная технология разделения нефти намного превосходит по своим технологическим параметрам традиционные технологии переработки нефти, в том числе и атмосферную дистилляцию, которая является основной технологией получения прямогонного керосина как базового сырья для АК.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- выделить из сырой нефти базовый керосин для АК с использованием мембранной технологией;
- экспериментально определить некоторые основные параметры базового керосина и сравнить их с таковыми для АК Jet;
- определить основные преимущества получения базового керосина с применением мембранных технологий по сравнению с традиционными методами выделения.

4. Экспериментальные исследования по выделению из нефти базового авиационного керосина с помощью мембранной технологии

Для проведения экспериментальных исследований был выбран керосин, который выделяли с помощью первапорационных, полимерных мембран из легкой ($\rho = 0,848$ г/см³), малосернистой ($N_s = 0,15$ %, по массе) сырой нефти.

После выделения из нефти керосина определяли величины некоторых основных параметров АК Jet A, а именно: фракционный состав, содержание аренов, концентрацию сернистых соединений, кислотность и температуру замерзания. После этого сравнивали величины этих параметров с таковыми для керосина, который выделяли из такой же нефти с помощью дистилляции. Данные результатов приведены в табл. 3. Аппаратурно-технологическая схема экспериментальной мембранной первапорационной установки пред-

ставлена на рис. 4. Технологический процесс мембранного разделения на полимерных мембранах разного типа детально описаны в предыдущих статьях [3, 12], поэтому здесь очень кратко будем описывать поочередность процессов разделения.

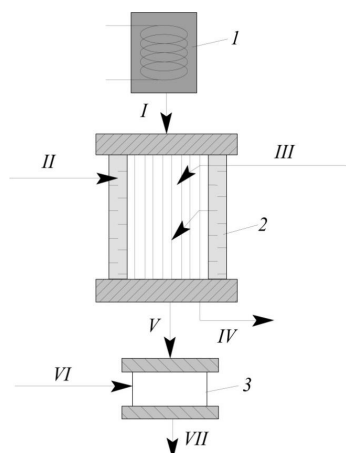


Рис. 4. Схема блока первапорационной мембранной установки: 1 – нагреватель; 2 – мембранный первапорационный аппарат; 3 – холодильник; I – инертный газ; II – горячий теплоноситель; III – сырье; IV – остаток; V – парогазовая смесь; VI – холодный теплоноситель; VII – выделенная фракция

Исходную нефть предварительно нагревают с помощью горячего теплоносителя (горячая вода), в диапазоне температур 30–50 °С. Нагретая нефть подается в мембранный аппарат. На первой стадии разделения из сырой нефти выделяют бензиновую фракцию, которая представляет собой смесь компонентов с температурами кипения 35–215 °С. После проведения первой стадии температуру сырья повышают с 55 до 90 °С. В этом диапазоне температур выделяют керосиновую фракцию, которая состоит из компонентов с температурами кипения 140–300 °С. Следует отметить, что с помощью температурных режимов мембранного разделения можно регулировать не только начальную и конечную температуру кипения керосина, но и состав фракции.

После выделения керосиновой фракции были проведены анализы фракционного состава с помощью фракционной разгонки и газохроматографические исследования для определения содержания аренов в выделенной керосиновой фракции. Кроме этого, проводили рентгеноспектральный анализ содержания серы в керосине, а также проводили измерения точки замерзания и кислотности фракции.

После завершения исследований выделенной на мембранной первапорационной установке керосиновой фракции были проведены точно такие же анализы керосиновой фракции, выделенной с помощью дистилляции. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Прежде чем перейдем к обсуждению результатов, рассмотрим более подробно каждое экспериментальное исследование. Для определения содержания аренов в керосиновой фракции использовали газовый хроматограф с разделительной неполярной

колонной длиной 15 метров с внутренним диаметром 0,5 мм. В качестве носителя использовался азот. Исследования проводились в температурном режиме 40–300 °С с шагом 10 °С/мин. Кроме этого с помощью дистилляции определялись рамки фракции по температурам кипения. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Количество серы определялось с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра «спектроскан» с энергетической дисперсией. В качестве калибровочных образцов применялись образцы дизеля с содержанием серы 100 и 50 ppm. Количество меркаптанов оценивали исходя из эмпирического соотношения

$$N_{\text{merg}} \leq 1/3 N_s, \quad (3)$$

где $N_{\text{мерк.}}$ – концентрация меркаптанов, а N_s – общее количество серы в образце [15].

Для определения кислотности применялась исключительно качественная оценка присутствия кислот в выделенном керосине. В колбу с образцом исследуемого керосина добавляли воду и встряхивали. На кислотность проверяли водный слой с применением индикатора метилоранжа (красный).

Точка, или температура замерзания, определялась следующим образом: образец керосина переливали в пробирку с рубашкой, термометром и мешалкой. Пробирку помещали в вакуумную колбу с охлаждающей (жидкий азот) средой. По мере охлаждения образец непрерывно перемешивали. Температура, при которой появлялись кристаллики, фиксировалась. После этого образец вынимали из колбы и тем самым давали нагреться при непрерывном перемешивании и фиксировали температуру, при которой кристаллики полностью исчезали.

Таблица 3

Результаты экспериментального исследования

Перечень параметров	Jet A	Керосин Мембранное выделение	Керосин дистиллят
Общее содержание кислот (мг/Кон./гр.)	0,10	Не обнаружено	>0,10
Ароматические соединения (объемные %)	25	3	27
Общее содержание серы (массовые %)	0,30	0,008	0,055
Меркаптановая сера (массовые %)	0,003	≤0,0025	≥0,003
Температура дистилляции:			
Начало кипения (°C)	–	134	140
10 % выкипает (°C)	205	175	195
50 % выкипает (°C)	Определяется	195	225
90 % выкипает (°C)	Определяется	235	275
Конец кипения (°C)	300	245	298
Остаток (объемные %)	1,5	0,5	2,5
Потери (объемные %)	1,5	1,0	1,5
Плотность при 15 °C (кг/см³)	775–840	795	815
Температура замерзания (°C)	–40	–58	–38

5. Обсуждение результатов экспериментального исследования выделения из нефти базового авиационного керосина с помощью мембранной технологии

Запасы сырой нефти с низким содержанием кислот практически ограничены, поэтому уменьшение кислотности в базовом сырье АК, таким, каким является керосин, особенно важно и необходимо для устранения коррозии в авиационных двигателях. Однако ни один из традиционных методов снижения кислотности не гарантирует неизменность других важных параметров АК. В этой связи отсутствие кислот, о чем указывает оранжево-желтый цвет водяных растворов исследуемых образцов ($7 \leq \text{pH} \leq 8$) в керосине, выделенном с применением первапорационной мембранной установки, показывает выгодное преимущество данной технологии. Тогда как, в дистилляционном керосине кислоты присутствуют, о чем указывает красный цвет водяных растворов исследуемых образцов ($0 \leq \text{pH} \leq 4$). Если учесть что, температура кипения легких нефтяных кислот начинается при $190\text{--}210^\circ\text{C}$, более тяжелых $240\text{--}300^\circ\text{C}$ и выше, то становится очевидным, что дистилляция керосина захватывает как легкие, так и более тяжелые кислоты. Что касается керосина, выделенного при первапарации, то полимерные мембраны просто не пропускают кислородосодержащие кислоты.

Рассмотрим и проанализируем данные, представленные в табл. 3, касающиеся содержания серных соединений. Как видно из табл. 3, общее содержание серы в керосине, выделенном с помощью первапарации, заметно падает по сравнению с концентрацией серы в исходной нефти и дает возможность добиться необходимых требований по содержанию меркаптанов в керосине для последующего использования их в АК. Содержание серных соединений в керосине, который был получен дистилляцией, намного выше, что не позволяет использовать его в качестве базового сырья для АК без дополнительной очистки от серных соединений. Распределение серных соединений в исходной нефти по температурам кипения качественно объясняет полученный результат. В диапазоне температур $140\text{--}300^\circ\text{C}$ находятся серные соединения, количество которых составляет примерно $1/3$ от общей серы.

Что касается результатов по содержанию серы в керосине, полученном после первапарации, то это объясняется спецификой мембранных процессов и «работой» полимерных мембран. Полимерные мембраны предварительно проходят калибровку на восприятие и «запоминание» макромолекулярной решеткой прохождения через нее молекул чистого керосина. После этого через мембраны пропускается исходная нефть и те соединения, которые не содержат серу в своей молекуле, проходят легко по тем каналам, которые предварительно «запомнили» макромолекулярные цепи, а прохождение молекул с «инородными» атомами весьма затруднено и практически сводится к минимуму.

Следует также подчеркнуть, что при низких температурах ($\leq 90^\circ\text{C}$) протекания процесса первапарации, отсутствуют разложения серных соединений.

Как уже отмечали выше, одним из важных критериев для АК является содержание в них аренов. Как видно из табл. 3, в керосине, выделенном на мембранной установке, содержание аренов ничтожно мало, тогда как в керо-

сине дистилляте концентрация аренов незначительно меньше, чем в исходном сырье (32 %) и превышает нормированную концентрацию установленную для АК Jet A. Очевидно, что во время выделения бензиновой фракции ($35\text{--}215^\circ\text{C}$) на мембранной установке почти все соединения ароматических углеводородов были отобраны.

Дистилляция сырой нефти позволяет получить керосин в диапазоне температур кипения $140\text{--}298^\circ\text{C}$, однако именно в этом диапазоне температур расположены большинство аренов, как однозарядных с заместителями, так и многозарядных. Другими словами, мембранное выделение обеспечивает выделение большинства аренов во время отбора бензина при температурах $30\text{--}50^\circ\text{C}$, что полностью обеспечивает их минимальное содержание в керосине, т. е. требования, предъявляемые АК.

Рассмотрим результаты фракционной разгонки. В керосине, который был выделен на мембранной установке, присутствуют как ароматические, так и алифатические углеводороды. Только по сравнению с дистиллированным керосином в них практически отсутствуют компоненты бензиновой и дизельных фракции, поэтому конец кипения соответствует температуре, при которой соединения керосина просто отсутствуют. Следует особенно обратить внимание на минимальный объем остатка в керосине, выделенной на мембранной установке, после завершения фракционной разгонки, что, безусловно, указывает на отсутствие смол, тогда как в керосине дистилляте объем остатка существенно выше. Сравнительно низкая плотность керосина выделенного на мембранной установке указывает на отсутствие в них компонентов дизельной фракции ($160\text{--}350^\circ\text{C}$) и смол.

Полученные результаты хорошо коррелируются с экспериментальными данными по определению точки замерзания. Как видно из табл. 3, низкотемпературная текучесть для керосина дистиллята заметно меньше, чем температура точки замерзания (в отрицательных температурах) керосина, полученного на мембранной установке. Поскольку в керосине дистилляте присутствуют достаточно большие количества «высоких» аренов, в том числе трициклические и бициклические, а также парафинов, которые более подвержены к образованию кристаллов при низких температурах, то очевидным становится сравнительно высокая температура замерзания такого керосина. Высокая низкотемпературная текучесть керосина, полученного на мембранной установке, обусловлена отсутствием в них сложных аренов и парафинов.

Следует также добавить, что вследствие гидрофобности полимерных мембран в керосине полностью отсутствуют молекулы воды. Если предположить, что после выделения базового керосина с использованием мембранных технологий для получения АК можно отказаться от некоторых вторичных методов переработки (гидроочистка, мерокс, рис. 1), то очевидным становится преимущество мембранного выделения по сравнению с конвекционными технологиями получения базового керосина.

6. Выводы

1. Мембранная технология разделения сырой нефти является одной из наиболее перспективных технологий переработки нефти и в ближайшем будущем за-

менит подавляющие виды конвекционных технологий нефтепереработки. В связи с очевидными преимуществами технологического процесса разделения сырой нефти на составляющие фракции, а именно: разделения протекает при сравнительно низких температурах и атмосферном давлении; выделение конкретных фракций, например керосина, происходит на молекулярном уровне, что исключает «загрязнения» компонентами соседних фракций, в нашем случае компонентами бензиновой и дизельных фракций) (табл. 3).

2. Керосин, выделенный на мембранной установке, своими физическими и химическими свойствами соответствует требованиям, предъявляемым к АК Jet A, поскольку все основные параметры базового керосина выделенного с помощью мембранной технологией, по своим значениям удовлетворяют требованиям предъявляемым АК Jet A) (табл. 3).

3. Применение мембранной технологии для получения АК заметно упростит процесс формирования необходимых свойств и параметров АК и существенно уменьшит затраты на трансформацию базового керосина в АК без применения разных присадок. Для наглядности можно привести такой пример: при наличии меркаптанов и кислот в базовом керосине, превышающих допустимые нормы для АК, необходимо провести дополнительные технологические процессы гидроочистки и мерокс, что несомненно потребует дополнительных расходов на водород, катализаторы, химические вещества для нейтрализации кислот, тепловую энергию и, кроме этого, расходов на утилизацию сопутствующих этим методам очистки токсичным отходам. По самым приблизительным оценкам, затраты на тонну базового керосина могут достигать 50–60 долларов США.

Литература

1. Cookson, D. J. Investigation of the Chemical Basis Kerosene (Jet Fuel) Specification Properties [Text] / D. J. Cookson, C. P. Lloyd, B. E. Smith // *Energy & Fuels*. – 1987. – Vol. 1, Issue 5. – P. 438–447. doi: 10.1021/ef00005a011
2. Investigation of By product Application to Jet Fuel [Text]: Final Report. – U.S. Department of Energy, 2001. – 28 p.
3. Burtina, I. A. Membrane recovering of kerosene and diesel fractions from mix of heavy oil and gas condensate [Text] / I. A. Burtina, D. V. Litvinenko, O. O. Gachechiladze, N. V. Shafarenko // *Industrial service*. – 2012. – Vol. 4, Issue 49. – P. 2–4.
4. Chevron Corporation Technical Review [Text]. – *Aviation Fuels*, 2008. – P. 1–94.
5. Affens, W. A. Effect of Composition on Freezing Points of Model Hydrocarbon Fuels [Text] / W. A. Affens, J. M. Hall, S. Holt, R. N. Hazlett // *Fuel*. – 1984. – Vol. 63, Issue 4. – P. 543–547. doi: 10.1016/0016-2361(84)90294-1
6. Steinecker, W. Analysis of Kerosene Based Fuels Using Variable Geometry Columns Featuring Variable Stationary Phase Thickness (VSPT) [Text] / W. Steinecker. – VGC Chromatography LLC. USA, 2012. – P. 1–3. – Available at: http://www.vgcchromatography.com/documents/VGC_Application_Note-Kerosene_Analysis.pdf
7. Friedman, R. High Freezing Point Fuels Used For Aviation Turbine Engines [Text]: material 24 – the Annual International Gas Turbine Conference / R. Friedman. – San Diego, California, 1979. – P. 1–12.
8. Shafer, L. Chemical class composition of commercial Jet Fuels and other specialty Kerosene Fuels [Text] / L. Shafer, R. Striebach, J. Gomach, T. Edwards // 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. – 2006. – Vol. 44, Issue 11. – P. 2433–2814. doi: 10.2514/6.2006-7972
9. Colket, M. Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels [Text] / M. Colket, T. Edwards, N. Cernansky, F. Dryer, F. Egolfopoulos, D. Friend et. al. // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. – 2015. – Vol. 53, Issue 1. – P. 1–21. doi: 10.2514/6.2007-770
10. Separation Technology for the Industries of the Future, chapter 3 Petroleum Industry [Text]. – The National Academies Press. – Washington: D.C., 1998. – P. 28–35.
11. Odebunmi, E. O. Characterization of Crude Oils and Petroleum Products: (I) Elution liquid chromatographic separation and gas chromatographic analysis of oils and petroleum products [Text] / E. O. Odebunmi, E. A. Ogunskin, P. E. P. Ilukhor // *Bull Chem. Soc. Ethiop.* – 2002. – Vol. 16, Issue 2. – P. 115–132. – Available at: <http://www.ajol.info/index.php/bcse/article/view/20934/18846>
12. Буртная, И. А. Мембранное разделение жидких углеводородов [Text] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, Л. И. Ружинская // *Теоретические и прикладные проблемы сервиса* – 2010. – № 1 (34). – С. 8–11.
13. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Часть 1 [Текст] / И. А. Буртная, Л. И. Ружинская, О. О. Гачечиладзе, Н. В. Шафаренко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4–6. – Режим доступа: <http://journals.urau.ru/eejet/article/view/9181/7972>
14. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Часть 2 [Текст] / И. А. Буртная // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41–44. – Режим доступа: <http://journals.urau.ru/eejet/article/view/11731/9873>
15. Al-Harashsheh, A. Sulfur distribution in the oil fractions obtained by thermal cracking of Jordanian El-Lajjun oil shale [Text] / A. Al-Harashsheh, A. Y. Al-Otoom, R. A. Shawabkeh // *Energy*. – 2005. – Vol. 30, Issue 15. – P. 2784–2795. doi: 10.1016/j.energy.2005.01.013