

С Е К Ц И Я 8

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПОСРЕДСТВОМ АКВАТЕРМОЛИЗА

Айдаров С.Б.

Научный руководитель доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время происходит постоянное снижение качества нефтяного сырья, поступающего на переработку, и ужесточаются требования к качеству выпускаемых топлив по евро-стандартам Евро-4 и Евро-5 [7,8]. В связи с этим, обессеривание нефти и товарных нефтепродуктов является одной из важнейших задач нефтепереработки. Акватермолиз является одним из перспективных методов облагораживания тяжёлого нефтяного сырья и обессеривания нефти и нефтепродуктов.

Целью данной научной работы является моделирование и оптимизация процесса обессеривания дизельного топлива в процессе акватермолиза.

В качестве объекта исследования было выбрано дизельное топливо, характеристика которого приведена в таблице 1.

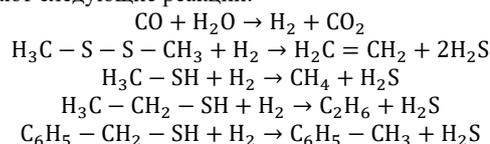
Таблица 1

Характеристика исходного образца дизельной фракции

Наименование показателя	Образец
Плотность (ГОСТ 3900-85) при 20 °С, кг/м ³	816
Содержание общей серы (ГОСТ Р 51947-2002), % масс	0,645*
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99), °С	
0 %	142
10 %	180
50 %	255
80 %	305
100 %	310

Примечание: * метантиол – 0,3 % масс, этантиол – 0,1 % масс, бензантиол – 0,1 % масс, диметилдисульфид – 0,145 % масс

Моделирование и оптимизация выполнены в программе Unisim Design., схема процесса представлена на рисунке. В реакторе протекают следующие реакции:



Предварительно были рассчитаны температурные зависимости констант равновесия, что позволило выбрать тип реактора – равновесный, для расчета фазового равновесия был выбран термодинамический пакет UNIQUAC. Отмечена достаточная корреляция экспериментальных данных о фазовых и химических равновесиях в многокомпонентных системах с химическими реакциями с модельными расчетами UNIQUAC [9].

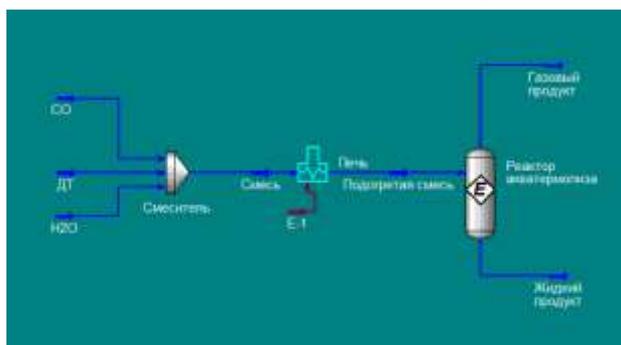


Рис. Технологическая схема реактора обессеривания дизельного топлива

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Адекватность построенной модели проверялась по литературным данным [5,6].

Далее было выполнено варьирование параметров с целью оптимизации режима проведения процесса, варьируемые параметры и интервалы варьирования приведены в таблице 2. Расход дизельного топлива был принят 25 т/час.

В качестве целевой функции была выбрана конверсия сернистых соединений, которая оценивалась по выходу сероводорода, как основного продукта протекающих реакций.

Таблица 2

Результаты оптимальных параметров сырьевых потоков

Параметры	Диапазон варьирования	Оптимальные параметры смеси
Массовый расход, кг/ч:		
оксид углерода	100-200	190
вода	100-200	160
Давление, кПа	101,325-20000	7000
Температура, °С	0-700	250

Высокие температуры и давления усложняют эксплуатацию оборудования и приводят к росту капитальных вложений и операционных расходов. Снижение расходов воды и оксида углерода также ведет к повышению экономической эффективности процесса, поскольку снижаются затраты на их отделение и утилизацию. Чтобы сделать процесс более эффективным на следующем этапе моделирования ступенчато понижали температуру, давления и расходы. На каждой ступени контролировалось остаточное содержание серы в дизельном топливе, массовая доля которой рассчитывалась по формуле:

$$\omega_S = \frac{10^6 \cdot \sum \frac{M_S}{M_i} \cdot Q_i}{Q_{дт}} \quad (1)$$

где M_S – молярная массы серы, г/моль; M_i – молярная масса i -го вещества, г/моль; Q_i – массовый расход i -го вещества, кг/ч; $Q_{дт}$ – массовый расход дизельного топлива, кг/ч.

Цель данного этапа заключалась в достижении минимальных затрат при сохранении качества топлива, соответствующего требованиям стандарта Евро-5.

По результатам расчета приняты следующие значения параметров:

- расход воды – 50 кг/час;
- расход оксида углерода – 80 кг/час;
- давление – 101,325 кПа;
- температура – 200 °С.

Массовая доля серы в дизельном топливе при этом составляет $9,18 \cdot 10^{-3}$ мг/кг, что удовлетворяет требованиям Евро-5 [4].

Полученные результаты могут быть использованы при разработке промышленной технологии акватермолиза для обессеривания дизельного топлива.

Литература

1. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 36 с.
2. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – Введ. 2003-07-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 13 с.
3. ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88). Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Введ. 2001-01-01. – М.: ФГБУ "РСТ", 2021. – 25 с.
4. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное евро. Технические условия. Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 41 с.
5. Eletskiy P. M. et al. Heavy oil upgrading in the presence of water // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2017. – Т. 10. – №. 4. – С. 545-572.
6. Katritzky A. R. et al. Reactions in high-temperature aqueous media // Chemical reviews. – 2001. – Т. 101. – №. 4. – С. 837-892.
7. Кужаева А. А., Берлинский И. В. Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – №. 9 (51). – С. 13-15.
8. Мазгаров А. М., Набиев А. И. Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов. – 2015.
9. Тойкка А. М., Самаров А. А., Тойкка М. А. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – №. 4. – С. 378-392.