

*На правах рукописи*



**КАРПОВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

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

1.4.12. Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:** кандидат технических наук  
**Борисанов Дмитрий Владимирович**

**Официальные оппоненты:** **Давлетшин Артур Раисович,**  
доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа), кафедра технологии нефти и газа, профессор;

**Вильданов Азат Фаридович,**  
доктор технических наук, профессор, Акционерное общество «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (АО «ВНИИУС») (г. Казань), директор

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (г. Самара)

Защита диссертации состоится «12» февраля 2026 года в 13.00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=557361>.

Автореферат диссертации разослан «    » \_\_\_\_\_ 2025 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.312.06,  
кандидат технических наук



Петров Сергей Михайлович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 n-алканов выполнялось по стандарту ASTM D 5442.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты экспериментальных исследований количественного содержания n-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 n-алканов и ароматических углеводородов в узких керосиновых фракциях процессов атмосферной перегонки, гидродемеркаптанализации 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и определены задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор научной литературы, посвященный особенностям показателей качества реактивных топлив различных марок в зависимости от способов их получения, научно-прикладным аспектам известных методов очистки керосиновых фракций. Описаны физико-химические свойства реактивных топлив и их компонентов. Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов демеркаптанализации керосинов.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования служила трубопроводная нефть, характерная для НПЗ центра европейской части России, выпускающих основной объем реактивных топлив, а также полученные из этой нефти прямогонная (ПГ) керосиновая фракция, гидродемеркаптанализованная керосиновая фракция и керосиновая фракция, полученная в процессе гидрокрекинга вакуумного дистиллята при давлении водорода 150 ати.

Трубопроводная нефть характеризуется как сернистая, тяжелая, первой группы, первого вида (2.3.1.1). Плотность при 20 °С – 876 кг/м<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 20 °С – 24 сСт, содержание серы – 1,71 % масс., выход фракций до 360 °С – 45,54 % масс. (рисунок 1).

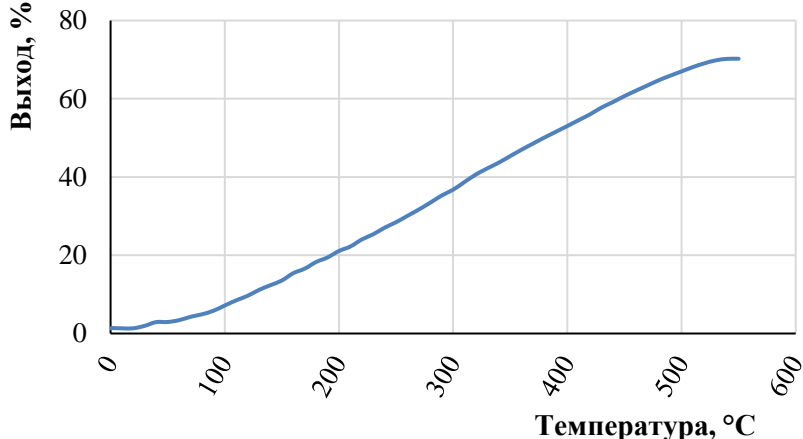


Рисунок 1 – Кривая истинных температур кипения (ИТК) нефти

Разгонка керосиновых фракций на узкие 10-градусные фракции осуществлялась на лабораторных установках AUTOMAX 9100 и Pilodist.

Физико-химические свойства и состав керосиновых фракций и реактивных топлив на их основе определялись в соответствии с действующими стандартами ГОСТ 10227-86 и ASTM D 5442.

Эксперименты по демеркаптанализации керосиновой фракции ПГ проводились на лабораторной установке в интервале температур 180-260 °С при давлениях от 3 до 8 ати. Применялись алюмокобальтмолибденовые каталитические системы: новый отечественный катализатор «ГПК 302», содержащий MoO<sub>3</sub> – 16,9 % масс., CoO – 3,7 % масс., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2,0 % масс., и для сравнения его промышленный импортный аналог «СК-400» фирмы «Grace», содержащий MoO<sub>3</sub> – 22,0 % масс., CoO – 4,6 % масс.

**В третьей главе** приведены данные анализа физико-химических свойств и состава узких керосиновых фракций, полученных в процессах атмосферной перегонки нефти, гидрокрекинга вакуумного дистиллята и ГДМ прямогонной керосиновой фракции.

В узких фракциях керосина ГК n-алканов в 1,5-2 раза меньше, чем в керосиновых фракциях ПГ и ГДМ (рисунок 2), что связано с условиями процесса ГК вакуумных дистиллятных фракций нефти, в которых интенсивно протекают реакции крекинга и изомеризации, что обеспечивает превосходные низкотемпературные свойства.

Несмотря на то, что температура конца кипения реактивного топлива ТС-1, предусмотренная действующим ГОСТ, составляет 250 °С, для прямогонной керосиновой фракции и керосиновой фракции ГДМ, включение фракции 190-250 °С в состав реактивного топлива ограничивается температурой начала кристаллизации минус 60 °С (рисунок 3), что связано с высоким содержанием н-алканов (С7-С15).

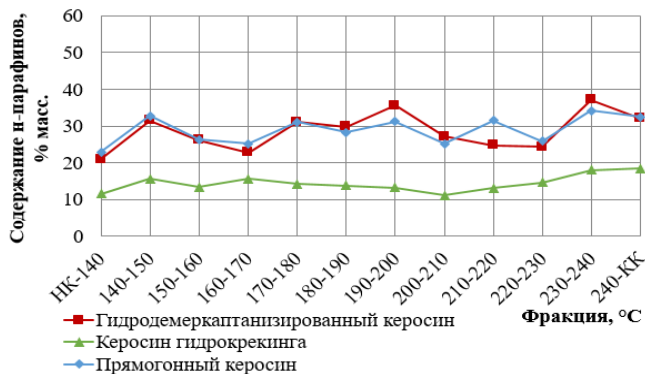


Рисунок 2 – Зависимость содержания н-алканов в узких керосиновых фракциях

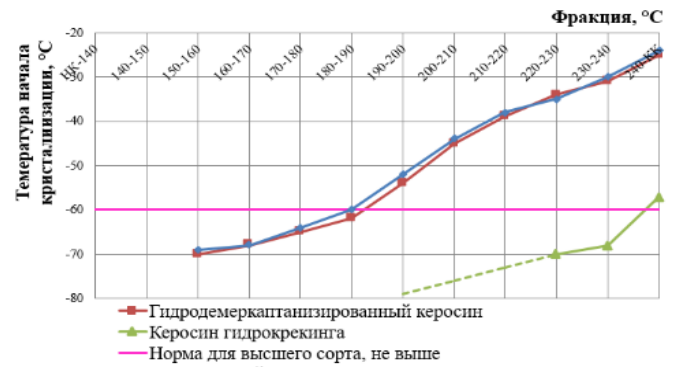


Рисунок 3 – Температура начала кристаллизации узких фракций

По этому показателю для керосина ГК возможно использование тяжелых фракций, выкипающих до 250 °С в составе реактивного топлива. Однако содержание аренов в узких фракциях керосина ГК выше, чем в керосинах ПГ и ГДМ (рисунок 4), что обусловлено протеканием реакций dealкилирования ароматических углеводородов и гидрирования полициклических ароматических соединений в моноароматические со сравнительно низкими температурами кипения. По содержанию аренов узкие керосиновые фракции ГК как компоненты реактивного топлива соответствуют норме лишь до температуры кипения 190 °С.

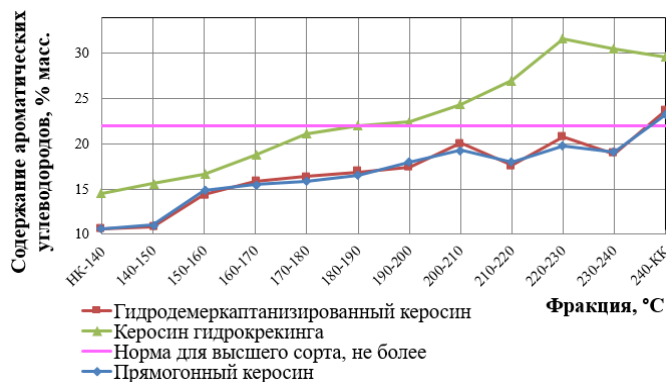


Рисунок 4 – Содержание аренов в узких фракциях

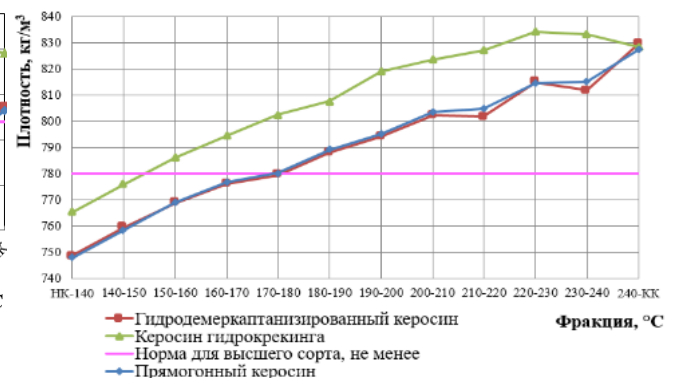


Рисунок 5 – Плотность при 20 °С узких фракции

Из-за повышенного содержания аренов в составе узких керосиновых фракций ГК их плотность выше, чем у керосиновых фракций ПГ и ГДМ (рисунок 5), по этому показателю они являются более предпочтительными компонентами реактивного топлива. С другой стороны, узкие керосиновые фракции ГК отличаются низкими значениями показателей низшей теплоты сгорания (рисунок 6) и высоты некоптящего пламени (рисунок 7), которые снижаются с утяжелением фракционного состава из-за роста соотношения углерода к водороду (С:Н). Также установлено, что показатель «высота некоптящего пламени» у всех узких фракций компонента ГДМ лучше, чем у соответствующих фракций компонента ПГ при том, что содержание аренов в них одинаковое. При этом содержание меркаптановой серы для прямогонных керосиновых фракций в разы выше,

чем в ГДМ и ГК (рисунок 8). Таким образом установлено, что увеличение содержания меркаптановой серы уменьшает высоту некоптящего пламени и ухудшает качество реактивного топлива по данному показателю.

По показателям теплоты сгорания и высоты некоптящего пламени керосин ГДМ, как компонент реактивного топлива, более предпочтителен.

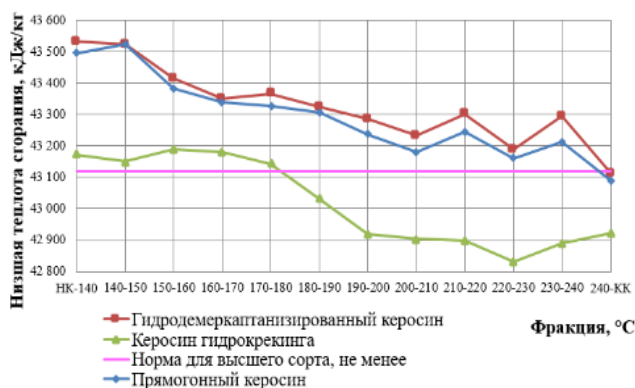


Рисунок 6 – Низшая теплота сгорания узких фракций

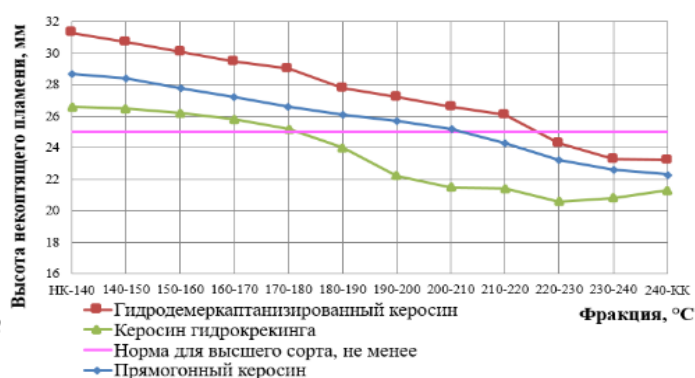


Рисунок 7 – Высота некоптящего пламени узких фракций

На основании изучения свойств узких керосиновых фракции различного происхождения можно сделать вывод об их влиянии на увеличение выхода реактивного топлива. В работе установлено, что критическим показателем, ограничивающим вовлечение легких фракций, является температура вспышки. Для керосина ГДМ критическим показателем, ограничивающим вовлечение тяжелых фракций, является температура начала кристаллизации, а для керосина ГК – содержание аренов.



Рисунок 8 – Содержание меркаптановой серы в узких фракциях

Таблица 1 – 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°C	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120-130°C	1,42	-	-	0,2	0,5	<b>0,6</b>	0,7	0,8	1,05	-
130-140°C	1,49	1,44	1,49	1,49	1,49	<b>1,49</b>	1,49	1,49	1,49	-
140-150°C	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	<b>1,52</b>	1,52	1,52	1,52	-
150-160°C	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	<b>1,56</b>	1,56	1,56	1,56	-
160-170°C	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	<b>1,59</b>	1,59	1,59	1,59	-
170-180°C	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	<b>1,61</b>	1,61	1,61	1,61	-
180-190°C	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	<b>1,64</b>	1,64	1,64	1,64	-
190-200°C	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	<b>1,64</b>	1,64	1,64	1,64	-



Продолжение таблицы 1

200-210°C	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	<b>1,66</b>	1,66	1,66	1,66	-
210-220°C	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	<b>1,68</b>	1,68	1,68	1,68	-
220-230°C	1,69	-	0,62	0,75	1,01	<b>1,58</b>	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	<b>16,6</b>	17,2	18,3	20,5	-
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	-	782	785	782	783	<b>784</b>	786	785	785	Не менее 780
Температура вспышки в 3Т, °С	-	29	28	28	28	<b>28</b>	29	28	29	Не ниже 28
ТНК, °С	-	-63	-62	-61	-60	<b>-60</b>	-56	-58	-57	Не выше -60
Кинематич. вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 20 °С	-	1,35	1,40	1,42	1,39	<b>1,57</b>	1,58	1,57	1,58	Не менее 1,30

Для увеличения выхода керосина ГДМ было проведено компаундирование узких фракций керосина ГДМ (таблица 1). Для этого к базовому образцу ГДМ 1 с температурой выкипания фракции 130-220 °С добавляли более тяжелые фракции, выкипающие после 220 °С, ограничиваясь значениями температуры начала кристаллизации, и более легкие фракции, критическим показателем для которых являлась температура вспышки. Оптимальное компаундирование узких фракций за счет расширения фракционного состава позволило получить образец ГДМ 5, который соответствует требованиям на реактивное топливо марки ТС-1, при этом потенциальный отбор от нефти составляет 16,57 %. В работе рассматривался вопрос получения реактивного топлива марки ТС-1 высшего сорта.

**В четвертой главе** показано, как на практике может быть реализовано увеличение выхода реактивного топлива. В работе предложено два способа модернизации: новое строительство или реконструкция установок АТ.

В случае нового строительства необходимо предусмотреть изменение параметров технологического режима, конструкции и введение дополнительного оборудования (рисунок 9):

- в колонне К-1 для сокращения отбора бензиновых фракций необходимо снизить температуру конца кипения отбираемого бензина с 180 до 130 °С и дополнительно направить фракции 130-180 °С в колонну К-2, при этом снижается тепловая нагрузка на печь колонны К-1;

- в связи с ростом паровой нагрузки из-за попадания дополнительного количества фракций 130-180 °С диаметр колонны К-2 должен быть увеличен. Кроме этого необходимо предусмотреть увеличение тепловой нагрузки с добавлением дополнительной печи и воздушного холодильника;

- в колонне К-2 необходимо предусмотреть снижение температуры конца кипения бензина К-2 до 130 °С с отбором всех фракций 130-180 °С в прямогонный керосин.

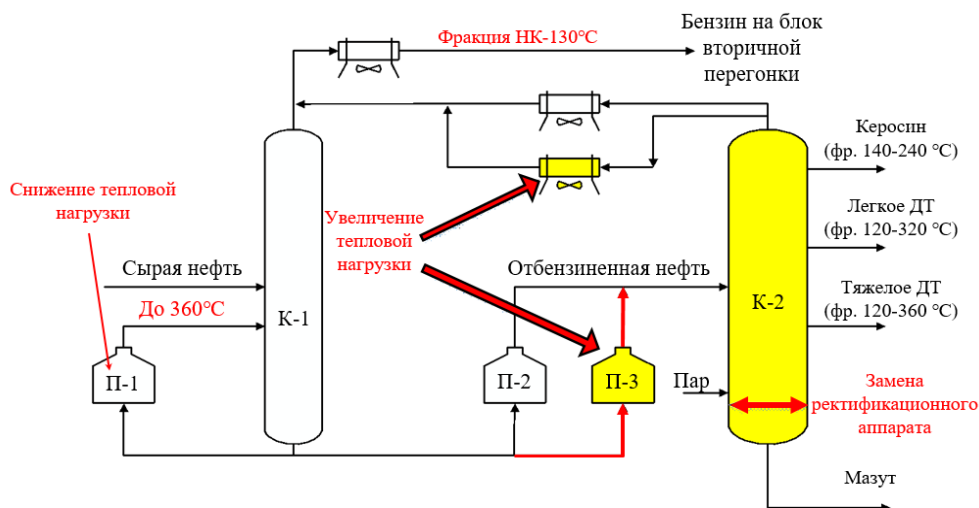


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема при строительстве новой установки АТ

При реконструкции на блоке вторичной перегонки бензина в колонне К-10 фракция 90-130 °С будет отбираться боковым погоном и направляться на риформинг, а фракция 130-180 °С, которая в традиционной схеме применяется в качестве сырья установок риформинга, будет использоваться в качестве компонента прямогонного керосина (рисунок 10).

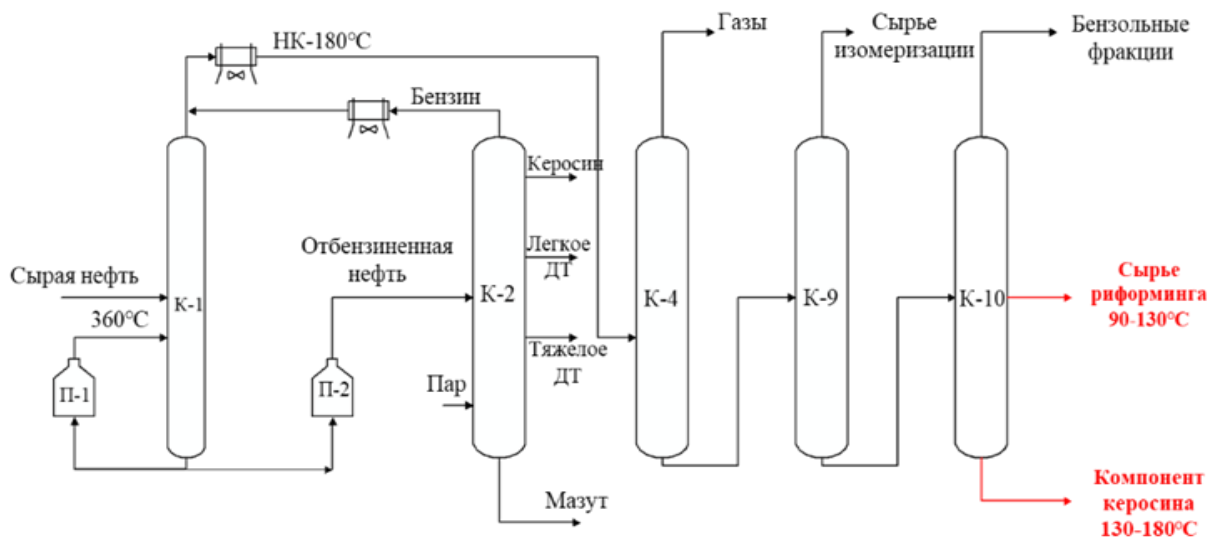


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема при реконструкции установки АТ

Во всех случаях увеличение выхода реактивного топлива происходит за счет снижения выхода, в основном, бензина, подаваемого на каталитический риформинг и отчасти дизельного топлива. Использование фракций 130-180 °С в качестве компонента керосина приводит к общему увеличению выхода светлых нефтепродуктов, поскольку выход бензина на риформинге не более 87 %, а из прямогонного керосина получается практически 100 % реактивного топлива.

Внедрение одного из вариантов из этих схем позволит увеличить выход реактивного топлива на 5,4 % и повысить объем производимого реактивного топлива ТС-1 на

действующих НПЗ, расположенных в центре европейской части России с 11,17 до 16,57 % за счет увеличения выхода прямогонных керосиновых фракций.

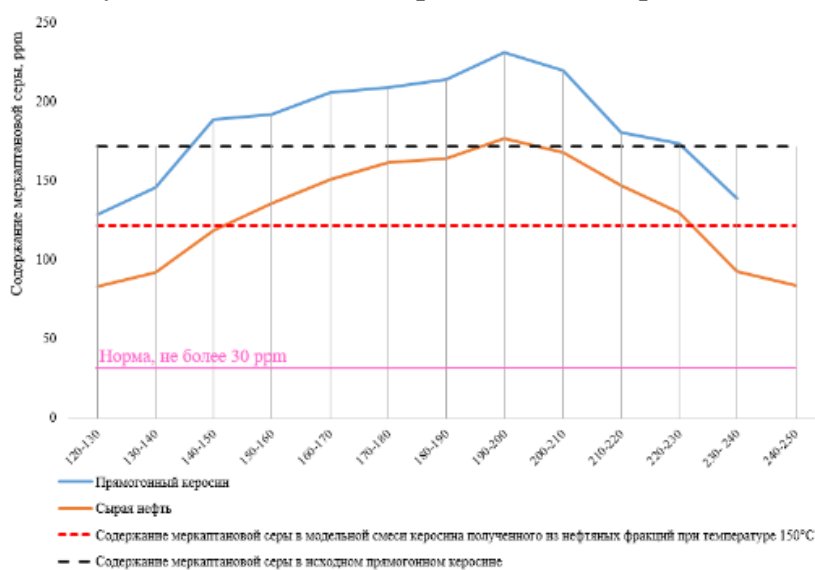


Рисунок 11 – Содержание меркаптанов в узких керосиновых фракциях

В пятой главе представлены результаты исследования содержания меркаптанов в узких керосиновых фракциях исходной трубопроводной нефти, прямогонной керосиновой фракции с установки АТ. Показано, что содержание меркаптанов в узких керосиновых фракциях с установки АТ (~172 ppm), в 1,5 раза больше, чем в соответствующих фракциях исходной нефти (~122 ppm) (рисунок 11).

Это объясняется тем, что присутствие порядка 30 % меркаптановой серы во фракциях прямогонного керосина является следствием протекания процессов термического разложения нестойких сернистых соединений в печах нагрева сырья установок АТ, а источником остальных 70 % являются исходные соединения из сырой нефти. В печи П-1 колонны К-1 нагрев происходит до температуры не выше 360 °С, при этом часть нестойких сернистых соединений разлагается с образованием более легкокипящих меркаптанов, которые выводятся с верха колонны К-1 и не попадают в прямогонный керосин. В печи нагрева перед колонной К-2 температура достигает 370 °С, в этих условиях нестойкие сернистые соединения продолжают разлагаться, а образовавшиеся меркаптаны попадают в состав керосиновой фракции ПГ.

Сравнение показателей по меркаптановой сере АВТ-4 и ЭЛОУ-АТ-4 в ПАО «Славнефть-ЯНОС» в период с 2012 по 2022 год также показало, что на установке АВТ-4 с температурой куба колонны К-1 270 °С содержание меркаптанов меньше на 50 ppm, чем на установке ЭЛОУ-АТ-4 с температурой куба К-1 240 °С, что подтверждает вышеизложенное суждение.

Таким образом, чем больше нестойких сернистых соединений разложится в колонне К-1, тем меньше их разложится в печи нагрева П-2 перед колонной К-2 и меньше меркаптанов попадет в прямогонный керосин. Значит существует возможность снижения содержания меркаптановой серы на 30 % от их исходного количества в керосиновой фракции ПГ за счет повышения температуры в печи П-1 и кубе колонн К-1 установок АТ. На данный способ демеркаптанации керосиновых фракций получен патент Российской Федерации. Эту технологию можно реализовать на Омском НПЗ, где содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине незначительно превышает норму. Для НПЗ, расположенных в европейской части России, требуются дополнительные методы очистки. Перспективным и реализуемым методом очистки керосиновых фракций от меркаптанов на современных НПЗ является процесс гидродемеркаптанации.

В шестой главе представлены результаты исследования очистки керосиновой фракции ПГ от меркаптанов в процессе гидродемеркаптанации, которые в настоящее время реализованы в ПАО «Славнефть-ЯНОС».

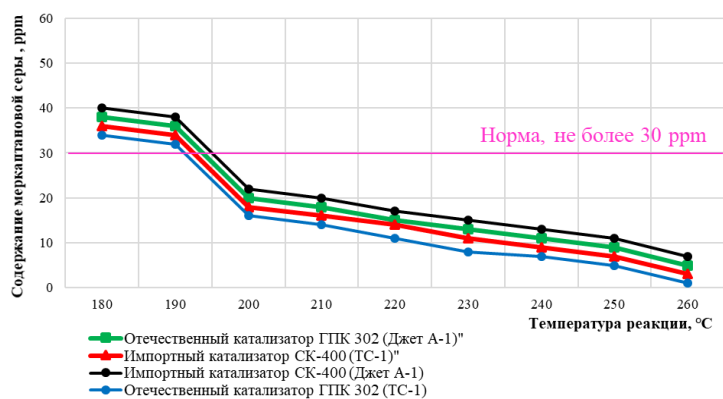


Рисунок 12 – Содержание меркаптанов в керосиновой фракции ГДМ в зависимости от температуры процесса при давлении 8 ати

Актуальным для процесса ГДМ является замена импортного катализатора «СК-400» на отечественный катализатор «ГПК 302» с оценкой возможности получения реактивного топлива ТС-1 и его зарубежного аналога Джет А-1, отличающегося утяжеленным фракционным составом. Процесс проводился в интервале температур 180-260 °C и давлений 3-8 ати. С увеличением давления водорода в процессе ожидается снижение температура гидродемеркаптанзации керосиновой фракции в результате

интенсивно протекающих реакций гидрогенолиза меркаптанов.

Применение отечественного алюмокобальтмолибденового катализатора «ГПК 302» обеспечивает глубокое протекание реакций гидродемеркаптанзации с получением компонентов реактивного топлива с содержанием меркаптановой серы не более 30 ppm при более «мягких» условиях процесса: давлении 8 ати и температуре 192 °C (рисунок 12).

В седьмой главе разработан подход, основанный на компаундировании керосиновых фракций ГДМ и ГК расширенного фракционного состава.

На начальном этапе были приготовлены модельные смеси компонентов реактивного топлива марки ТС-1 из узких фракций керосина ГК с утяжелением фракционного состава и увеличением отбора (таблица 2). Низкое содержание н-алканов в керосиновых фракциях ГК позволяет увеличивать выход фракции за счет роста температуры конца кипения, не превысив требуемого значения температуры начала кристаллизации, так как для керосиновых фракций ГК температура начала кристаллизации не является критическим показателем, ограничивающим их содержание в реактивном топливе. Как было показано ранее (рисунки 4-7), для вовлечения узких керосиновых фракций ГК в состав реактивных топлив критическим показателем является содержание аренов, от которых зависят плотность, низшая теплота сгорания и высота некоптящего пламени. По показателю содержания аренов реактивному топливу ТС-1 соответствуют керосиновые фракции ГК, выкипающие до 190 °C, при допустимом конце кипения 250 °C. В то же время, критическим показателем, ограничивающим вовлечение тяжелых фракций ГДМ является температура начала кристаллизации. Этому показателю соответствуют фракции, выкипающие до 190 °C. Критическим показателем, ограничивающим вовлечение легких фракций керосина ГК, как и узких фракций керосинов ГДМ, является температура вспышки, поскольку начало кипения топлива ТС-1 имеет норму не выше 150 °C.

Далее были проведены работы по компаундированию фракций ГК 1-4 (таблица 2) с фракциями ГДМ 5-8 (таблица 1). Учитывая, что при компаундировании фракций различного происхождения будут меняться параметры, которые были выбраны в качестве критических, был проведен системный анализ влияния соотношения целевых фракций керосинов ГК и ГДМ на данные показатели. Моделируя различные составы реактивного топлива, выходя за рамки критических показателей компонентов ГДМ и ГК, был получен

оптимальный вариант с наибольшим суммарным отбором и удовлетворяющий всем требованиям ГОСТ 10227-86 на ТС-1.

Таблица 2 – Фракционный состав и свойства модельных смесей реактивного топлива марки ТС-1 из узких фракций керосина ГК

Узкая керосиновая фракция ГК	Состав, % масс на нефть				ГОСТ 10227-86 на ТС-1 (высший сорт)
	ГК 1	ГК 2	ГК 3	ГК 4	
120-130 °С	-	0,073	0,094	0,094	-
130-140 °С	0,142	0,144	0,146	0,146	-
140-150 °С	0,153	0,153	0,153	0,153	-
150-160 °С	0,156	0,156	0,156	0,156	-
160-170 °С	0,161	0,161	0,161	0,161	-
170-180 °С	0,162	0,162	0,162	0,162	-
180-190 °С	0,163	0,163	0,163	0,163	-
190-200 °С	0,164	0,164	0,164	0,164	-
200-210 °С	0,167	0,167	0,167	0,167	-
210-220 °С	0,132	0,171	0,171	0,171	-
220-230 °С	-	0,076	0,173	0,169	-
230-240 °С	-	-	0,14	0,172	-
240-250 °С	-	-	-	0,122	-
Выход, % масс.	1,4	1,59	1,85	2,00	-
Содержание аренов, % об.	19,2	20,1	20,4	20,9	Не более 22
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	28	28	29	29	Не ниже 28
Температура начала кристаллизации, °С	-70	-70	-70	-70	Не выше -60

Компаундирование керосиновой фракции ГДМ 7 с температурой начала кристаллизации минус 58 °С и керосиновой фракции ГК 3 с температурой начала кристаллизации ниже минус 70 °С позволило достигнуть значения критических показателей в соответствии с требованиями на реактивное топливо марки ТС-1 и увеличить их выход с 16,57 до 18,30 % и с 1,40 до 1,85 % соответственно (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-химические свойства реактивного топлива ТС-1, полученного при смешении узких керосиновых фракций ГДМ и ГК

Показатель	Модельная смесь			ГОСТ 10227-86 на ТС-1 (высший сорт)
	ГДМ 7	ГК 3	ГДМ 7 + ГК 3	
Температура начала кристаллизации, °С	-58	ниже -70	-60	Не выше -60
Высота некопящего 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 22
Отбор на нефть, %	18,30	1,85	20,15	-

Таким образом, моделируя различные составы реактивного топлива, основываясь на критических показателях узких керосиновых фракций ГДМ и ГК (температуре начала кристаллизации, содержанию аренов, температуре вспышки), был получен оптимальный вариант с наибольшим суммарным выходом реактивного топлива 20,15 %.

В оптимальной композиции, за счет высокого содержания алканов, гидродемеркаптанализированный керосин улучшает низшую теплоту сгорания и высоту некопящего пламени. В свою очередь, керосин гидрокрекинга, ввиду низкого содержания н-алканов, улучшает температуру начала кристаллизации.

Таким образом, при смешении керосина ГДМ и керосина ГК достигается аддитивный эффект, позволяющий расширить фракционный состав обоих компонентов и увеличить отбор реактивного топлива.

При реализации данной технологии в ПАО «Славнефть-ЯНОС» суммарный экономический эффект от увеличения выпуска реактивного топлива с 11,17 до 20,15 % составит 4,3 млрд. рублей в год. Разработанный подход по увеличению выхода реактивных топлив может быть использован на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях центра европейской части РФ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе изучения состава и физико-химических свойств узких керосиновых фракций процессов атмосферной перегонки, гидродемеркаптанализации 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 гидродемеркаптанализированного и прямогонного керосинов. Это обусловлено меньшим количеством высокомолекулярных н-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 гидродемеркаптанализации, составляет 16,57 %.

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

5. На основе предложенного подхода, исходя из критических характеристик реактивных топлив, выявлена и обоснована эффективность компаундирования керосиновых фракций процессов гидродемеркаптанизации 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 гидродемеркаптанизации 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 работ, опубликованных по теме диссертации:**

*Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:*

1. **Карпов А.Н.** 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.
2. 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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **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.

7. **Карпов А.Н.** О способе подачи сырья на блок гидродемеркаптанализации реактивного топлива установки АВТ / А.Н. Карпов, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2024. – № 5. – С. 12-16.

*Патент:*

8. Патент RU (11) № 2806044 (13) С1 17.05.2017. Способ демеркаптанализации керосиновых фракций // Патент России № 2806044. 2023. Бюл. № 30/ **А.Н. Карпов**, Э.В. Дутлов, Д.В. Борисанов.

*Прочие издания:*

9. 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.