

ХАЛИКОВ ДЕНИС ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ЭКСТРАКЦИОННАЯ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ
С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 05.17.07

«Химия и технология топлив и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Действующие и перспективные экологические требования к дизельным топливам ограничивают содержание в них аренов. Традиционные технологии гидроочистки дизельных фракций не обеспечивают достижения требуемых показателей, а специальные процессы каталитической гидродеароматизации осуществляются при высоких давлениях и требуют использования дорогостоящих катализаторов.

Процессы экстракционной деароматизации протекают при относительно низких температуре и давлении, и наряду с рафинатом – компонентом дизельного топлива с пониженным содержанием аренов, позволяют получать экстракт - концентрат аренов, который может быть использован в качестве нефтехимического сырья.

Процессы экстракционной деароматизации бензиновых и масляных фракций хорошо исследованы и успешно реализованы в промышленности. Для разработки технологии экстракционной деароматизации дизельных фракций с получением компонента экологически чистого дизельного топлива актуальным и практически значимым является проведение работ по выбору эффективного экстрагента и исследованию закономерностей процесса экстракционной деароматизации дизельных фракций.

Работа выполнена в соответствии с межвузовской научно-технической программой “Технология добычи, транспорта и углубленной переработки нефти, газа и конденсата”, утвержденной приказом Министерства образования России № 865 от 03.04.98 в рамках единого заказ - наряда по тематическому плану НИР УГНТУ (1997 – 2000 гг.).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Выбор эффективного экстрагента и исследование закономерностей экстракционной деароматизации дизельных фракций с целью получения компонента экологически чистого дизельного топлива (КЭЧДТ).

Из цели работы вытекают основные задачи исследования:

- выбор оптимального фракционного состава прямогонной дизельной фракции (ПДФ) для использования в процессе экстракционной деароматизации;
- разработка обобщенной сырьевой модели тяжелой дизельной фракции (ТДФ);
- сопоставительный анализ эффективности различных экстрагентов в процессе экстракционной деароматизации ТДФ;

- лабораторные исследования закономерностей однократной экстракции аренов из ТДФ с использованием в качестве экстрагента 1,4-диоксана;
- разработка уточненной сырьевой модели фракции 270-360 °С западносибирской нефти;
- компьютерное моделирование многоступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ 1,4-диоксаном на базе уточненной сырьевой модели фракции 270-360 °С западносибирской нефти;
- разработка принципиальной схемы переработки ПДФ с получением КЭЧДТ, включающей процесс экстракционной деароматизации.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Разработана обобщенная сырьевая модель ТДФ, позволяющая выполнять компьютерное моделирование процесса экстракционной деароматизации.

На основании лабораторных исследований установлены закономерности однократной экстракции аренов из ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном при объемной кратности экстрагент/сырье 1:1 – 3:1, объемном содержании воды в экстрагенте 4-10 %, температуре экстракции 5, 20 и 40 °С.

Разработана уточненная сырьевая модель фракции 270-360 °С западносибирской нефти, позволяющая получать результаты компьютерного моделирования экстракции аренов обводненным 1,4-диоксаном из ТДФ западносибирской нефти, адекватные результатам лабораторных исследований.

На основании компьютерного моделирования установлены закономерности пятиступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном. Определен оптимальный режим пятиступенчатой экстракции аренов из фракции 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном с получением компонента экологически чистого дизельного топлива, содержащего 12,4 % аренов: объемная кратность экстрагент/сырье = 4:1, содержание воды в экстрагенте = 8,0 % об., температурный градиент экстракции = 10 °С, температура в кубе экстрактора = 40 °С; доля рецикла рафината к сырью = 0,5 масс. При этих параметрах выход рафината составляет 69,4 % от исходного сырья, содержание аренов в экстракте = 73,0 %.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Установленные закономерности пятиступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-

диоксаном и разработанная принципиальная технологическая схема отдельной переработки легкой и тяжелой дизельных фракций с получением компонента летнего дизельного топлива с пониженным содержанием аренов используются ГУП «Институт нефтехимпереработки» при составлении рекомендаций по развитию схем производства дизельного топлива для ряда нефтеперерабатывающих предприятий.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Международной конференции «Современная технология и производство экологически чистых топлив в первом десятилетии XXI века» (С.- Петербург, 1999); IV Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2000); Секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия. С отечественными технологиями в 21 век» (Уфа, 2000); II Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа, 2000); Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001); III Конгрессе нефтегазопромышленников России (Уфа, 2001); XV International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor-15» (Helsinki, 2001); научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия» (Уфа, 2002); научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия» (Уфа, 2003), XVI International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor-16» (Berlin, 2003).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи в отраслевых журналах, 7 статей в сборниках материалов конференций и 5 тезисов докладов.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 55 рисунков, 54 таблицы и список литературы из 125 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность Обуховой С.А., Везирову Р.Р., Хабибуллиной М.Ф. и Биктимировой Т.Г. за оказанные поддержку и содействие в работе.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы данной диссертационной работы и сформулирована ее цель.

Анализ информации, полученной из отечественных и зарубежных литературных источников, приведенный в **первой главе** диссертационной работы, показал:

- в соответствии с существующими требованиями к экологически чистым дизельным топливам (ЭЧДТ) в них ограничивается суммарное содержание аренов до 20 %;
- наиболее нежелательными компонентами ЭЧДТ являются би- и полициклические арены, содержание которых в странах ЕС ограничивается до 11 %;
- распределение классов аренов по фракциям неравномерно, полициклические арены сконцентрированы в высококипящих фракциях дизельного топлива;
- актуальной является проблема выбора эффективного экстрагента экстракционной деароматизации дизельной фракции;
- экстракты среднестиллятных нефтяных фракций, в том числе и дизельной, являются ценным нефтехимическим сырьем.

Критический анализ литературных данных позволил сформулировать задачи исследования, обосновать выбор объектов и методов, описание которых приведено во **второй главе**.

Лабораторные исследования закономерностей одноступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ проводились на лабораторной установке экстракционных процессов. В качестве сырья и экстрагента были использованы ТДФ 270-360 °С, выделенная из ПДФ западносибирской нефти и 1,4-диоксан соответственно. Лабораторная противоточная пятиступенчатая экстракционная деароматизация ТДФ проводилась на лабораторной установке экстракционных процессов по известной методике.

Анализ сырья и продуктов экстракции проводился с использованием стандартных и современных аналитических методов исследования среднестиллятных фракций нефти. Определение содержания аренов осуществлялось с использованием метода группового химического состава (методика БашНИИ НП). Для исследования распределения сернистых соединений определялось содержание общей и сульфидной серы.

Использованная экспериментальная база, выбранные методы исследования обеспечили получение представительной и достоверной информации.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по сопоставительной оценке эффективности различных соединений как экстрагентов экстракционной деароматизации ТДФ с использованием компьютерной модели противоточного пятиступенчатого экстрактора. Для компьютерного моделирования экстракционной деароматизации была разработана обобщенная сырьевая модель ТДФ.

Анализ литературных данных показал, что наиболее нежелательные компоненты дизельного топлива – би- и полициклические арены концентрируются во фракциях, выкипающих выше 270-290 °С.

С целью снижения объема сырья процесса деароматизации и минимизации процессинга балластных компонентов предложено вовлекать в процесс экстракции аренов только тяжелые дизельные фракции, выкипающие выше 270-290 °С.

На основании обработки обширной информации о составах различных дизельных фракций для моделирования ТДФ в процессах экстракционной деароматизации, она была представлена в виде смеси (табл. 1), состоящей из аренов (30 % масс.) и парафинонафтен (70 % масс.). Каждая группа представлялась в сырьевой модели индивидуальным углеводородом (табл. 1), свойства которых рассчитывались с использованием метода Джобека (Joback), который применяется для веществ с молекулярной массой меньше 400, содержащих менее 20 различных структурных групп. Формирование структурной формулы, каждого индивидуального углеводорода модельной смеси проводилось таким образом, чтобы его свойства максимально соответствовали свойствам компонентов ТДФ.

Полученная обобщенная сырьевая модель с плотностью 798,02 кг/м³, молекулярной массой 221,9 по основным характеристикам, химическому и фракционному составу соответствует фракции дизельного топлива 300-350 °С и может быть использована для компьютерного моделирования экстракционной деароматизации, причем позволяет оценивать селективность экстрагента по извлечению аренов и парафинонафтен.

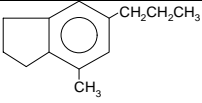
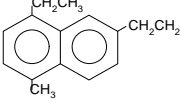
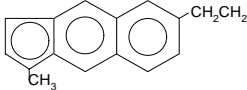
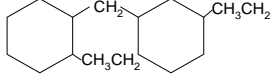
В качестве экстрагентов выбирались вещества, обладающие полярными свойствами и содержащие в структуре гетероатом. Традиционные экстрагенты, применяемые для извлечения аренов из нефтяных фракций (гликоли, фенол, N-метилпирролидон, сульфолан и др.) имеют либо слишком высокие температуры кипения, что потребует сложной схемы их регенерации в реальном процессе, либо образуют азеотропы с компонентами дизельных фракций, что делает невозможным их регенерацию ректификацией.

Исходя из вышесказанного, в качестве экстрагентов были выбраны следующие соединения: 1,3-диоксан, 1,4-диоксан, ацетон и фуран (табл. 2).

Для оценки эффективности выбранных экстрагентов в процессе экстракционной деароматизации дизельной фракции было проведено компьютерное моделирование с использованием модели противоточного пятиступенчатого экстрактора и разработанной обобщенной сырьевой модели ТДФ при температуре экстракции 40 °С, кратности экстрагент/сырье 2:1 (об.). В ходе моделирования установлено, что ацетон обладает слишком высокой растворяющей способностью. При объемной кратности экстрагент/сырье 2:1 смесь ацетона с ТДФ не разделяется на две фазы.

Таблица 1

Строение и содержание компонентов обобщенной сырьевой модели тяжелой дизельной фракции

Компонент	Содержание, %	Структурная формула компонента
1. Моноциклический арен	15,0	
2. Бициклический арен	14,0	
3. Трициклический арен	1,0	
4. Нафтен	45,0	
5. Изо-парафин	10,0	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
6. Н-парафин	15,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$

В компьютерных экспериментах использован обводненный ацетон с содержанием минимального количества воды, необходимого для разделения

системы на две фазы - 4% об. Эффективность экстрагентов оценивалась по выходу рафината – компонента дизельного топлива – и остаточному содержанию в рафинате аренов (рис. 1, табл. 2). Также принимались во внимание селективность экстрагентов, проявляемая в отношении различных классов углеводородов – их распределение между рафинатом и экстрактом. В результате проведенных исследований показано, что экстракция с использованием обводненного ацетона, хотя и обеспечивает достаточно высокий выход рафината, однако, рафинат при этом характеризуется самым низким качеством по содержанию суммарных аренов. Недостатком обводненного ацетона является низкая селективность в отношении аренов с различным числом колец – в рафинате содержится до 10 % бициклических аренов и присутствуют трициклические, чего не наблюдается при использовании других выбранных экстрагентов. Недостатком ацетона с технологической точки зрения является то, что плотность ацетона близка к плотности как модели, так и реальных дизельных фракций, что существенно осложнит разделение фаз в реальном экстракционном процессе.

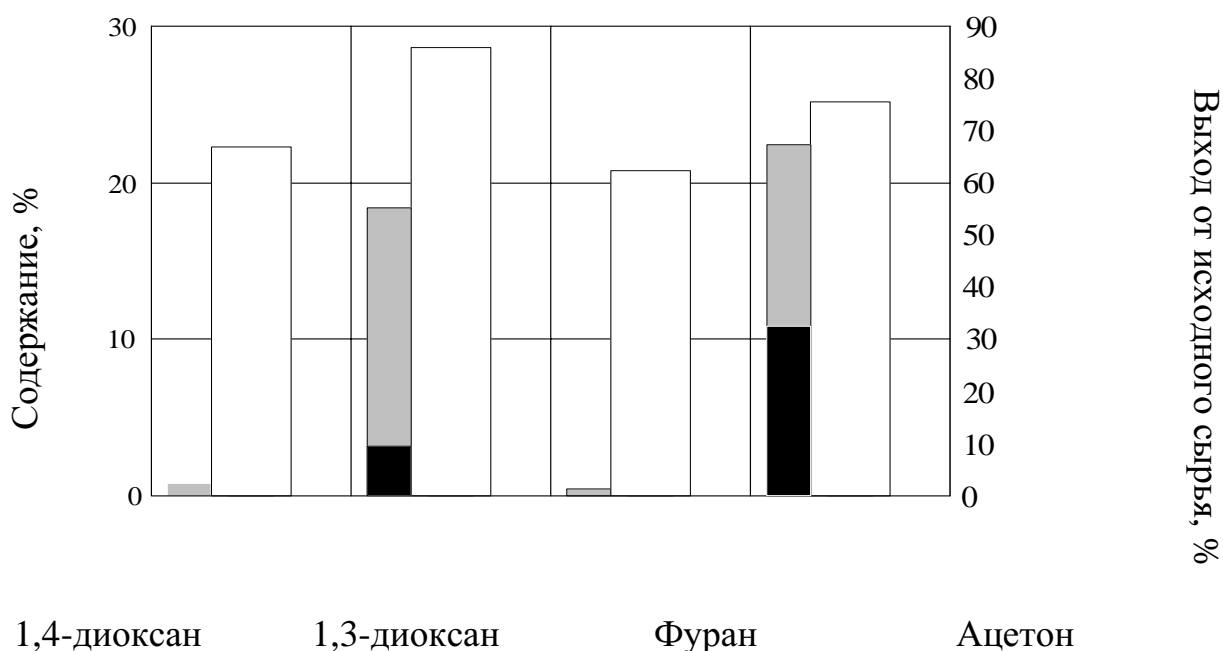


Рис. 1. Выход рафината, содержание суммарных и полициклических аренов в рафинате при экстракции аренов из обобщенной сырьевой модели исследованными экстрагентами:

- Выход рафината от исходного сырья, % масс.
- Содержание аренов в рафинате, % масс.
- Содержание полициклических аренов в рафинате, % масс.

Таблица 2

Физико-химические свойства экстрагентов и результаты компьютерного моделирования экстракционной деароматизации ТДФ

Показатель	Экстрагенты							
	1,4-диоксан		1,3-диоксан		Фуран		Ацетон*	
Свойства экстрагентов								
Молекулярная масса	88,1		88,1		68,1		58,1	
Плотность, кг/м ³	1037,5		1037,7		943,9		794,7	
Температура кипения, °С	101,4		105,0		31,4		56,3	
Дипольный момент, Д	0,4000		2,0596		0,71995		2,8598	
Ацентрический фактор	0,28800		0,28909		0,20422		0,32869	
Результаты экстракционной деароматизации								
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
Молекулярная масса	232,8	202,8	224,2	209,2	233,0	205,8	224,6	214,1
Плотность (н.у.), кг/м ³	739,5	949,8	772,0	1004,4	739,1	919,4	781,7	853,7
Состав, % масс.:								
Арены:	0,8	88,8	18,4	99,4	0,4	78,8	22,4	53,4
В том числе моноциклические	0,8	43,6	15,2	13,6	0,4	39,1	11,6	25,5
Бициклические	0,0	42,2	3,2	79,0	0,0	37,1	10,1	25,9
Трициклические	0,0	3,0	0,0	6,9	0,0	2,6	0,7	2,1
Парафино-нафтеновые:	99,2	11,2	71,6	0,6	99,6	21,2	77,6	46,6
в том числе нафтены	63,5	7,8	52,4	0,4	63,2	15,0	50,2	29,1
изо-парафины	14,3	1,3	11,6	0,1	14,6	2,4	11,0	7,1
н-парафины	21,4	2,1	17,5	0,1	21,8	3,8	16,5	10,4
Выход на сырье, % масс.	66,8	33,2	85,8	14,2	62,2	37,8	75,5	24,5

*Физико-химические свойства приведены для чистого ацетона, результаты экстракции для обводненного ацетона (4 % об. воды)

Максимальный выход рафината обеспечивается при использовании в качестве экстрагента 1,3-диоксана, однако рафинат содержит 18,4 % аренов, в том числе 3,2 % бициклических. Наилучшие результаты с точки зрения остаточного содержания аренов в рафинате обеспечиваются при использовании в качестве экстрагентов фурана и 1,4-диоксана, при этом арены представлены исключительно моноциклическими структурами.

К недостаткам использования фурана можно отнести самый низкий выход рафината по сравнению с другими исследованными экстрагентами, а также низкую температуру кипения фурана, что на практике осложнит его хранение и эксплуатацию.

Таким образом, наиболее эффективным из исследованных экстрагентов по совокупности свойств и достигнутым результатам является 1,4-диоксан, который позволяет получить рафинат с выходом 66,8 % и содержанием аренов 0,8 %, которые представлены исключительно моноциклическими структурами.

Плотность 1,4-диоксана среди исследованных экстрагентов – максимальна, что облегчит разделение фаз в реальности.

В **четвертой** главе приведены результаты исследований однократной и многоступенчатой экстракции аренов из ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти 1,4-диоксаном.

В ходе лабораторных исследований установлено, что 1,4-диоксан смешивается с ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти при любых соотношениях, не образуя двухфазной системы. Установлено, что к расслоению системы «ТДФ - 1,4-диоксан» приводит добавление 4 % об. воды. С использованием обводненного 1,4-диоксана в лабораторных условиях было исследовано влияние кратности экстрагент/сырье, содержания воды в экстрагенте и температуры на результаты однократной экстракции аренов из ТДФ 270-360 °С (табл. 3, 4).

Установлено, что понижение температуры ведет к некоторому улучшению качества рафината по содержанию аренов, однако поддержание температуры экстракции 20 °С и ниже требует использования хладагентов.

По совокупности таких показателей, как выход рафината, содержание в нем суммарных аренов и содержание неароматических компонентов в экстракте, показано, что наиболее оптимальный диапазон содержания воды в

экстрагенте - от 6 до 10 % об. При содержании воды в экстрагенте выше 10 % об. резко возрастает содержание аренов в рафинате (до 27 %). Использование экстрагента, содержащего 4 % об. воды ведет к резкому снижению выхода (до 37,4 %) рафината – целевого продукта.

Таблица 3

Влияние содержания воды в экстрагенте на содержание и распределение сульфидной и «тифеновой» серы в продуктах однократной экстракции аренов из ТДФ 270-360°С 1,4-диоксаном (кратность экстрагент/сырье=3:1 об., температура экстракции 40°С)

Содержание воды, % об.	Содержание/распределение сульфидной серы, %		Содержание/распределение несulfидной («тифеновой») серы, %	
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
4	0,19 / 24,9	0,35 / 75,1	0,57 / 33,7	0,68 / 66,3
6	0,11 / 25,9	0,68 / 74,1	0,67 / 71,7	0,57 / 28,3
8	0,15 / 38,8	0,71 / 61,2	0,65 / 76,1	0,61 / 23,9
10	0,21 / 63,4	0,85 / 36,6	0,61 / 83,2	0,86 / 16,8
12	0,23 / 73,4	1,03 / 26,6	0,62 / 90,1	0,81 / 9,9

При кратности экстрагент/сырье ниже 3:1 об. практически не происходит деароматизация - содержание аренов в рафинате сопоставимо с исходным сырьем, увеличение кратности свыше 4:1 об. ведет к значительному снижению выхода рафината.

В результате анализа полученных экспериментальных данных установлена область оптимальных значений технологических параметров (температура 40°С, кратность экстрагент/сырье 3:1 – 4:1 об., содержание воды в экстрагенте 6-10 % об.), в которой были проведены исследования многоступенчатой экстракции.

Для проведения компьютерного моделирования была разработана уточненная сырьевая модель, представляющая реальную дизельную фракцию 270-360 °С западносибирской нефти. Уточненная сырьевая модель составлена из 20 компонентов (табл. 5). Каждая из десяти основных групп компонентов дизельной фракции (парафины, изопарафины, мононафтены, полинафтены, алкилбензолы, тетралины, алкилнафталины, аценафтены, антрацены и тиофены) представлена легким и тяжелым компонентом. Адекватность сырьевой модели фракции 270-360 °С оценивалась по основным физико-химическим свойствам и фракционному составу (рис. 2) и корректировалась путем изменения в незначительных пределах строения и содержания углеводородов.

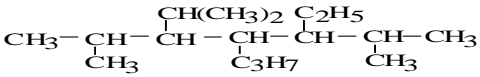
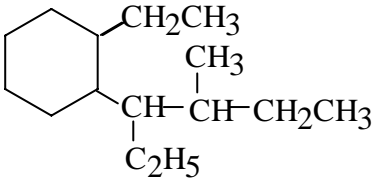
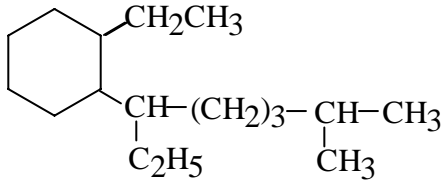
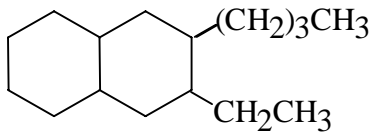
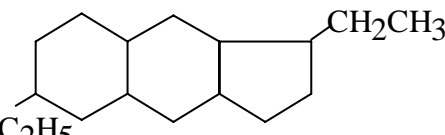
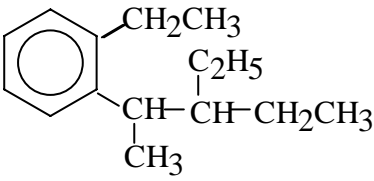
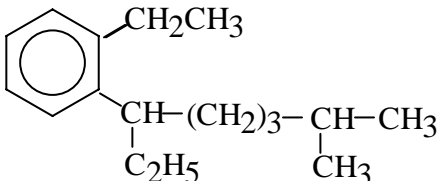
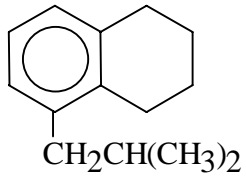
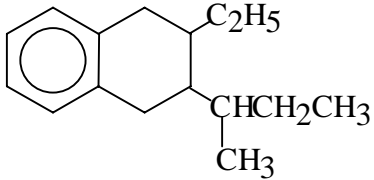
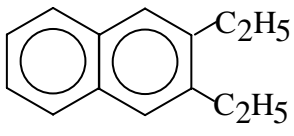
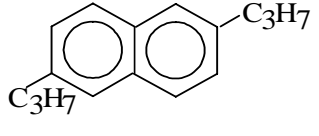
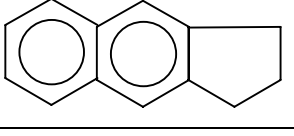
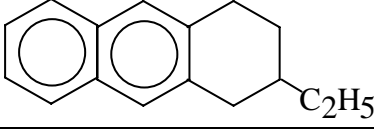
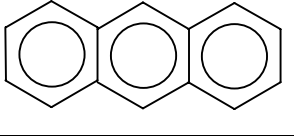
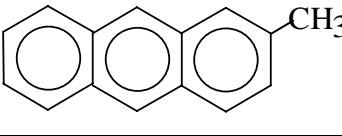
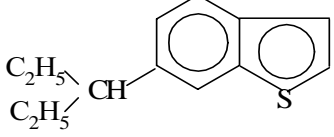
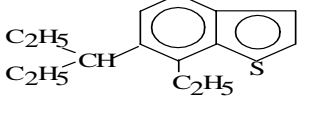
Таблица 4

Влияние основных технологических параметров на результаты однократной экстракции аренов из дизельной фракции 270-360°С обводненным 1,4 –диоксаном

Технологический параметр	Выход на сырье, % масс.		Содержание суммарных аренов, % масс.		Содержание моноциклических аренов, % масс.		Содержание полициклических аренов, % масс.		Содержание общей серы, % масс.	
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
Кратность экстрагент/сырье, об.	Влияние кратности экстрагент/сырье (содержание воды в экстрагенте 4% об., температура 40°С)									
1:1	97,6	2,4	30,6	70,4	13,2	16,7	17,4	53,7	0,91	1,69
2:1	87,8	12,2	26,8	55,8	12,0	14,2	14,8	41,6	0,86	1,40
3:1	37,8	62,2	21,3	37,4	11,2	14,5	10,1	22,9	0,76	1,03
Температура, °С	Влияние температуры (содержание воды в экстрагенте 10,0 % об., кратность экстрагент/сырье 2,0 об.)									
5	90,7	9,3	27,6	74,2	7,3	12,9	20,3	61,3	0,82	1,96
20	94,6	5,4	28,8	71,8	12,8	21,1	16,0	50,7	0,87	1,98
40	92,9	7,1	28,1	63,5	13,4	12,5	14,7	51,0	0,87	1,75
Содержание воды, % об.	Влияние содержания воды в экстрагенте (кратность экстрагент/сырье = 3:1, температура 40°С)									
4	37,8	62,2	21,3	37,4	11,2	14,5	10,1	22,9	0,76	1,03
6	68,3	31,7	22,6	46,8	12,5	14,3	10,1	32,5	0,78	1,25
8	75,0	25,0	23,1	53,5	12,8	14,0	10,3	39,5	0,80	1,32
10	87,5	12,5	25,2	68,5	13,3	13,3	11,9	55,2	0,82	1,71
12	92,5	7,5	27,3	74,9	13,5	12,6	13,8	62,3	0,85	1,84

Таблица 5

Состав уточненной сырьевой модели тяжелой дизельной фракции 270-360 °С

Компоненты	%, масс.	Компоненты	%, масс.
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	11,5	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	7,94
$\text{CH}_3(\text{CHCH}_3)_5(\text{CHC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8,47		5,90
	13,31		9,53
	7,26		5,22
	3,38		2,54
	3,72		3,55
	3,21		2,41
	2,81		1,96
	2,81		1,96
	2,67		2,73

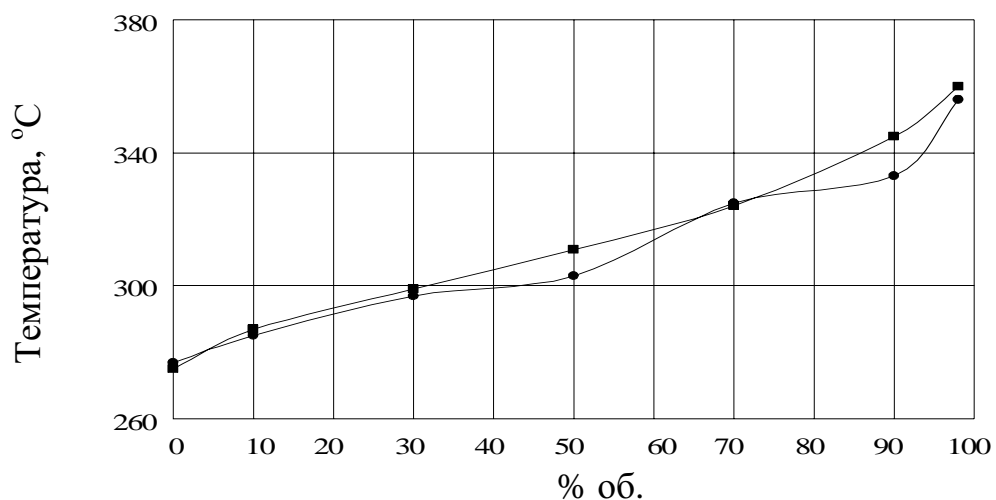


Рис. 2. Фракционный состав реальной фракции 270-360 °С и сырьевой модели:
 ■ Реальная фракция 270-360 °С западносибирской нефти
 ● Сырьевая модель

Некоторые расхождения во фракционном составе сырьевой модели и реальной дизельной фракции объясняются дискретным характером модели, в то время как реальная фракция имеет непрерывное распределение компонентов по температурам кипения. Расхождение плотности модели и реальной фракции не превышает 3 %. Как показало сравнение результатов лабораторных исследований и расчетов по существующей математической модели однократной экстракции NRTL (Non-Random Two Liquid) при равных условиях, расхождение по содержанию полициклических аренов в экстракте достигает 140 % отн., по выходу экстракта и содержанию суммарных аренов в рафинате 43,2 % и 41,6 % отн. соответственно.

Поэтому, для корректировки существующей математической модели однократной экстракции NRTL были использованы экспериментальные закономерности однократной экстракции аренов из ТДФ обводненным 1,4-диоксаном. Для корректировки модели экстракции NRTL путем подбора были определены эмпирические коэффициенты бинарного взаимодействия углеводородов модельной смеси и 1,4-диоксана, использование которых обеспечило адекватность модели однократной экстракции NRTL экспериментальным результатам в области содержания воды в экстрагенте до 8% об. (рис. 3 а, б).

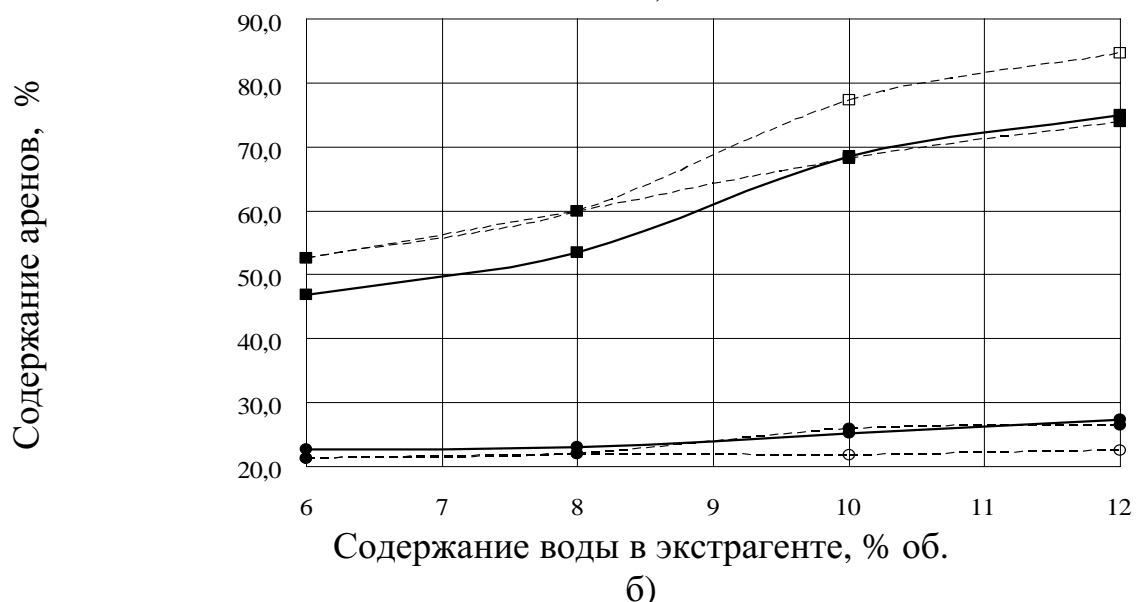
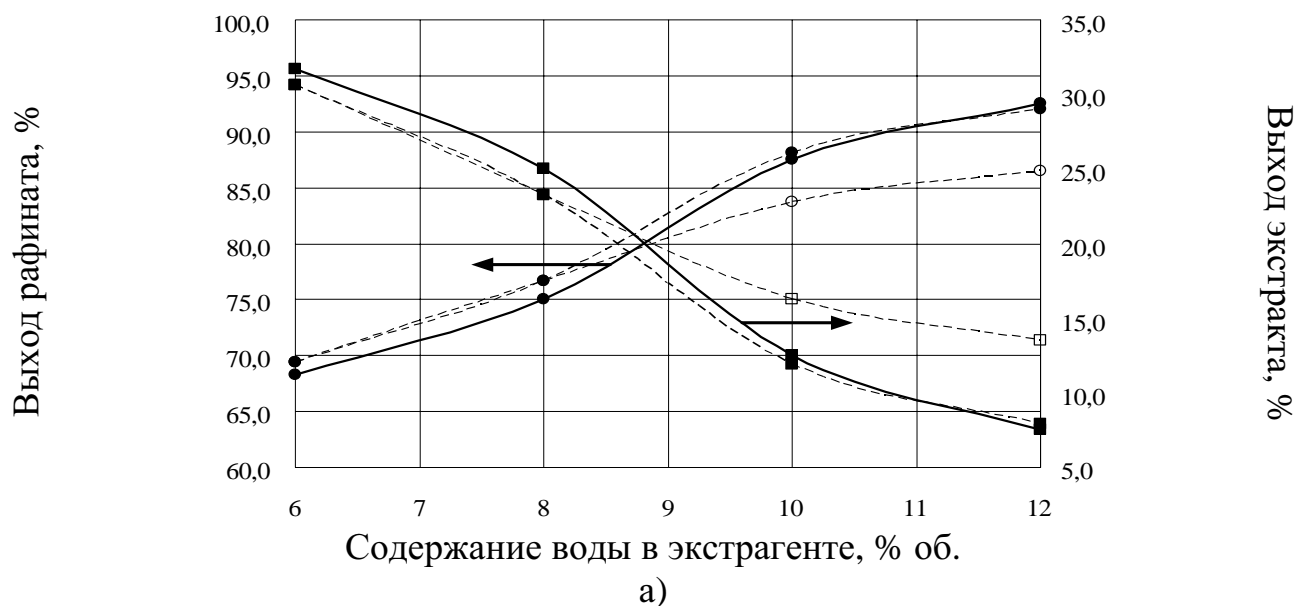


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные выходы продуктов (а) и содержания аренов в продуктах (б) однократной экстракции из ТДФ (кратность экстрагент/сырье=3:1 об., температура = 40 °С):

Для рафината:

—●—

Экспериментальные значения:

Для экстракта:

—■—

Расчетные значения, полученные с использованием:

—○— эмпирических коэффициентов бинарного взаимодействия 1,4-диоксана и компонентов сырьевой модели;

—□—

—●— с добавлением эмпирических коэффициентов бинарного взаимодействия воды, 1,4-диоксана и компонентов сырьевой модели при содержании воды в экстрагенте выше 8 % об.

—■—

Для содержания воды в экстрагенте выше 8 % об. наблюдаются возрастающие с увеличением содержания воды отклонения расчетных данных от экспериментальных, особенно для экстракта. Расхождение экспериментальных

и расчетных результатов достигает 6,0 % по выходу рафината и 4,8 % по содержанию в нем аренов, что составляет 6,5 и 17,7 % относительной погрешности соответственно. Максимальные абсолютные отклонения наблюдаются при расчете выхода экстракта (6,0 %) и содержания в нем аренов (9,7 %), что составляет 80,3 и 12,9 % относительной погрешности соответственно. Это обусловлено тем, что с ростом содержания воды в экстрагенте влияние взаимодействия воды с компонентами системы приобретает все более значимый характер.

Для учета в модели однократной экстракции NRTL влияния воды, были дополнительно подобраны эмпирические коэффициенты бинарного взаимодействия воды с компонентами системы, применение которых при численных исследованиях существенно уменьшило погрешности моделирования в области содержания воды в экстрагенте выше 8 % об. По выходу рафината и содержанию в нем аренов максимальные абсолютные погрешности в этой области составляют 0,6 и 0,9 %, соответственно. Погрешности расчета по выходу экстракта и содержания в нем аренов снизились до 0,6 и 1,1 %, что составляет 4,8 и 1,4 % относительной погрешности соответственно.

Полученные скорректированные модели однократной экстракции аренов из ТДФ обводненным 1,4-диоксаном использованы для моделирования пятиступенчатой экстракции аренов в области оптимальных значений технологических параметров.

Для проверки корректности моделирования экстракционной деароматизации были выполнены лабораторные эксперименты по противоточной пятиступенчатой экстракции аренов из фракции 270-360 °С западносибирской нефти. Как видно из представленных результатов (рис.4 и 5) лабораторных экспериментов и моделирования пятиступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти, применение скорректированных моделей NRTL позволило с удовлетворительной точностью смоделировать процесс экстракции аренов из

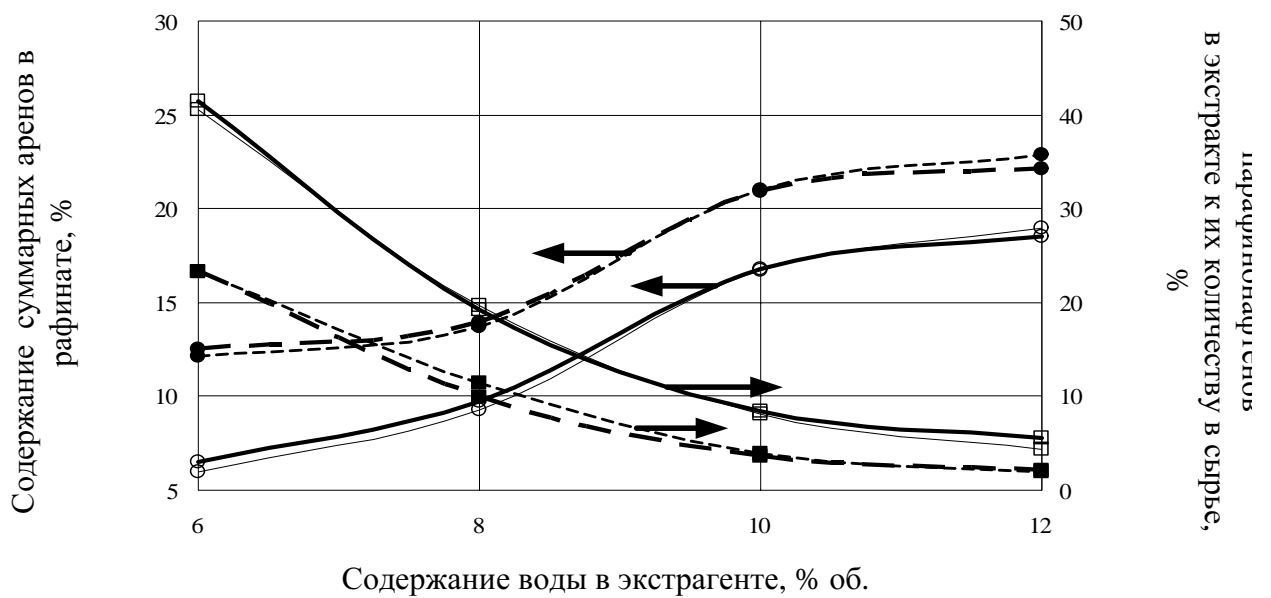


Рис. 4. Влияние содержания воды в экстрагенте на содержание ароматов в рафинате и отношение количества парафинонафтенов в экстракте к их количеству в сырье (температура экстракции = 40 °С):

- Результаты моделирования (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- Экспериментальные результаты (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- ○ Содержание ароматов в рафинате (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- □ Соотношение количества парафинонафтенов в экстракте к их количеству в сырье в экстракте (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)

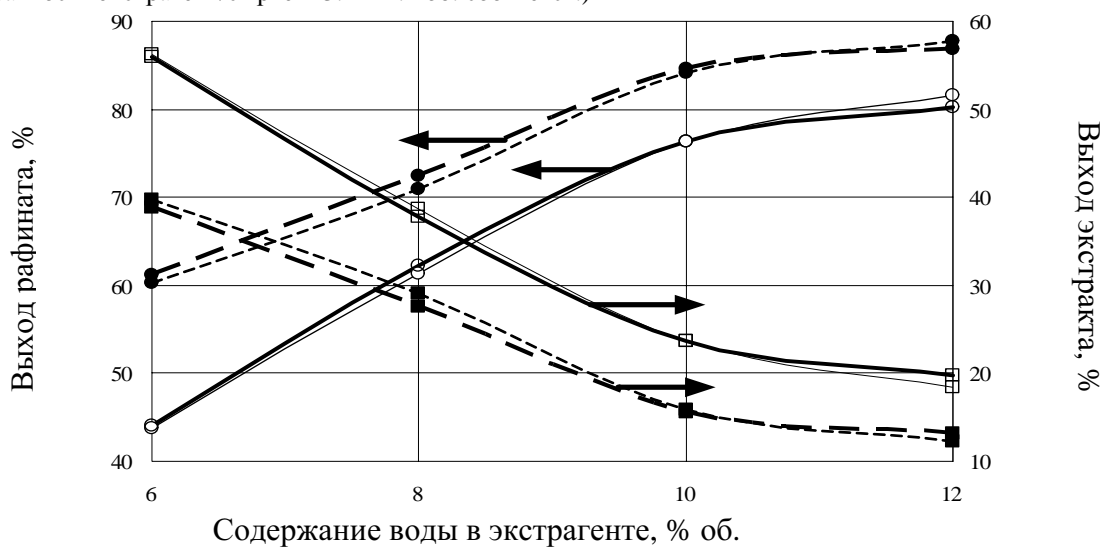


Рис. 5. Влияние содержания воды в экстрагенте на выход рафината и экстракта (температура экстракции = 40 °С):

- Результаты моделирования (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- Экспериментальные результаты (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- ○ выход рафината (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)
- □ выход экстракта (кратность экстрагент/сырье = 3:1 и 4:1 об. соответст.)

тяжелой дизельной фракции.

Далее исследовано влияние содержания воды в экстрагенте при кратностях экстрагент/сырье от 3:1 до 4:1 об. на результаты пятиступенчатой

экстракции аренов из сырьевой модели ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти. Установлено, что получение рафината с содержанием суммарных аренов 10 % обеспечивается при кратности экстрагент/сырье=4:1 об. и содержании воды в экстрагенте 8,0 % об. При этом выход рафината составляет 61,3 % от исходного сырья, потери парафинонафтеновых компонентов с экстрактом – 19,6 %. Увеличить выход рафината с сохранением его качества и уменьшить потери целевых компонентов с экстрактом можно, применяя специальные технологические приемы: создание температурного градиента экстракции (разница температур верха и низа экстрактора), рециркуляция части экстракта или рафината. Исследование влияния температурного градиента на результаты экстракции показало, что с целью создания внутреннего рисайкла в экстракторе необходимо поддерживать температурный градиент экстракции на уровне не выше 10 °С, так как его увеличение хотя и приводит к снижению содержания аренов в рафинате, одновременно уменьшает выход рафината.

Рецикл рафината более выгоден по сравнению с рециклом экстракта, так как при выделении экстрагента из рафинатного раствора энергозатраты меньше, нежели при регенерации экстрагента из экстрактного раствора.

По результатам численного моделирования пятиступенчатой экстракции аренов из модельной смеси – ТДФ 270-360 °С обводненным 1,4-диоксаном с применением исследованных технологических приемов определен режим получения рафината, содержащего 12,4 % аренов: кратность экстрагент/сырье = 4:1 об., содержание воды в экстрагенте = 8,0 % об., температурный градиент экстракции = 10 °С, температура в кубе экстрактора = 40 °С; доля рецикла рафината к сырью = 0,5 масс. При этих параметрах процесса выход рафината составляет 69,4 % от исходного сырья, потери парафинонафтеновых компонентов с экстрактом – 11,9 %.

Пятая глава посвящена разработке принципиальной схемы отдельной переработки легкой и тяжелой дизельной фракций с включением блока экстракционной деароматизации. При разработке принципиальной схемы (рис.5) использованы определенные в результате исследований пятиступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ обводненным 1,4-

диоксаном балансовые показатели процесса и качество получаемых продуктов (рафината и экстракта).

Принципиальная схема предусматривает разделение прямогонной дизельной фракции на легкую (180-270 °С) и тяжелую (270-360 °С) дизельные фракции. ТДФ подвергается экстракционной деароматизации с получением рафината, который совместно с ЛДФ направляется на гидроочистку с получением КЭЧДТ (табл. 6). Экстракт может быть использован как сырье нефтехимических процессов (производство линейных алкилбензолов и/или индивидуальных аренов C_6-C_{10}), для производства растворителей, красок, моющих средств и т.д. Возможно вовлечение экстракта совместно с легкими вторичными (каталитического крекинга, коксования) газойлями, продуктами, близкими к экстрактам по содержанию и характеру распределения аренов, в процесс гидрокаталитической деароматизации с предварительным гидрообессериванием.

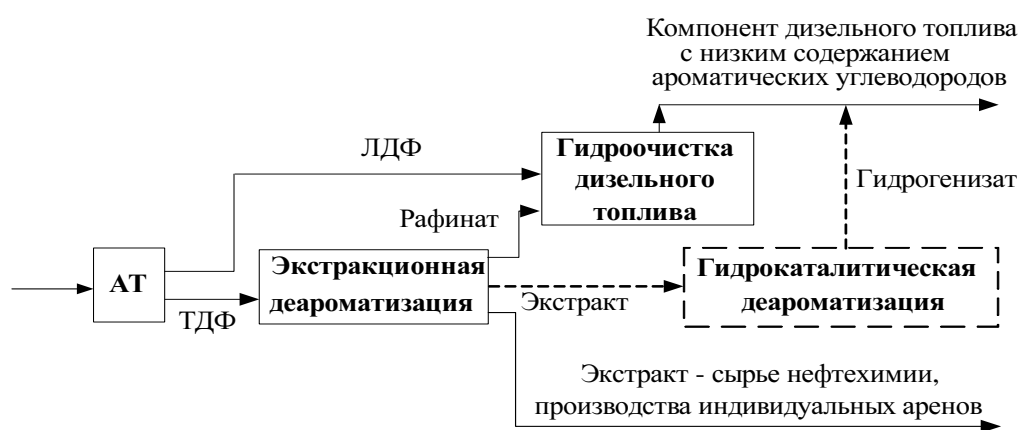


Рис. 6. Принципиальная схема получения экологически чистого дизтоплива

С использованием предлагаемой технологии на типовом НПЗ мощностью 8 млн т/год при производстве дизельного топлива только экологически чистого, с пониженным содержанием аренов (при содержании фракции 180-360 °С в нефти – 25%) объем прямогонного сырья составит:

– блока экстракционной деароматизации (фракция 270...290-360 °С) 800-1200 тыс. т/год;

Таблица 6

Материальные балансы и качество продуктов схемы отдельной переработки легкой и тяжелой дизельной фракций с включением блока экстракционной деароматизации

Сырье, продукты	Содержание, %			Выход, %	
	арены		сера	На сырье процесса	На ПДФ
	суммарные	полициклические			
Фракционирование					
Сырье - ПДФ	30,7	14,2	0,85	100,0	100,0
Продукты:					
ЛДФ	30,5	10,0	0,76	45,0	45,0
ТДФ	30,9	17,7	0,93	55,0	55,0
Экстракционная деароматизация					
Сырье - ТДФ	30,9	17,7	0,93	100,0	55,0
Продукты:					
Рафинат	12,4	1,6	0,70	69,4	38,2
Экстракт	73,0	54,3	1,30	30,6	16,8
Гидроочистка					
Сырье – ЛДФ+рафинат	22,2	6,1	0,73	100,0	83,2
КЭЧДТ	20,0	4,0	0,02	96,0	79,9
Газ+бензин	-	-	-	4,0	3,3

– блока гидрокаталитической деароматизации (экстракт от фракции 270...290-360 °С) 200-300 тыс. т/год;

– гидроочистки (фракция 180-270...290 °С + рафинат от фракции 270...290-360 °С) 1700-1800 тыс. т/год.

Основным преимуществом предлагаемой технологии является получение максимального количества экологически чистого дизельного топлива за счет оптимизации химического состава сырья каждого из блоков схемы (табл. б), что позволит увеличить долю целевого процессинга и тем самым улучшить экономические и технологические параметры каждого из используемых процессов и все технологии в целом.

Предлагаемый вариант распределения компонентов сырья по процессам с учетом их химической природы обеспечивает максимальную загрузку традиционного процесса гидроочистки дизельного топлива и минимальную – процессов экстракции и гидродеароматизации. Учитывая фактические объемы дистиллятов, выкипающих в пределах дизельной фракции, перерабатываемые на НПЗ, такой вариант делает реальным внедрение экстракционного процесса как одной из стадий получения экологически чистого дизельного топлива.

ВЫВОДЫ:

1. Предложено в качестве сырья процесса экстракционной деароматизации использовать ПДФ 270-360 °С западносибирской нефти.
2. Разработана обобщенная сырьевая модель ТДФ, позволяющая выполнять компьютерное моделирование процесса экстракционной деароматизации.
3. В результате проведенных численных сопоставительных исследований обводненного ацетона, фурана, 1,3- и 1,4-диоксана, как экстрагентов экстракционной деароматизации ТДФ, показано, что наиболее эффективным по совокупности свойств и достигнутым результатам является 1,4-диоксан, который позволяет получить рафинат с выходом 66,8 % и содержанием аренов 0,8 %, которые представлены исключительно моноциклическими структурами.
4. На основании лабораторных исследований установлены закономерности однократной экстракции тяжелой дизельной фракции 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном при объемной кратности экстрагент/сырье 1:1 – 3:1, объемном содержании воды в экстрагенте 4-10 %, температуре экстракции 5, 20 и 40 °С.
5. Разработана уточненная сырьевая модель ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти, позволяющая получать результаты компьютерного моделирования однократной экстракции аренов из тяжелой дизельной фракции западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном, адекватные результатам лабораторных исследований.

Уточнена модель однократной экстракции NRTL применительно к извлечению аренов из ТДФ 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном.

6. На основании компьютерного моделирования установлены закономерности пятиступенчатой экстракционной деароматизации тяжелой дизельной фракции 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном при объемной кратности экстрагент/сырье 3:1 – 4:1, объемном содержании воды в экстрагенте 6-12 %, температуре экстракции 40 °С, температурном градиенте экстракции 10-50 °С, массовой доли рецикла рафината и экстракта - 0,1-0,5.

Показано, что применение скорректированных моделей экстракции NRTL для моделирования пятиступенчатой экстракции аренов из фракции 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном позволяет достичь удовлетворительной адекватности результатов моделирования и

результатов экспериментов по противоточной пятиступенчатой экстракционной деароматизации фракции 270-360 °С западносибирской нефти обводненным 1,4-диоксаном.

7. На основании установленных закономерностей пятиступенчатой экстракционной деароматизации ТДФ обводненным 1,4-диоксаном разработана принципиальная технологическая схема отдельной переработки ЛДФ и ТДФ с получением компонента летнего дизельного топлива с пониженным содержанием ароматических углеводородов, удовлетворяющего требованиям по содержанию аренов ТУ 38.1011348-99 на дизельное топливо экологически чистое ДЛЭЧ-В.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Проблемы моделирования процесса экстракции ароматических углеводородов при получении экологически чистых дизельных топлив // Современная технология и производство экологически чистых топлив в первом десятилетии XXI века. Тез. докл. междунар. конф.- СПб, 1999. - С. 50-51.
2. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Особенности моделирования прямогонной дизельной фракции // Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000.- С. 121-122.
3. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Закономерности извлечения различных классов ароматических углеводородов при экстракционной деароматизации дизельной фракции 270-340°С //Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000.- С. 122-124.
4. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Влияние технологических параметров на результаты экстракционной деароматизации дизельной фракции // Химия нефти и газа: Материалы IV международной конференции. - Томск, 2000.- С. 290-293.
5. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Экстракционная деароматизация дизельных фракций // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Материалы II Междунар. симпозиума. – Уфа, 2000. – С. 55-57.
6. Обухова С.А., Халиков Д.Е., Кулик А.А., Теляшев Э.Г. Комбинированная технология получения дизельных топлив экстракционной и каталитической деароматизацией // Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2001.- С. 105-108.
7. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Ольков П.Л. Исследование экстракционной деароматизации прямогонной фракции 270-340°С обводненным ацетоном // Актуальные проблемы нефтехимии: Тез. докл. российской конфер. – М., 2001.- С. 128.

8. Obukhova S.A., Khalikov D.E., Kulik A.A., Telyashev E.G. The combined technology of diesel fuels production with low aromatic hydrocarbons content using extractive and catalytic dearomatization // Chemreactor - 15: Abstracts of XV International Conference on Chemical Reactors. -Helsinki, 2001.- P. 298-300.
9. Обухова С.А., Халиков Д.Е., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Глубокое исследование и моделирование свойств нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. -1998. - №9. - С. 37-43.
10. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Оптимизация процесса экстракционной деароматизации дизельных топлив с использованием метода численного эксперимента // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - №1. - С. 46-48.
11. Халиков Д.Е., Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Технология производства дизельных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия: Материалы науч.-практ. конфер. – Уфа, 2002. - С. 123-125.
12. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Экспериментальное исследование экстракционной деароматизации прямогонной дизельной фракции 270-360 °С // Нефтепереработка и нефтехимия: Материалы науч.-практ. конфер. – Уфа, 2003. - С. 117-119.
13. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Разработка моделей нефтяных фракций для использования в расчетных экспериментах // Нефтепереработка и нефтехимия: Материалы науч.-практ. конфер. – Уфа, 2002. - С. 242-247.
14. Khalikov D.E., Obukhova S.A., Telyashev E.G. Development of the improved numerical model of extractive dearomatization of a straight-run diesel fraction 270-360 °С // Chemreactor- 16: Abstracts of XVI International Conference on Chemical Reactors. - Berlin, 2003.- P. 341-343.
15. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Ольков П.Л., Теляшев Э.Г. Моделирование пятиступенчатой экстракции аренов из прямогонной фракции 270-360 °С обводненным 1,4-диоксаном // Башкирский химический журнал. - 2004. –Т.11. - №1. – С. 12-16.