

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

з навчальної дисципліни
«Технологія виробництва і переробки нафтопродуктів»
обов'язкових компонент
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт

(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

**за темою № 7 – Синтез високоякісних компонентів бензинів та присадок
для моторних палив**

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 22.02.2024 № 2

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 17.01.2024 № 6

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
Харківського національного
університету внутрішніх
справ з технічних дисциплін
Протокол від 22.02.2024 № 2

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 12.12.2023 № 8

Розробник:

Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.

Рецензенти:

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

План лекції

1. Процеси алкілювання та олігомеризації.
2. Виробництво метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) та метил-трет-амілового ефіру (ТАМЕ).
3. Присадки для покращення якості палив.

Рекомендована література:

Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).
3. Суярко В. Г. Прогнозування, пошук та розвідка родовищ вуглеводнів: підручник. Харків: Фоліо, 2015. 296 с. URL : <https://ekhnuir.karazin.ua/items/a82b8326-70c8-49bc-b0a0-a4599ad553c1> (дата звернення: 25.07.2023).

Додаткова

1. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Мажейка О. Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення: навч. посібн. Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. ч.1. 353 с.
URL : https://library.kr.ua/wp-content/elib/chabanniy/Chabanniy_Pal_mast_Mater_kn1.pdf (дата звернення: 25.07.2023).
2. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Осипов І. М. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення : навч. посібн. Кіровоград: ЦентральноУкраїнське видавництво, 2008. ч.2. 500 с. URL : https://library.kr.ua/wp-content/elib/chabanniy/Chabanniy_Pal_mast_Mater_kn1.pdf (дата звернення: 13.07.2023).
3. Зеркалов Д. В. Довідник споживача нафтопродуктів : посібник. Київ : Науковий світ , 2000. 196 с.

Інформаційні ресурси в Інтернеті

1. Офіційний сайт Державної Авіаційної Служби України
URL:<https://avia.gov.ua/> (дата звернення: 11.08.2023).
2. Офіційний сайт аеропорту «Бориспіль» URL: <https://kbp.aero/> (дата звернення: 11.08.2023).
3. Офіційний сайт Верховної Ради: URL:<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0594-19/> (дата звернення: 11.08.2023).

Текст лекції

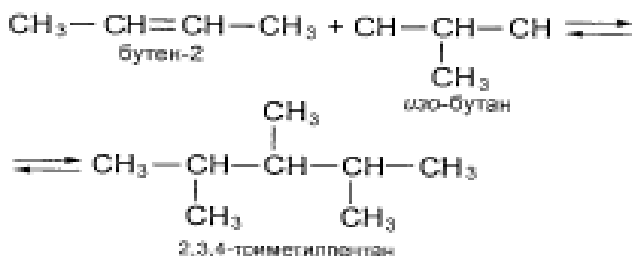
1. Процеси алкілування та олігомеризації.

Алкілування

Після того як був придуманий каталітичний крекінг, вчені звернули увагу на утворення при цьому легких фракцій. Головне завдання полягало в тому, щоб по можливості збільшити кількість бензинової фракції. Однак пропілен і бутилен мають занадто низькі температури кипіння і не залишаються в бензині в розчиненому стані. Тому був розроблений процес, зворотний крекінгу, який називається алкілування, і суть якого полягає в перетворенні невеликих молекул в великі шляхом введення алкільного замісника в молекулу органічної речовини.

Хімічна реакція

Для хіміка термін «алкілування» відноситься до цілого ряду реакцій, однак для технолога-нафтопереробника алкілування означає взаємодію пропілену або бутилену з ізобутаном з утворенням ізопарафінів, які називаються алкілатом.



Технологічний процес

Ізобутан і олефіни можуть взаємодіяти між собою при високому тиску. Однак такий варіант алкілування вимагає дуже дорогого обладнання. Як і для багатьох інших процесів, для алкілування були підібрані каталізатори, які прискорюють процес і дозволяють спростити технологічне обладнання. В якості каталізаторів зазвичай використовують сірчану або фтористоводородну кислоту (плавикову). Процеси, що проводяться в присутності цих кислот, в основному подібні між собою, але сірчано-кислотне алкілування має набагато більш широке поширення в промисловості, тому тут ми будемо обговорювати тільки цей варіант.

Установка алкілування складається з семи основних вузлів (Рис.1). Це - холодильний апарат, реактори, вузол відділення кислоти, вузол лужної промивки і три ректифікаційних колони.

Холодильний апарат. Алкілування в присутності сірчаної кислоти протікає найбільш ефективно при температурах 4-5 °С. Таким чином, олефінову сировину (потік пропан-пропіленової і / або бутан-бутиленової суміші з установки крекінгу) змішують з потоком ізобутана і з сірчаною кислотою і подають в холодильну установку. Остання працює при підвищеному тиску (3-12 атм), щоб речовини перебували в зрідженому вигляді. У деяких випадках охолодження здійснюється безпосередньо в реакторі.

Реактори. Реакція алкілування протікає досить повільно і вимагає близько 15-20 хвилин, тому реакційна суміш проходить через цілу систему великих реакторів. Загальний обсяг реакторів настільки значний, що при одноразовому

проході через систему кожна молекула досить довго (приблизно 15-20 хвилин) залишається в реакційній зоні. При проходженні через реактори рідина періодично перемішується, що забезпечує хороший контакт між олефінами, ізобутиленом і кислотою і, відповідно, ефективно протікають реакції.



Рис.1 –Установка алкілювання

Вузол відділення кислоти. Потім рідина надходить в посудину без перемішування, в якій кислота і вуглеводні відокремлюються одна від одної як вода і олива. Вуглеводні піднімаються вгору, а кислота опускається на дно. Після цього кислоту знову повертають в процес. Вузол відділення кислоти називають також кислотним відстійником.

Вузол лужної промивання. Після відділення каталізатора вуглеводні все ж містять сліди кислоти, тому їх обробляють їдким натром в спеціальній посудині. Їдкий натр діє на вуглеводень так само, як Alka-Seltzer діє на Ваш шлунок при нетравленні - тобто нейтралізує кислоту. Шкідливі ефекти таким чином усуваються, і виходить суміш вуглеводнів, готова до поділу.

Ректифікаційні колони. У трьох стандартних ректифікаційних колонах алкілат відділяється від насичених газоподібних вуглеводнів. Ізобутан при цьому повертається в процес.

Виходи продуктів

Процес алкілювання супроводжується рядом побічних реакцій, деякі з яких є в більшій чи меншій мірі небажаними. Оскільки в системі формуються і реагують різноманітні молекули, то утворюються невеликі кількості пропану, бутану і пентану, що не так погано. Однак поряд з цим виходить велика кількість смоли - коричневої речовини, що представляє собою складну суміш вуглеводнів. Ця смола зазвичай осідає разом з кислотою і видаляється під час регенерації кислоти, перед тим як та буде знову спрямована в процес.

Параметри процесу

Оператор установки алкілювання повинен контролювати кілька основних параметрів процесу, щоб не допустити побічних реакцій. Останні можуть погіршувати якість алкілату і привести до зниження октанового числа продукту

і його колірний індекс і до підвищення тиску насиченої пари.

Температура реакції. При зниженні температури сірчана кислота стає більш в'язкою і погано поєднується з сировиною. В результаті олефіни не вступають в реакцію повністю. Підвищення температури призводить до утворення інших продуктів, крім ізогептана і ізооктана, що знижує якість алкілату.

Концентрація кислоти. Кислота, що циркулює в системі, неминуче розбавляється водою, яка поступає разом з олефінами, і, крім того, в неї потрапляють смоли. Коли концентрація кислоти знижується від 99% до 89%, кислоту зливають і направляють в вузол регенерації.

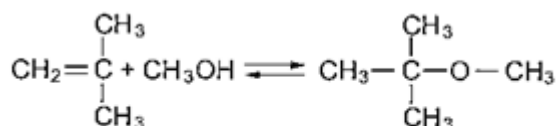
Концентрація ізобутана. У присутності надлишку і-бутану процес більш ефективний. Зазвичай технологічна схема містить систему для рециркуляції ізобутана. Співвідношення ізобутан: олефін коливається від 5: 1 до 15: 1.

Об'ємна швидкість подачі олефіна. Якість алкілата може змінюватися в залежності від часу перебування свіжої порції олефінового сировини в реакторі.

Резюме. Що ми повинні знати про алкілат? По-перше, він має високе октанове число. По-друге, він характеризується низьким тиском насиченої пари. Основна ідея алкілювання: перетворення малоцінних газоподібних компонентів крекінг-газу в цінні компоненти бензину.

Установку алкілювання можна схематично уявити як систему, що має на вході пропилен, бутилен і ізобутан, а на виході - алкілат, поряд з пропаном і н-бутаном.

Алкілюванням можна отримувати високооктанове паливо не тільки за рахунок утворення високооктанового розгалуженого парафіну. Широке поширення отримав синтез метил третбутилового ефіру (МТБЕ) - високооктанового компонента моторного палива, в основі якого лежить процес алкілювання ізобутилена



У порівнянні з алкілатом (ДОЧ = 89-96) МТБЕ характеризується більш високим октановим числом (ДОЧ = 115-135) і низькою температурою кипіння, що дозволяє підвищити октанове число низькокиплячих фракцій.

Бутан-бутиленова фракція каталітичного крекінгу і піролізу отримала найбільше застосування в якості сировини для синтезу МТБЕ.

Олігомеризація прийнято називати реакцію обмеженою полімеризації, коли невелика кількість молекул олефінів з'єднуються в одну велику молекулу. Продукт реакції олігомеризації пропілену - олігомерізат (частіше його називають полімербензином) - має високе октанове число (96-97 одиниць), але низьку хімічну стабільність. Основним продуктом олігомеризації є також олефіни (тобто в молекулах є подвійний зв'язок), тому вони відносно легко окислюються, що в свою чергу може викликати утворення відкладень у паливній системі двигунів. Тому зміст олефінів в сучасних товарних бензинах

ограничується 18,0% мас. Це є причиною того, що установки олігомеризації сьогодні будують не дуже активно, але якщо завод має установку гідроочістки бензинів каталітичного крекінгу полімербензин можна піддавати гідроочістці (подвійний зв'язок насичується воднем), і тоді за якістю він не поступатиметься алкілату.

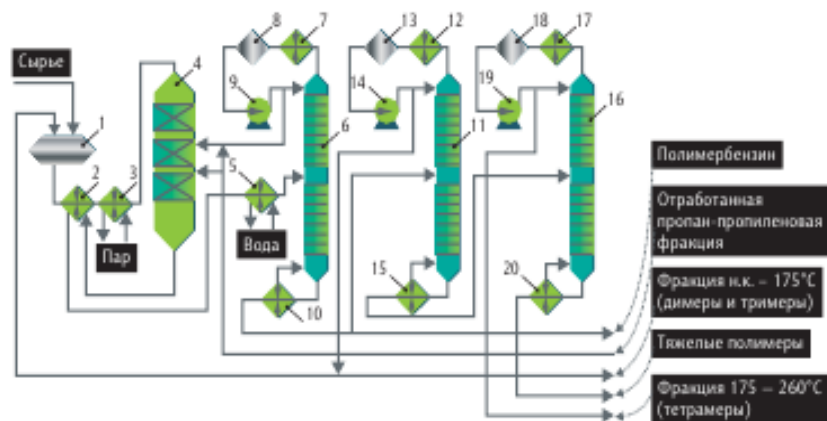


Рис. 2 – Схема установки олігомеризації
 1, 8, 13, 18 – ємності; 2 – теплообмінники; 3 – підігрівач; 4 – реактор; 5 – холодильник; 6, 11, 16 – колонни; 7, 12, 17 – конденсатори-холодильники; 9, 14, 19 – насоси; 10, 15, 20 – кип'ятильники

На рисунку 2 наведена схема установки каталітичної олігомеризації. Застосовуваний каталізатор є спеціальний порошок, просочений фосфорною кислотою. Процес протікає в проточному реакторі при температурі 180-230 °С і доволі високому тиску 7,5-8,5 МПа.

Отриманий полімербензин має в складі до 70% мас олефінових вуглеводнів і досить велику кількість фактичних смол - вище 5 мг/100 мл. Якщо його залучати до складу бензину, необхідно застосовувати антиокислювальну присадку. Інакше товарний бензин не пройде випробування за показником «індукційний період окислення». Більш радикальним способом поліпшення якості полімербензина є його гідроочістка.

2. Виробництво метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) та метил-трет-амілового ефіру (ТАМЕ).

Більш жорсткі вимоги до октанового числа бензинів та їх екологічним характеристикам (граничний вміст ароматичних вуглеводнів), жорстка заборона використання металовмісних антидетонаторів (в тому числі тетраетилсвинцю) привели до необхідності використання в складі бензинів інших компонентів, що мають високе октанове число. Найбільш перспективним серед цих компонентів (це саме компоненти, а не присадки) є метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ) і метил-трет-аміловий ефір (ТАМЕ).

Сировиною для виробництва МТБЕ є метанол і ізобутилен. Джерелом ізобутилена є бутан-бутиленова фракція (тому МТБЕ виробляють або безпосередньо на НПЗ, де є установки каталітичного крекінгу, звідки отримують сировину, або на нафтохімічних підприємствах, де є інші джерела

отримання ізобутилена), а метанол отримують з природного газу - метану, ресурси якого в нашій країні не обмежені.

На рис. 3 представлена схема установки виробництва МТБЕ. Синтез МТБЕ проходить при температурах 50-80 °С і тиску до 12,0 МПа в реакторі, заповненому твердим кислотним каталізатором - гранулами діаметром до 15 мм.

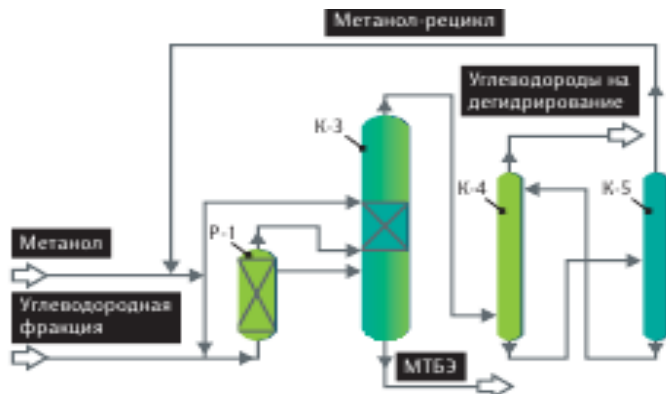


Рис.3 – Схема виробництва МТБЕ

МТБЕ дозволяє коректувати октанове число товарних бензинів до дуже високих значень, не погіршуючи інших показників. Вважається, що додавання в бензини МТБЕ може привести до отруєння водних басейнів при можливому витокі бензинів з резервуарів внаслідок часткової розчинності МТБЕ в воді. Однак витoki бензинів в водні басейни у великій кількості малоймовірні.

Головним недоліком МТБЕ як палива слід вважати доволі високий вміст в ньому кисню - 18,2% мас. Якщо МТБЕ вводити в бензин у великій кількості - знижується теплотворна здатність, тому його вміст у бензинах обмежують 15,0% мас.

Сировиною для виробництва ТАМЕ є метанол і амілен (фракція, яка містить велику кількість ізопентена).

Молекулярна маса ТАМЕ трохи вище, ніж у МТБЕ, вміст кисню трохи нижче. Установка з виробництва ТАМЕ в цілому не відрізняється від установки синтезу МТБЕ, не відрізняється і каталізатор. Іноді синтез МТБЕ і ТАМЕ ведуть спільно.

В цьому випадку отримують ВЕК - високооктановий ефіровмістний компонент, який представляє собою суміш МТБЕ, ТАМЕ і вуглеводнів.

ТАМЕ має октанове число трохи нижче, ніж у МТБЕ, але його теплотворна здатність вище, тому його можна вводити до складу товарних бензинів в декілька більших кількостях.

3. Присадки для покращення якості палив.

Так як до складу бензинів додають велику кількість екомпонентів вторинного походження – бензинових фракцій каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу, коксування, вісбрекінгу, - товарні бензини більше окислюються при контакті з повітрям з утворенням смолоподібних кисневмісних продуктів. Для запобігання цьому явищу до складу бензинів вводять спеціальні

антиокислювальні присадки. Найбільш часто використовують дібутилпаракрезол (4-метил, 2,6-ди-третбутилфенола) в концентрації до 0,1% мас. на бензин. Товарні присадки мають найменування Агідол, Іонол і інші. Індукційний період окислення бензину в цьому випадку збільшується в кілька разів.

Присадки типу Іонол і Агідол для бензинів виробляються у вигляді концентрованих розчинів в толуолі, що дуже зручно для застосування при змішуванні з іншими компонентами бензинів.

Паливні системи сучасних бензинових двигунів дуже чутливі до утворення в них смолоподібних відкладень. Для запобігання утворення відкладень в бензини вводять спеціальні миючі присадки. Насправді ці присадки потрібно називати ті, що запобігають відкладення, але традиційно їх багато років називають миючими. Ці присадки є ПАР - поверхнево-активні речовини - самої різної структури. Ці речовини вводять в бензини в концентраціях до 0,1% мас. Вони адсорбуються на поверхні металів і перешкоджають відкладенню смол. За складом найбільш перспективними миючими присадками для бензинів є поліефіраміни.

Найбільш великотоннажним типом присадок до моторних палив слід визнати депресорні присадки до дизельних палив.

Ці присадки поліпшують низькотемпературні властивості дизельних палив - знижують температуру застигання та температуру граничної фільтрації.

Парафінові вуглеводні, що входять до складу прямогонної дизельної фракції, є цінними компонентами, оскільки містять найбільшу кількість водню і забезпечують паливу високу теплотворну здатність. Крім того, вони мають високе цетанове число і забезпечують плавну роботу дизельних двигунів. Але ці вуглеводні мають високу температуру застигання, схильні до утворення кристалів парафінів, випадання їх на паливних фільтрах і порушення подачі палива в двигун.

При високих концентраціях і низьких температурах навколишнього середовища парафіни можуть утворювати в паливі просторову структуру, що повністю позбавляє його рухливості - паливо застигає. Депресорні присадки адсорбуються на поверхні кристалів парафінів і перешкоджають їхньому росту. В результаті не тільки не утворюються просторові структури (паливо не застигає), а маленькі кристали добре фільтруються через осередки фільтрів.

Депресорні присадки до дизельних палив в основній масі - це сополімери вінілацетату з етиленом. Вони являють собою високов'язку пластичну масу, що технологічно не надто вдобно для введення в паливо.

Паливо для введення присадки необхідно нагріти до 40-50 ° С, інакше присадка не розчиниться. Звичайна робоча концентрація депресора становить 0,2-0,5% мас. Для полегшення процедури введення присадки в паливо без нагріву заздалегідь готують 10-15% -ві концентрати присадки в дизельному паливі, які потім вводять в паливо з розрахунку. Температура застигання зазвичай знижується введенням депресора на 20-30 °С, а температура граничної фільтрації - на 15-20 °С. У майбутньому застосування депресорних

присадок, може, і не буде потрібне, оскільки дизельні фракції будуть піддавати каталітичній ізомеризації в процесі виробництва. Справа в тому, що ізопарафіни мають значно менші температури застигання, ніж парафінові. Дизельні фракції, піддані ізомеризації, дозволяють виробляти зимові дизельні палива без введення депресорних присадок.

Гидроочистка прямогонних дизельних фракцій і гідродочистка дизельних фракцій каталітичного крекінгу збільшують зміст в сучасних дизельних паливах парафінових вуглеводнів, що в цілому підвищує цетанове число дизельних палив. Проте іноді до складу дизельних палив вводять цетанопідвищуючі присадки. Найбільш перспективною з них вважають ізопропілнітрат. Введення 1,0% мас. цієї присадки збільшує цетанове число дизельного палива на 10 одиниць. Це особливо важливо, коли планується застосування палива в високооборотних дизельних двигунах.

Зниження вмісту сірки в дизельних паливах значно погіршило їх протизносні властивості. Справа в тому, що паливні насоси високого тиску в дизелях мають високоточні плунжерні пари з мінімальними зазорами. Це забезпечує високий тиск в системах упорскування палив. Змащуються плунжерні пари самим паливом, і навіть незначний знос плунжера і гільзи може привести до зниження тиску палива на впорскуванні за рахунок зростання зазору.

Сірка є природною протизношувальною присадкою, що захищає поверхні плунжера і гільзи від зносу в процесі роботи. Але сірка з палив видалена за вище вказаними причинами. Для захисту від зносу деталей паливних насосів в дизельні палива вводять синтетичні депресорні присадки на основі кислот, спиртів або ефірів. При незначних концентраціях в паливі (до 0,1% мас) ці речовини здатні, адсорбуватися на поверхнях, що труться, захищати їх від зносу.

Ефективність дії присадок контролюється показником зносу на спеціальному приладі. Норматив - не більше 460 мкм діаметра плями зносу на випробувальному стрижні - закладений в вимогах до якості сучасних палив. Крім описаних вище, для підвищення якості палив в минулому розроблений величезний асортимент інших присадок. Це промотори горіння, антидимні присадки, антисажеві присадки, стабілізатори, деактиватори, нейтралізатори і т.п. Однак з розвитком процесів, що поліпшують якість палив безпосередньо в процесі їх виробництва, необхідність в застосуванні цих присадок поступово відпадає. Пов'язано це, в основному, зі збільшенням змісту в паливах водню і зменшенням вмісту вуглероду, сірки, кисню та азоту. Досягається така зміна складу палив застосуванням різних гідропроектів.