

РОССИЙСКИЕ АВИАЦИОННЫЕ КЕРОСИНЫ ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ



ФГУП ЦИАМ им. П.И. Баранова:
Леонид Самойлович Яновский, начальник отдела, д.т.н.
Евгений Петрович Федоров, ведущий научный сотрудник, к.т.н.
Наталья Ивановна Варламова, начальник сектора
Иван Михайлович Попов, инженер
Павел Валентинович Бородако, инженер
Марина Николаевна Пасина, инженер

Обоснована актуальность проведения исследований по разработке альтернативных реактивных топлив. Приведены результаты отечественных НИР по разработке отвечающих заданным техническим требованиям опытных образцов альтернативных авиакеросинов, производимых из бурого угля, природного газа и биосырья.

The urgency of carrying out researches on development of alternative jet fuels is proved. Results of research on the prototypes of the alternative kerosene of a brown coal and natural gas, biomass are given.

Ключевые слова: альтернативное сырьё, авиационные керосины, синтетическое топливо, биосырьё.

Keywords: alternative row, jet fuel, synthetic fuel, biomass.

В связи с неизбежным истощением запасов нефти развитие производства альтернативных топлив, в том числе для авиационных газотурбинных двигателей, является объективной необходимостью.

За рубежом производятся в промышленном масштабе по стандарту ASTM D 7566-09 и допущены к применению на авиатехнике синтетические авиакеросины, производимые из угля и природного газа. Стандартом ASTM D 7566-09 предусмотрено применение в качестве реактивного топлива, отвечающего требованиям стандарта ASTM D 1655 на топливо Jet A-1, смеси синтетического керосина 50:50 со стандартным топливом Jet A-1. Добавление в синтетический авиакеросин стандартного нефтяного топлива объясняется, главным образом, тем, что синтетический авиакеросин имеет, как правило, пониженную, по сравнению с допустимой по ASTM D 1655 для топлива Jet A-1, плотность. Кроме того, синтетический авиакеросин без соответствующих присадок обладает повышенной окисляемостью и низкими противоизносными свойствами. Добавление в него стандартного нефтяного авиакеросина позволяет устранить эти недостатки.

В поправке от 1 июля 2011 г. к стандарту ASTM 7566-09 разрешено применение смеси 50:50 синтетического топлива из биосырья и стандартного нефтяного топлива Jet A-1. Ожидается, что уже в ближайшее время для заправки российских самолетов в зарубежных авиапортах может быть предложено альтернативное топливо.

В России имеется определенный научно-технический задел по лабораторным регламентам получения альтернативных авиатоплив из угля, природного газа и биомассы (биоэтанола).

Исследования по отечественным альтернативным авиакеросинам проводились по инициативе Центрального института авиационного моторостроения (ЦИАМ) им. П.И. Баранова. К исследованиям на договорной основе с ЦИАМ были привлечены:

- Институт горючих ископаемых (ИГИ) для разработки опытного образца реактивного топлива из угля;

- "Объединенный центр исследований и разработок" ("ЮРД-Центр") для разработки опытного образца реактивного топлива из природного газа;

- Московская академия тонкой химической технологии (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) для разработки опытного образца реактивного топлива из биосырья.

Опытные образцы реактивных топлив разрабатывались по техническим требованиям ЦИАМ, которые предусматривали соответствие синтезированного топлива по физико-химическим и эксплуатационным свойствам (за исключением нормы по плотности) топливу РТ (ГОСТ 10227-86), которое допущено к применению на всех отечественных гражданских и военных самолетах

и вертолетах. Меньшая нормативная величина плотности ("не менее 755 кг/м³", вместо "не менее 775 кг/м³" для топлива РТ) была обусловлена тем, что технологии синтеза альтернативных топлив предусматривают широкое привлечение гидрогенизационных процессов с выходом в большом количестве легких парафинов и изопарафинов.

ЦИАМ исследовал синтезированные опытные образцы на соответствие заданным ТТ и проводил отбраковку образцов, не отвечающих этим требованиям.

По технологии ИГИ [1-7] уголь предварительно измельчается и подвергается высокоскоростной сушке до остаточной влажности 1,5 % масс. На измельченный уголь наносят катализатор с 0,2 % Мо и 1,0 % Fe (III). Такое сочетание позволяет достичь степени конверсии органической массы угля до 83 %. Уголь с нанесенным на него катализатором поступает в систему приготовления пасты. В качестве пастообразователя используют дистиллят с температурой кипения 300...400 °С, который предварительно гидрируется под давлением 10 МПа. Для нормального ведения процесса паста готовится при равном соотношении угля и растворителя. Углемасляная паста, в которую вводится газообразный водород, предварительно нагревается в трубчатой печи и поступает в реактор с объемной скоростью 1,0...1,5 ч⁻¹. За время пребывания пасты в реакторе (30...60 мин) протекают реакции гидрогенизации угля с образованием жидких продуктов (80...90 % масс.).

Жидкие продукты гидрогенизационной переработки углей отличаются от обычной нефти элементарным составом и меньшим содержанием водорода, а также присутствием значительных количеств азот- и кислородсодержащих соединений и алкенов. Характеристики жидких продуктов различных процессов гидрогенизации угля, включая зарубежные (SRS-II, ERDS, H-Coal), представлены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристика жидких продуктов различных процессов гидрогенизации угля в сравнении с нефтью

Показатель	Продукт жидкофазной гидрогенизации по процессам				Легкая арабийская нефть
	SRS-II	ERDS	H-Coal	ИГИ	
Плотность, кг/м ³	942,7	881,6	899,6	896,2	
Элементарный состав, % масс					
C	84,6	86,5	86,2	86,48	85,50
H	10,50	11,20	11,20	11,43	12,60
N	0,80	0,30	0,50	0,22	0,20
S	0,30	0,10	0,30	0,62	1,70
O	3,80	1,90	1,80	1,25	-

Для получения товарных моторных топлив эти жидкие продукты должны подвергаться гидрогенизационной переработке.

На основании большого объема исследований ИГИ была разработана технология получения моторных топлив из бурого угля. Схема получения реактивного топлива РТ (ГОСТ 10227-86) по технологии ИГИ приведена на рис. 1.

Как показали проведенные исследования, из продуктов ожигания угля по технологии ИГИ с применением совокупности различных гидрогенизационных процессов (гидроочистки, гидроизомеризации и гидрирования ароматических углеводородов) могут быть получены реактивные топлива ТС-1 и РТ (ГОСТ 10227-86).

Выход товарного топлива РТ в расчете на суммарные жидкие продукты гидрогенизации угля составлял 9,5 %. В синтезированное топливо РТ добавлялась антиокислительная присадка "ионол" в концентрации 0,003...0,004 % масс. Основные показатели синтезированного топлива приведены в таблице 2.

Разработанный "ЮРД-Центром" лабораторный регламент получения авиакеросина из природного газа базируется на опыте применения передовой зарубежной технологии глубокой переработки природного и попутного газов в жидкие продукты ("Gas to Liquids", или GTL), которая предполагает производство из природного и попутного газов высококачественных жидких моторных топлив для автомобильной и авиационной техники, либо синтетической нефти.

Технология включает несколько стадий:

1. Очистка углеводородного газа от сернистых соединений.
2. Паро-углекислотная конверсия углеводородного газа с получением синтез-газа ($H_2 + CO$) заданного состава.
3. Каталитическая конверсия синтез-газа по методу Фишера-Тропша с получением смеси синтетических жидких (СЖУ) и твердых (СТУ) углеводородов.
4. Разделение смеси синтетических жидких и твердых углеводородов на фракции.
5. Комплекс гидрокаталитических процессов: (гидрокрекинг, гидрирование, ароматизация, каталитическая изодепарафинизация, гидрофинишинг) с получением синтетического жидкого углеводородного топлива.

Все перечисленные стадии вошли в разработанный лабораторный регламент получения реактивного топлива из природного газа. Вместе с тем, в разработанной технологии применены новые режимные параметры и оригинальные высокоэффективные катализаторы, что обеспечивает её конкурентоспособность.

Блок-схема комплекса процессов, используемых в ходе переработки природного газа в синтетическое реактивное топливо, представлена на рис. 2.

Данная технология описана в заявке 2010140110 от 30.09.2010 г на патент РФ с обоснованием ее новизны и эффективности.

Каждый процесс осуществляется на самостоятельной установке.

Процессы изодепарафинизации СЖУ и изодепарафинизации-гидрокрекинга СТУ предназначены для снижения температуры начала кристаллизации реактивного топлива до обозначенного в Технических требованиях значения - не более минус 50 °С.

В ходе процессов изодепарафинизации и гидрокрекинга депрессия температуры начала кристаллизации сырьевой фракции составляет более 60 градусов.

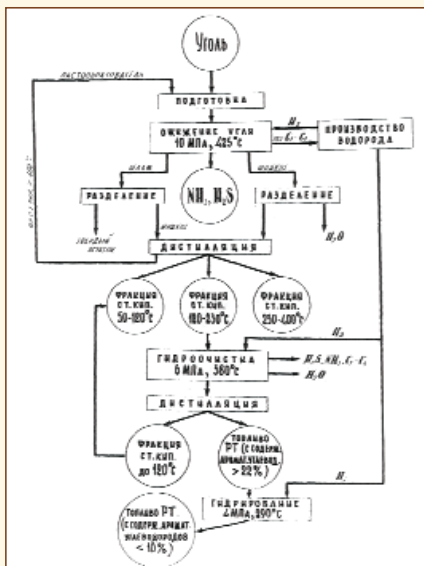


Рис 1. Принципиальная технологическая схема производства реактивного топлива РТ из угля.

Процесс каталитического риформинга выделенной из СЖУ фракции 135...180 °С и фракции 135...180 °С, выделенной из продуктов изодепарафинизации-гидрокрекинга СТУ, предназначен для повышения плотности синтетического реактивного топлива до требуемого по ТТ значения - не менее 755 кг/м³ при 20 °С. Наличие ароматических углеводородов в составе реактивного топлива в пределах от 5 до 10 % масс. позволяет достичь требуемых показателей по плотности.

Во всех перечисленных процессах используются оригинальные катализаторы, разработанные в "ЮРД-Центр". Часть катализаторов защищена патентами РФ, на остальные получены приоритетные справки о первичной патентной экспертизе РФ.

Выход отвечающего ТТ синтетического углеводородного топлива по разработанному лабораторному регламенту синтеза углеводородов из природного газа с последующим их гидрированием составляет не менее 45 % масс. Синтезированное углеводородное топливо с введением в него антиокислительной присадки "ионол" в концентрации 0,003 % масс. и противозносной присадки "нафтеновые кислоты" в концентрации 0,003 % масс. может рассматриваться как аналог вырабатываемого из нефти унифицированного реактивного топлива РТ (ГОСТ 10227-86). Основные показатели синтезированного топлива приведены в таблице 2.

В МИТХТ им. М.В. Ломоносова была разработана технология получения реактивного топлива из биоэтанола, широко освоенного в мировой практике продукта переработки биомассы, в том числе непищевой. Технология основана на пропускании этанола через цеолиты со структурой HZSM-5 (Si/Al) с образованием ряда ароматических и алифатических углеводородов различного строения [8]. При разработке лабораторного регламента синтеза углеводородов конверсией биоэтанола в качестве катализаторов были использованы новые модельные образцы, разработанные и изготовленные на основе цеолитов типа ZSM-5 с различными силикатным модулем и структурирующими добавками, промотированные различными металлами и активированные термическим и механохимическим способом. Для проведения экспериментов по конверсии этанола применялся наиболее активный цеолитсодержащий катализатор 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) с размерами частиц 0,2...0,5 мм.

Процесс превращения биоэтанола проводился на установке проточного типа при повышенном (до 0,6 МПа) давлении (рис. 3).

Для гидрирования продуктов конверсии этанола применялись катализаторы гидрирования: ренийсодержащие, платиносодержащие, никельхромовые, Co(Ni)-Mo/W-Al₂O₃, промотированные полигетеросоединениями Mo и W. Наиболее высокую активность в реакции гидрирования проявили рений- и платиносодержащие катализаторы.

Процесс гидрирования продуктов конверсии биоэтанола проводился автотокльным способом (рис. 4).

В результате исследований было получено синтетическое жидкое (из биосырья) углеводородное топливо для авиационных ГТД, практически отвечающее требованиям ТТ.

Выход этого топлива из промежуточного биосырья (этилового спирта) составил около 10 %. Основные показатели синтезированного топлива приведены в таблице 2.

Следует отметить, что биотопливо вырабатывается из природного возоб-



Рис. 2. Блок-схема получения синтетического реактивного топлива из природного газа

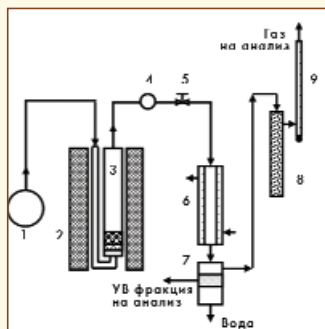


Рис.3. Схема лабораторной установки превращения этанола на стационарном слое катализатора: 1 - насос-дозатор; 2 - электрическая печь; 3 - реакторный блок; 4 - манометр; 5 - дросселирующий кран; 6 - конденсатор; 7 - сепаратор; 8 - скруббер; 9 - измеритель газового потока.

новляемого сырья, которое при своем развитии поглощает углекислый газ из воздуха. При сжигании биотоплива ранее поглощенный биосырьем углекислый газ возвращается в воздух. При сжигании же топлив, изготовленных из невозобновляемого сырья, углекислый газ, выделяясь в атмосферу, увеличивает в ней свое содержание. Поэтому синтетическое топливо из биосырья считается экологически более предпочтительным.

Полученные опытные образцы синтетического авиакеросина полностью соответствуют техническим требованиям, разработанным ЦИАМ и требованиям предъявляемым к товарному топливу РТ (ГОСТ 10227-86), за исключением показателя "Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле" для образца, полученного из биосырья. Также основываясь на полученных данных по физико-химическим и эксплуатационным показателям для синтетических топлив, можно с большой долей вероятности предположить, что их применение на авиационной технике возможно, как в смеси с товарными образцами реактивного топлива из нефтяного сырья, так и индивидуально с введенными противоизносной и антиокислительной присадками. Смесь синтезированных топлив с широко применяемым в зарубежной гражданской авиации реактивным топливом Jet A-1 будет отвечать требо-

вого биосырья будет рентабельным через несколько лет, из водорослей - примерно через 10 лет [9].

Принимая во внимание рост потребления моторных топлив, 99 % которых в настоящее время производится из нефти, грядущее истощение запасов нефти и то обстоятельство, что Россия занимает первое место в мире по запасам угля и природного газа, имеет огромные площади невозделанных земель и многие тысячи озер и других водоемов, но уступает странам Ближнего Востока по запасам нефти, необходимо активизировать работы по дальнейшему совершенствованию технологического регламента синтеза жидкого углеводородного топлива из угля, природного газа и биомассы с выходом на пилотные установки и с разработкой промышленной технологии производства для выработки синтетического реактивного топлива в количестве, достаточном для натурных стендовых и летных испытаний и установления взаимозаменяемости с зарубежным синтетическим топливом, вырабатываемом по спецификации ASTM D 7566-09.

Литература:

1. Е.Н. Савостьянов. Анализ и обобщение отечественных и зарубежных публикаций по проблеме получения синтетического жидкого топлива из угля. Техническая справка, ЦИАМ, 1986.

2. Кричко А.А., Федоров Е.П. и др. Исследование и разработка технологической схемы производства топлива РТ из угольных дистиллятов. Отчет ИГИ - ЦИАМ, 1982.

3. Кричко А.А., Федоров Е.П. и др. Получение реактивных топлив из угольных дистиллятов жидкофазной гидрогенизации бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Отчет ИГИ - ЦИАМ, 1983.

4. Кричко А.А., Федоров Е.П. и др. Разработка эффективной технологии получения из угольных дистиллятов реактивных топлив с применением гидрогенизационных про-

цессов. Отчет ИГИ - ЦИАМ, 1984.

5. Кричко А.А., Федоров Е.П. и др. Разработка процесса гидроочистки фракции 190-320 °С жидкофазного гидрогенизата бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Отчет ИГИ - ЦИАМ, 1985.

6. Кричко А.А., Ковалев Г.И. и др. Получение реактивного топлива типа ТС-1 из угля. Химия твердого топлива № 4, 1985.

7. Зорина Г.И., Брун-Цеховой А.Р. Современное состояние технологии газификации угля за рубежом. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986, 50 с.

8. Третьяков В.Ф., Лермонтов А.С., Макары Ю.И. и др. Синтез моторных топлив из биоэтанола. - ХТМ. - 2008. - № 6. С. 30-34.

9. Aircraft Commerce - 2011. - IV-V. Issue N75. P. 21-27.

Связь с авторами: yanovskiy@ciam.ru

Таблица 2 Физико-химические и эксплуатационные показатели образцов синтетического топлива из угля, биосырья и природного газа

Показатель	Нормы ТТ	Нормы для РТ по ГОСТ 10227-86	Фактические данные для топлив		
			из угля	из биосырья	из газа
1 Плотность при 200 °С, кг/м ³ , не менее	755	755	785	790	757
2 Фракционный состав: а) температура начала перегонки, °С, не ниже д) температура конца кипения, °С, не выше	135 280	135 280	124 220	135 196	148 253
3 Кинематическая вязкость, сСт При минус 20 °С, не более При минус 40 °С, не более	8,0 -	8,0 -	- 4,50	2,19 3,7	3,5 6,8
4 Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	43290	43100	44050
5 Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	36	31	32
6 Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,2...0,7	0,05	0,1	0,1
7 Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28	37	25	44
8 Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-55	Ниже -60	Ниже -60	-58
9 Термостабильность в статических условиях при 150 °С, не более а) концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива б) концентрация растворимых смол, мг на 100 см ³ топлива в) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	6 30 3	6 30 3	1,8 1,2 Отс.	2,0 5,5 3	Отс. 18 1,5
10 Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	22	22	6,2	6,9	9,6
11 Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	4	4	Отс.	3,0	1,3
12 Массовая доля общей серы, %, не более	0,1	0,1	0,0003	Отс.	0,0042
13 Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,001	0,001	Отс.	Отс.	Отс.

ваниям, предъявляемым к отечественному топливу ТС-1 (ГОСТ 10227-86).

Разработанные лабораторные регламенты изготовления опытных образцов синтетического реактивного топлива могут быть взяты за основу для разработки технологий промышленного производства реактивного топлива из угля, природного газа, биоэтанола.

По зарубежным данным, уже в настоящее время промышленное производство реактивного топлива из угля является рентабельным. Промышленное производство синтетического реактивного топлива из природного газа станет рентабельным в ближайшие годы. Промышленное производство реактивного топлива из назем-