

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Исмайлова С.С. Email: Ismayilova1143@scientifictext.ru

Исмайлова Сабира Сабировна - доктор философии по химии, ассистент,
кафедра общей химии и технологии неорганических веществ,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: проведены исследования по экстрактивной деароматизации дизельного топлива и выявлено, что при прочих равных условиях наиболее эффективным экстрагентом по совокупности свойств и получаемым результатам является 1,4-диоксан. Его применение позволяет получить рафинат с достаточно высоким выходом и с низким содержанием аренов, а также экстракт с достаточно низким содержанием желательных компонентов дизельного топлива. Плотность 1,4-диоксана среди исследованных экстрагентов - максимальна, что облегчит разделение фаз в реальности.

Ключевые слова: дизельное топливо, экстрактивная деароматизация, ароматические соединения, 1,4-диоксан, 1,3-диоксан, ацетон, фуран.

EFFECTIVENESS OF EXTRACENTS DEAROMATIZATION OF DIESEL FUEL

Ismayilova S.S.

Ismailova Sabira Sabirovna - PhD in chemistry, Assistant,
DEPARTMENT GENERAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY, BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: studies were carried out on the extractive daromatization of diesel fuel and it was found that, with other equal conditions, the most effective extractant for the combination of properties and the results obtained is 1,4-dioxane. Its use makes it possible to obtain raffinate with a sufficiently high yield and low arenes content, as well as an extract with a sufficiently low content of the desired components of diesel fuel. The density of 1,4-dioxane among the extractants studied is maximum, which will facilitate the separation of phases in reality.

Keywords: diesel fuel, extractive aromatization, aromatic compounds, 1,4-dioxane, 1,3-dioxane, acetone, furan.

УДК 665.73.095

Традиционные технологии удаления аренов, основанные на химической конверсии (гидрокрекинг, гидрирование), требуют значительных экономических затрат [1, 2]. Известно, что для производства экологически чистых дизельных топлив гидроочистку дизельных фракций необходимо проводить в более жестких условиях.

Кроме того, арены, содержащиеся в прямогонных дизельных фракциях, являются ценным нефтехимическим сырьем. Перспективной альтернативой гидрокаталитическим технологиям деароматизации является экстракционная технология, позволяющая одновременно получать компонент экологически чистого дизельного топлива с пониженным содержанием аренов и концентрат аренов [3, 4].

Однако, степень выделения аренов в большей степени зависит от использованного экстрагента и параметров осуществления экстракции [5-7].

В связи с этим исследование закономерностей экстракционной деароматизации дизельных фракций и поиск новых эффективных экстрагентов является актуальной и практически важной задачей.

В качестве сырья экстракционной деароматизации нефтяных дизельных фракций были выбраны прямогонная фракция 270-360°C, выделенная из широкой дизельной фракции с установки ЭЛОУ-АВТ-6 НПЗ им. Г. Алиева. Физико-химические характеристики прямогонной фракции 270-360°C приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики прямогонной фракции 270-360°C

Показатель	Прямогонная фракция 270-360°C
1	2
Плотность, кг/м ³	850,1
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,4800
Фракционный состав:	
Н.к.	275

10	287
20	294
30	299
40	305
50	311
60	316
70	324
80	332
90	345
95	-
К.к.	360
Групповой химический состав, %:	
Парафино-нафтеновые	67,3
Легкие ароматические	13,2
Средние ароматические	11,2
Тяжелая ароматические	6,5
Смолы I	0,8
Смолы II	1,0

Исследование закономерностей экстракционной деароматизации дизельных фракций различными экстрагентами проводилось на лабораторной экстракционной установке периодического действия.

Эксперименты по экстракционной деароматизации проводились следующим образом: экстрактор промывается небольшим количеством чистого экстрагента. Затем включается термостат, отрегулированный на требуемую температуру. Далее в экстрактор заливается сырье, мерный цилиндр, в котором находилось сырье, 2-3 раза промывается небольшими объемами приготовленного экстрагента с известным содержанием воды.

После заливки в экстрактор требуемых объемов сырья и экстрагента, полученная система выдерживается до тех пор, пока ее температура не достигнет требуемого значения. Для измерения температуры в экстрактор на некоторое время помещают термометр так, чтобы его шарик находился на границе раздела фаз. По достижению в экстракторе заданного значения температуры экстракции из экстрактора убирается термометр. Далее в экстрактор опускается мешалка так, чтобы ротор находился на границе раздела фаз или вблизи нее. Число оборотов ротора остается неизменным в течение цикла перемешивания. Перемешивание ведется в течение 30 минут. В ходе перемешивания периодически проверяется температура в термостате и при необходимости температура корректируется. Далее в течение 30 минут происходит разделение фаз и отстаивание при температуре экстракции.

После отстаивания нижняя фаза полностью переносится в мерный цилиндр известной массы. Затем заполненный цилиндр взвешивается и определяется объем и масса полученной нижней фазы. После чего нижняя фаза переносится в колбу для выделения экстрагента. Те же операции выполняются с оставшейся в экстракторе верхней фазой. После переноса рафинатных и экстрактивных растворов в мерные цилиндры термостат выключается. Выделение экстракта и рафината осуществлялось путем их отгонки от растворителя. Сушка продуктов производилась прокаленным хлоридом кальция с последующим фильтрованием.

Групповой химический состав исходного сырья, полученных экстрактов и рафинатов определялся методом газовой хроматографии на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Показатели качества сырья и продуктов определялись в лабораторных условиях стандартными методами.

Для оценки эффективности процесса экстракции определялась степень извлечения ароматических углеводородов, которая выражается формулой:

$$\alpha = \frac{A_c - A_p}{A_c} \cdot 100\%,$$

где α - степень извлечения ароматических углеводородов в процессе экстракции;

A_c - концентрация ароматических углеводородов в исходном сырье, % (масс.);

A_p - концентрация ароматических углеводородов в полученном рафинате, % (масс.). В качестве экстрагентов отбирались вещества, обладающие полярными свойствами и содержащиеся в структуре гетероатом. Традиционные экстрагенты (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 отобраны следующие соединения: 1,3-диоксан, 1,4-диоксан, ацетон и фуран (табл. 2). Выбор именно этих экстрагентов для моделирования экстракционной деароматизации объясняется наличием полярной группы, низкими температурами кипения, что выгодно с точки зрения их регенерации, или же высокой плотностью, благоприятствующей быстрому и полному разделению.

Таблица 2. Свойства экстрагентов

Показатель	1,3-диоксан	1,4-диоксан	Ацетон	Фуран
Молекулярная масса	88,1	88,1	58,1	68,1
Плотность	1037,7	1037,5	794,7	943,9
Температура кипения, °C	105,0	101,4	56,3	31,4
Дипольный момент, Д	2,0596	0,4000	2,8598	0,71995
Ацентрический фактор	0,28909	0,28800	0,32869	0,20422

Эффективность экстрагентов оценивалась по остаточному содержанию в рафинате аренов, выходу рафината - компонента дизельного топлива с низким содержанием аренов и содержанию в экстракте неароматических компонентов сырья при одинаковых параметрах процесса: температура, кратность сырье/экстрагент, число теоретических тарелок в экстракторе, давление (табл. 3).

Таблица 3. Условия экстракции из сырьевой модели аренов

Показатель	Значение
Температура в экстракторе, °C	
Вверх	40,0
Низ	40,0
Число теоретических тарелок	5
Давление, кг/см ² (абс.)	1
Кратность экстрагент/сырье, об.	2,0

Установлено, что ацетон обладает слишком высокой растворяющей способностью, в результате система модельная смесь-ацетон при кратности экстрагент/сырье 2 не разделяется на две фазы. Поэтому, для уменьшения растворяющей способности ацетона, к нему добавили минимальное количество воды, необходимое для разделения системы на две фазы - 4% об.

Как видно из полученных экспериментальных данных (табл. 4) минимальное содержание аренов в рафинате (0,4%) наблюдается в случае экстракции фураном, причем в рафинате остаются только моноциклические арены.

Таблица 4. Состав, свойства и выход продуктов экстракции из сырьевой модели аренов

Показатель	1,4-диоксан		1,3-диоксан		Фуран		Ацетон+4% об. воды	
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
Молекулярный вес	232,8	202,8	224,2	209,2	233,0	205,8	224,6	214,1
Плотность, кг/м ³	739,5	949,8	772,0	1004,4	739,1	919,5	781,7	853,7
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-нафтеносодержащие	99,2	11,2	71,6	0,6	99,6	21,2	77,6	46,6
В том числе: нафтеносодержащие	63,5	7,8	52,4	0,4	63,2	15,0	50,2	29,1
изопарафины	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

Наихудшие результаты по содержанию аренов в рафинате - 22,4% - наблюдаются при экстракции ацетоном. Также следует отметить, что в рафинате остаются значительные количества би- и трициклических аренов.

При экстракции 1,3-диоксаном в рафинате содержание аренов составляет 18,4%, что не намного лучше варианта с ацетоном, но арены рафината экстракции 1,3-диоксаном представлены преимущественно моноциклическими углеводородами при полном отсутствии трициклических.

При использовании 1,4-диоксана остаточное содержание аренов в рафинате составляет 0,8%, причем только моноциклических. Содержание алкилнаф-теновых углеводородов — наиболее ценных компонентов дизельного топлива - в рафинате экстракции 1,4-диоксаном (63,5%) максимальна из всех полученных рафинатов. По содержанию неароматических компонентов в экстракте наилучшие результаты показывают варианты с 1,3- и 1,4-диоксанами. В случае 1,3- диоксана экстракт практически нацело состоит из аренов (99,4%) и имеет наибольшую плотность из полученных экстрактов ($1004,4 \text{ кг/м}^3$).

Экстракция 1,4-диоксаном обеспечивает достижение несколько худших результатов по содержанию неароматических компонентов в экстракте, тем не менее, их содержание достаточно низкое - 11,2%.

В случае с ацетоном и фураном результаты значительно хуже, особенно для ацетона - содержание аренов в экстракте составляет 53,4%. Значительную часть неароматических компонентов в экстракте (29,1%) экстракции ацетоном составляют нафтены. Плотность ацетонового экстракта наименьшая из полученных экстрактов - $853,7 \text{ кг/м}^3$. Содержание аренов в экстракте экстракции фураном составляет 78,8%, что больше по сравнению с ацетоновым экстрактом, но в экстракт также вовлекаются значительные количества нафтен (15%).

Максимальный выход (85,8% от исходного сырья) из полученных четырех рафинатов наблюдается в случае применения 1,3-диоксана, но как показано выше, содержание аренов в этом рафинате значительно больше по сравнению с рафинатами, полученными при экстракции фураном и 1,4-диоксаном.

Следующий по величине (75,5%) выход рафината наблюдается при использовании обводненного ацетона, но качество этого рафината - наихудшее из наблюдаемых. Выход рафината (66,8%) при экстракции 1,4-диоксаном больше, чем при экстракции фураном (62,2%), а качество его незначительно уступает фурановому рафинату.

Анализ распределения компонентов сырьевой модели по продуктам экстракции (табл. 4) показывает, что наиболее полно арены извлекают 1,4-диоксан и фуран, но при экстракции фураном значительная часть желательных компонентов-парафино-нафтенных-попадает в экстракт. 1,4-Диоксан несколько хуже извлекает моноциклические арены (96,6 %) по сравнению с фураном (98,4%).

1,3-диоксан проявляет молекулярно-избирательные свойства - только 12,8% исходных моноциклических аренов вовлекается в экстракт, что значительно меньше по сравнению с би- и трициклическими ароматами - 80,1 и 98,6% соответственно. Кроме того, наблюдается максимально низкое распределение желательных компонентов в экстракт. Результаты экстрагирования обводненным ацетоном аренов из модельной смеси характеризует этот экстрагент как наименее эффективный из исследованных. Не наблюдается значительной избирательности экстракции аренов различных классов, а значительная часть желательных компонентов вовлекается в экстракт.

Обобщая результаты можно кратко охарактеризовать исследованные экстрагенты.

Ацетон показывает наихудшие результаты из исследованных экстрагентов при прочих равных условиях как по выходу рафината с низким содержанием аренов, так и по максимальному сохранению желательных компонентов в рафинате. Плотность ацетона близка к плотности как модельной смеси, так и реальных дизельных фракций, что существенно осложнит разделение фаз в реальном экстракционном процессе.

Фуран позволяет получить рафинат с низким содержанием аренов, но значительная, по сравнению с лучшими экстрагентами, часть желательных компонентов теряется с экстрактом. Фуран имеет самую низкую температуру кипения из экстрагентов, что на практике осложнит его хранение и эксплуатацию.

1,3-диоксан является наилучшим экстрагентом по селективности экстрагирования би- и трициклических аренов. Его применение позволяет получить экстракт с наибольшим содержанием аренов и рафинат, содержащий из аренов преимущественно моноциклические.

Наиболее оптимальным экстрагентом по совокупности свойств и получаемым результатам является 1,4-диоксан при прочих равных условиях. Его применение позволяет получить рафинат с достаточно высоким выходом с низким содержанием аренов и экстракт с достаточно низким содержанием желательных компонентов дизельного топлива. Плотность 1,4-диоксана среди исследованных экстрагентов - максимальна, что облегчит разделение фаз в реальности.

Список литературы / References

1. Каминский Э.Ф., Осипов Л.Н., Хавкин В.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1996. № 2. С. 12-14.
2. Поезд Д.Ф., Коновальчиков О.Д. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1997. № 3. С. 5-10.
3. Гейле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок: Справочник. СПб.: Химиздат, 2000. 278 с.
4. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив.- М.: Химия, 1996. С. 79-88.
5. Варшавский О.М. и др. Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций. Труды ООО «ПО КИНЕФ». СПб. ИК «Синтез, 1998. С. 11-18, 19-29.
6. Гейле А.А. и др. Экстракционная технология производства экологически чистого дизельного топлива с использованием ацетонитрила и пентана/ Экстракционная деароматизация нефтяных фракций: Сб. тр. ООО «КИНЕФ». Под ред. проф. А.А. Гейле и проф. В.Е. Сомова. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. С. 102-107.
7. Гейле А.А. и др. Экстракционная технология производства экологически чистого дизельного топлива с использованием диметилформамида и пентана / Экстракционная деароматизация нефтяных фракций: Сб. тр. ООО «КИНЕФ». Под ред. проф. А.А. Гейле и проф. В.Е. Сомова. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. С. 108-113.