

УДК 665.657.27+665.75+66.048.65

ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ: ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАГЕНТА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО РАФИНАТА

© 2018 г. Mugtaba M. Awad¹, Y. M. El-Toukhee², E. A. Hassan¹ & Kamal K. Taha^{3,4,*}

¹Sudan University of Science and Technology, College of Science,
Chemistry Department, Khartoum, Sudan. E-mail: Mojtaba2480@yahoo.com,

²Egypt-EDEPCO-Ismailia, Egypt, Kair

³Al Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), College of Science,
Department of Chemistry, Saudi Arabia. E-mail: kamaltha60@gmail.com

⁴Bahri university, College of applied & industrial sciences, Chemistry department

Поступила в редакцию 23.09.2017 г.

Соблюдение строгих экологических норм в сфере качества топлива требует обязательного сверхнизкого содержания серы в получаемом топливе. Как следствие, удаление ароматических соединений из топлива является серьезной проблемой. В данной работе была проведена жидкостная экстракция образца исходного сырья, содержащего 20.1% ароматических соединений и 166 ppm серы с использованием ацетонитрила. Экстракцию проводили при пониженной температуре и атмосферном давлении. Содержание ароматических соединений определяли с помощью ВЭЖХ, а другие параметры были определены методами ASTM. Результаты показали минимальный выход в 72%, содержание ароматических соединений 8.6%, цетановый индекс 58–64, 73.2 ppm серы, вязкость 5.4, показатель преломления (RI) 1.4535, анилиновая точка 82.15, удельный вес 0.824–0.812 с API 40.32–42.88 и температуры вспышки 70–78 °С.

Ключевые слова: экстракция, содержание ароматических соединений, обессеривание, цетановый индекс.

DOI: 10.7868/S0028242118030127

Для получения высоких выходов таких ценных продуктов как нефтяной газ, бензин, реактивное и дизельное топливо и воск используются различные химические и физические процессы. На современных нефтеперерабатывающих заводах применяют такие процессы, как дистилляция, экстракция, риформинг, гидрирование, крекинг и смешивание. Около 70–80% продуктов переработки – это бензин, дизельное топливо и другие виды топлива [1]. По мере того, как перевод автомобильного транспорта на дизельное топливо становится глобальной целью, относительное содержание дизельного топлива среди всех топлив неуклонно растет. Например, в Китае коэффициент использования дизельного топлива по сравнению с бензином вырос до 55% в период между 1995 и 2009 годами, и по ожиданиям достигнет 74% к 2020 году [2]. Дизельное топливо, как правило, получают путем каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора и в коксовых батареях. Такие продукты обычно имеют высокое содержание серы (≈ 2.5 мас.%),

повышенное содержание ароматических и полиароматических соединений, а также очень низкое цетановое число (≈ 20) и высокую плотность [1]. Значительный уровень загрязнения воздуха обусловлен сжиганием такого топлива в дизельных двигателях. Побочные эффекты на окружающую среду и здоровье человека оказывают газообразные загрязняющие вещества (SO_x , NO_x , CO_x), несгоревшие углеводороды, включая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и углеродистые частицы, присутствующие в выхлопных газах [3, 4]. Поэтому значительное внимание следует уделить химии переработки дизельного топлива. В последнее время жидкостная экстракция используется для получения рафината с меньшим содержанием ароматических соединений, сверхнизким содержанием серы и широким интервалом температур кипения, который может использоваться как исходный материал для различных нефтехимических процессов [5].

Для рафинирования дизельного топлива, содержащего ароматические соединения и серу, используют различные подходы. Общепринятая технология гидроочистки очень популярна, но имеет свои недостатки: использование катализаторов, образование H_2S , высокие эксплуатационные расходы и малое удаление ароматических соединений и серы [6]. Эффективная и экономичная адсорбционная технология сталкивается с проблемой быстрой перегрузки сорбента. В последнее время для очистки различных топлив, полученных из нефти, используют жидкостную экстракцию. Как правило, в таком процессе исходное сырье, содержащее серу и ароматические соединения, смешивают с подходящим экстрагентом, в фазу которого переходят желаемые компоненты (сера и ароматические соединения) из-за их более высокой селективности или полярности [6]. Затем смесь экстрагента и исходного сырья попадает в сепаратор, где разделяется на две фазы, рафинат и экстракт. Для повышения эффективности процесса экстрагент должен удовлетворять следующим критериям: высокая экстракционная способность углеводородов, частичная смешиваемость с потоком углеводородного сырья, высокая селективность к ароматическим углеводородам, отсутствие коррозионной активности по отношению к оборудованию в рабочих условиях, полная стабильность в рабочих условиях, легкость регенерации из полученной смеси углеводородов, температура кипения должна отличаться от температуры кипения экстрагируемых соединений, низкая стоимость [6]. Используют такие экстрагенты как, монометилформамид (МФА), диметилформамид (ДМФА) [7, 8], диэтиленгликоль (ДЭГ), смеси метил- и этилкарбаматов [9] и метанол–вода [10]. Ароматические соединения экстрагировали из дизельной фракции ацетонитрилом при 30 °С (ацетонитрил : сырье = 3 : 1) [11], а из атмосферного газойля – ацетонитрилом и диметилацетамидом (ДМА) при 30 °С (ацетонитрил или ДМА : сырье = 5 : 1). Было установлено, что производительность ацетонитрила превосходит эффективность этанола и метанола в экстракции окисленных серосодержащих соединений из керосина [12]. Ацетонитрил не образует азеотропных смесей с C_9 аренами, но образует их с насыщенными углеводородами C_9 – C_{10} [13].

Таблица 1. Характеристики исходного сырья

Параметры	$T_{нк}-T_{кк}$	Температура вспышки	Общее содержание серы	Общее содержание ароматики	ЦИ	Удельный вес @ 15	API	Точка застывания	Анилиновая точка	RI	Вязкость @ 20
Значение	177–366	68 °С	166 ppm	20.1%	54.4	0.824	40.28	–21 °С	76 °С	1.4581

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракция. Образец исходного сырья является коммерчески доступным. Известную массу исходного сырья и ацетонитрила в соотношениях (1 : 1–1 : 5) помещали в стеклянный реактор, снабженный защитной рубашкой, и соединенный с охладителем. Смесь механически перемешивали при 400 об/мин в течение 1.0 ч при 25, 35 и 45 °С. Затем смесь оставили для расслаивания на 3 ч, пока слой рафината и экстракта не стали четко разделены. Рафинатный слой собирали и переносили на роторный испаритель для удаления экстрагента. Полученный рафинат оставляли при комнатной температуре для дальнейшего анализа. Экстракт промывали три раза горячей водой, затем фильтровали и хранили для анализа.

Анализ. Температура начала кипения ($T_{нк}$), конечная точка кипения ($T_{кк}$), температура вспышки, общее содержание серы, цетановый индекс (ЦИ), удельный вес @ 15, API, анилиновая точка, температура застывания, показатель преломления и вязкость были определены с использованием стандартных методов ASTM [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления влияния экстракции ацетонитрилом, в табл. 1 приведены параметры исходного дизельного топлива.

После экстракции с различным соотношением дизельного топлива к экстрагенту (1 : 1–1 : 5) были получены следующие процентные выходы (рис. 1).

Из графика видно снижение процентного выхода при увеличении соотношения растворителя, максимальные потери оказываются около 25% при максимальной рабочей температуре 45 °С и максимальном соотношении растворителя. Этот уровень выхода превышает значения, ранее сообщенные Gaile с соавт. [15]. Кроме того, экстракция проводится при низкой температуре и атмосферном давлении, что уменьшает недостатки, характерные для экстракции в суровых условиях.

Содержание моно-, ди- и полиароматических углеводородов, полученное с помощью ВЭЖХ, приведено в табл. 2. Общее содержание ароматических соединений в рафинате показано на рис. 2. Можно наблюдать значительное снижение содержания

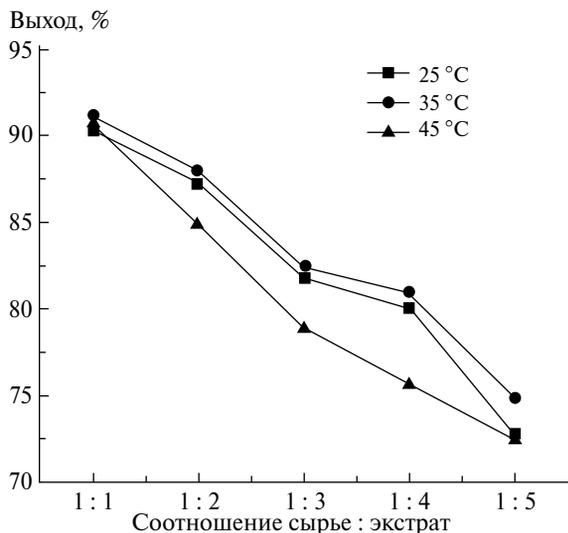


Рис. 1. Зависимость процентного выхода от параметров эксперимента.

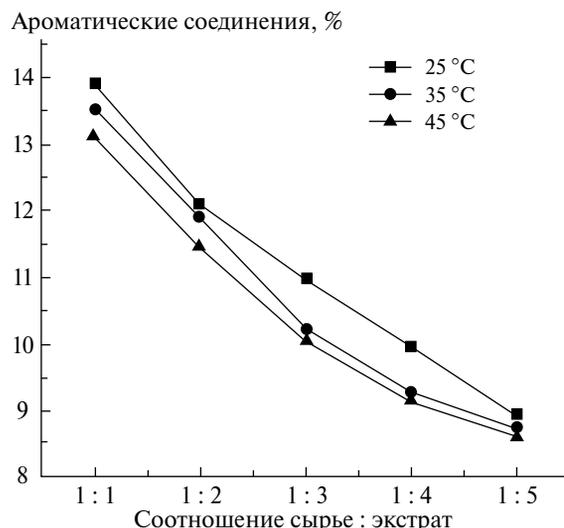


Рис. 2. Общее содержание ароматических соединений в раффинате.

ароматических соединений с 20.1 до 8.6%. Этот результат сопоставим со спецификациями US EPA (35%), US CARB (10–20%) и ЕС (15%) [16]. Выделение ароматических соединений, достигнутое в этой работе, превышает ранее полученные результаты: от 14.0 до 8.51% [17] и от 29.0 до 11.0% [18]. Также сообщалось, что по мере увеличения соотношения ацетонитрил : сырье степень удаления ароматических соединений возрастает и их концентрация в раффинате снижается [17].

Из данных видно, что содержание ПАУ уменьшилось на $\approx 50\%$, что положительно влияет на окружающую среду из-за их высокой токсичности [19]. Кроме того, такое низкое значение ПАУ позволяет использовать этот продукт не только в топливной промышленности, но и в других областях.

Содержание серы в раффинате показано на рис. 3. Доля серы в 166 ppm в исходном сырье было значительно снижено до 73 ppm в результате экстракции при 45 °C и соотношении 1 : 5. Результаты,

Таблица 2. Содержание ароматических углеводородов, полученное методом ВЭЖХ: моно- (МАУ), ди- (ДАУ) и поли- (ПАУ)

Соотношение	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
25 °C					
МАУ	13.0521	11.4878	10.4899	9.5390	8.5508
ДАУ	0.7166	0.5178	0.4192	0.3460	0.3014
ПАУ	0.1412	0.0965	0.0708	0.0633	0.0668
Всего	13.9100	12.1022	10.9800	9.9483	8.9190
35 °C					
МАУ	12.8208	11.3787	9.7411	8.8942	8.4382
ДАУ	0.6052	0.4499	0.3732	0.3120	0.2494
ПАУ	0.1145	0.0689	0.0911	0.0543	0.0411
Всего	13.5405	11.8975	10.2054	9.2606	8.7288
45 °C					
МАУ	12.4109	10.9341	9.6975	8.7551	8.2749
ДАУ	0.6010	0.4563	0.3464	0.3142	0.2572
ПАУ	0.1006	0.0763	0.0000	0.0619	0.0599
Всего	13.1125	11.4668	10.0439	9.1312	8.5920

*Исходное сырье: МАУ = 19.6, ДАУ = 0.3, ПАУ = 0.21, Всего = 20.1.

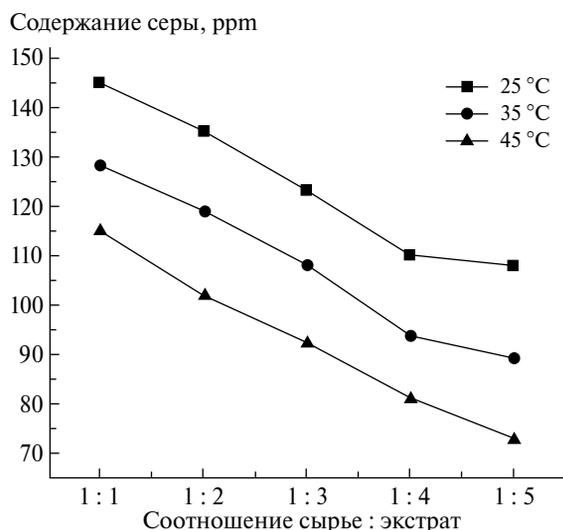


Рис. 3. Содержание серы в рафинате.

полученные в этом исследовании, намного лучше, чем описано в исследовании [20], где экстрагировали серу содержанием в 320 ppm из дизельного сырья с использованием бутиролактона, ДМФА, 2-этоксиэтанола и MeCN и получили 180, 130, 180 и 220 ppm соответственно. Это показывает потенциал экстракции для удаления соединений серы из сырья.

Увеличение значения анилиновой точки при увеличении соотношения экстрагента показано на рис. 4. Это открытие означает удаление ароматических соединений из сырья, наряду с улучшением нафтенных и парафиновых характеристик дизеля [21]. Кроме того, диапазон анилиновой точки, указанный в данной работе, хорошо согласуется с диапазоном для дизельных продуктов [21]. Пропорциональное увеличение значения анилиновой точки и относительного содержания экстрагента способствует уменьшению содержания ароматических соединений в исходном сырье после экстракции (рис. 2).

Значение анилиновой точки увеличивается с увеличением соотношения экстрагента к исходному сырью и с повышением температуры. Это также может быть связано обратной зависимостью с уменьшением содержания ароматических соединений (рис. 4).

Вычисленный цетановый индекс как функция от соотношения экстрагента приведен на рис. 5. Заметное увеличение ЦИ однозначно указывает на улучшение свойств самовозгорания дизеля, а также его цетанового числа [22]. Этот результат подтверждает сильную корреляцию между увеличением ЦИ и уменьшением содержания ароматических соединений [23] после экстракции. Увеличение цетанового индекса приводит к уменьшению

количества твердых частиц [23] и NO_x [24] в выхлопных газах, образующихся в дизельных двигателях. Таким образом, этим методом может быть получен рафинат с высоким цетановым числом, удовлетворяющий условию короткой задержки зажигания, требуемой для дизельных двигателей [25].

Диапазоны кипения, выраженные T_{HK} и T_{KK} , для рафината при различных температурах и соотношениях сырья : экстрагент приведены в табл. 3. Результаты показывают, что применение различных соотношений ацетонитрила не изменило спецификации дизельного топлива по спецификации

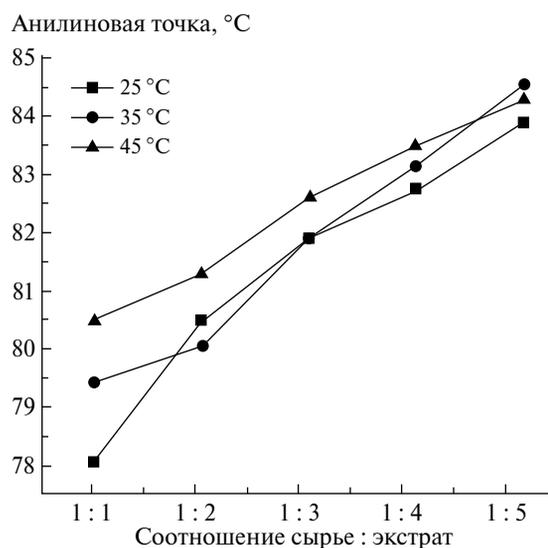


Рис. 4. Значение анилиновой точки рафината при различных температурах и относительном содержании экстрагента.

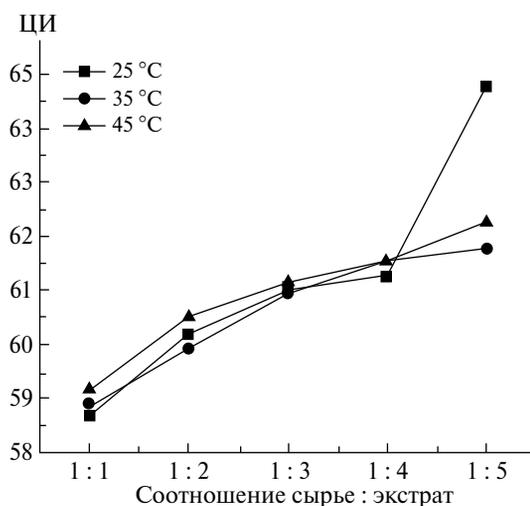


Рис. 5. Цетановый индекс рафината при различных температурах и относительном содержании экстрагента.

Таблица 3. $T_{НК}$ и $T_{КК}$ для рафината при различных температурах и соотношениях. Сырье : экстрагент

Соотношение	25 °С		35 °С		45 °С	
	$T_{НК}$	$T_{КК}$	$T_{НК}$	$T_{КК}$	$T_{НК}$	$T_{КК}$
1 : 1	186.4	369.4	181.2	369.2	177.2	371.2
1 : 2	186.7	369.6	184.2	369.8	177.2	371.7
1 : 3	196.4	373.3	184.3	369.8	179.4	372.8
1 : 4	189.6	373.6	188.8	371.5	189.6	372.5
1 : 5	195.8	373.6	194.8	372.2	189.7	372.5

ASTM D975. Это указывает на то, что дизельное топливо по-прежнему сохраняет свои качества и состав после экстракции.

На рис. 6 показана зависимость кинематической вязкости как от температуры, так и от соотношения сырье : экстрагент. Возрастание кинематической вязкости с увеличением температуры экстракции и относительного содержания экстрагента можно объяснить уменьшением содержания ароматических соединений, как показано на рис. 2.

Значение показателя преломления (RI) в зависимости от температуры экстракции и соотношения сырье : экстрагент показано на рис. 7. Показатель преломления уменьшается с увеличением обоих указанных параметров. График показателя преломления показывает обратную зависимость от содержания ароматических соединений и цетанового индекса [26] (см. рис. 2 и 4).

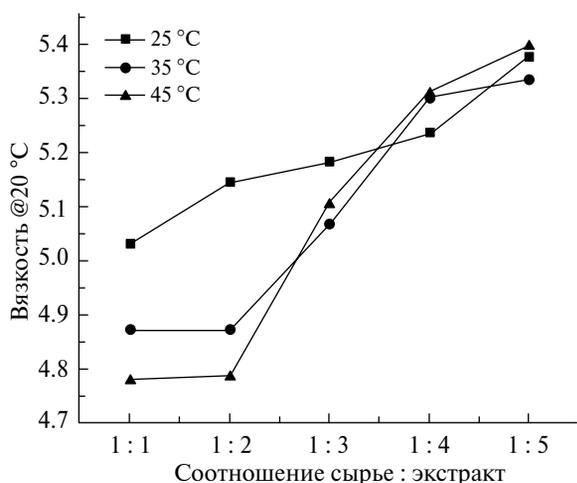
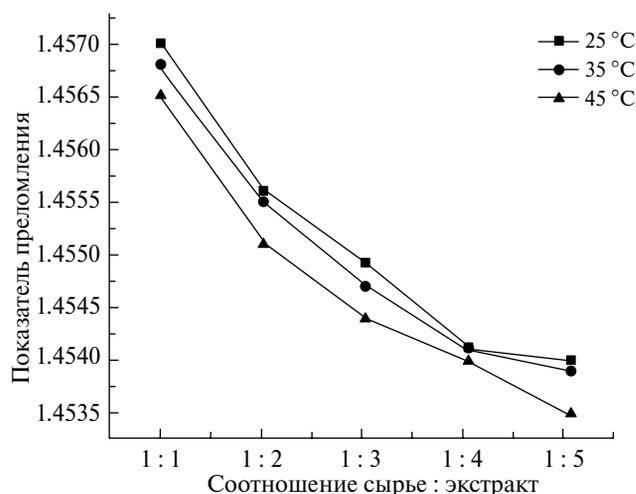
Уменьшение удельного веса в зависимости от температуры и соотношения сырье : экстрагент продемонстрировано на рис. 8. Изменение удельного веса обратно по отношению к изменению

цетанового индекса и в прямом отношении с изменением содержания ароматических соединений в дизельном топливе. Из-за высокой плотности ароматических соединений их удаление естественно приводит к уменьшению удельного веса дизельного топлива.

График API на рис. 9 показывает значения больше 40°, что указывает на легкое исходное сырье [27].

Значение температуры вспышки (рис. 10) имеет общую тенденцию к увеличению при уменьшении содержания ароматических соединений. Низкая температура вспышки при 45 °С может быть объяснена потерями при испарении при такой относительно высокой температуре.

Как сообщалось ранее, дизельное топливо пригодно для использования, когда оно имеет температуру вспышки выше 38 °С [28]. Таким образом, рафинат, полученный в данной работе, является отличным кандидатом для использования в качестве топлива. Можно найти большое соответствие, сопоставляя параметры топлива, полученного в данной работе, и представленные

**Рис. 6.** Кинематическая вязкость рафината при различных температурах и соотношениях экстрагента.**Рис. 7.** Изменение показателя преломления рафината с температурой и соотношением экстрагента.

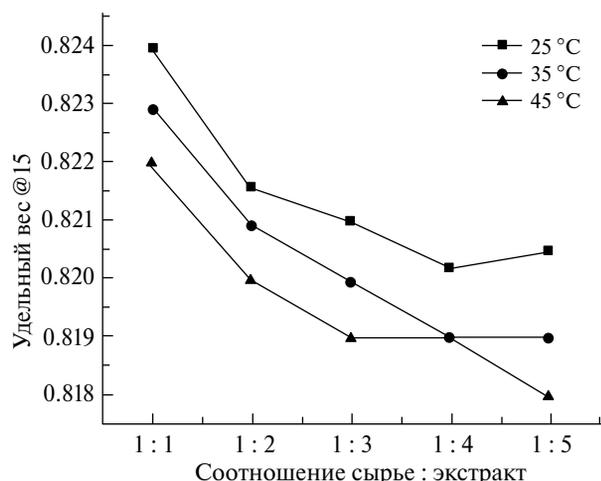


Рис. 8. Удельный вес рафината при различных температурах и соотношениях экстрагента.

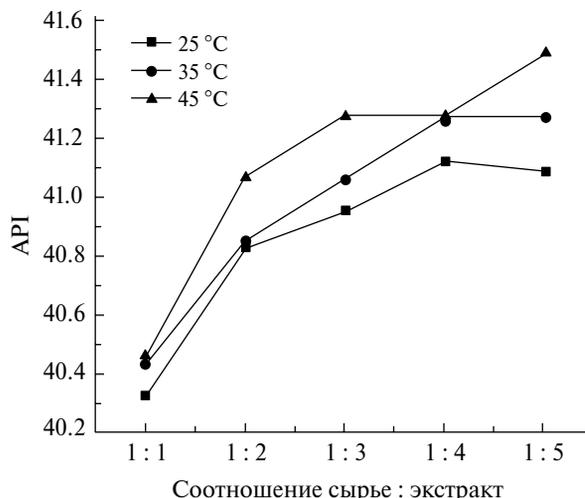


Рис. 9. API рафината при различных температурах и соотношениях экстрагента.

в спецификациях дизельного топлива US EPA [29] Europe [30], Korea [31], China [31] и WWFC [32]. Это, конечно же, явно указывает на эффективность экстракции, которая проводилась в данном исследовании. Более того, она проводилась при комнатной температуре во избежание повышения стоимости, длительного времени пребывания и тяжелых рабочих условий, характерных для других методов очистки.

Рафинат с полученными физико-химическими параметрами может быть использован (как способ повышения его ценности) в качестве базового сырья для других типов растворителей, уайт-спирита [ASTM D-235], трансформаторных масел [ASTM D-3487] и легкого гидравлического масла.

Наконец, экстракт, полученный после обработки, считается высокоценным продуктом для различных нефтехимических производств. В табл. 4

показаны температуры вспышки и содержание ароматических соединений в экстракте.

Таким образом, предложена простая и эффективная процедура экстракции для исходного сырья дизельного топлива с использованием ацетонитрила как экстрагента с различным соотношением экстрагент : сырье при низких температурах и атмосферном давлении. Увеличение отношения экстрагента к сырью уменьшило выход рафинатов и улучшило его качество с точки зрения минимизации общего содержания ароматических соединений и серы, наряду с улучшением индекса дизельного топлива. Ряд физико-химических параметров рафината был исследован методами ASTM, в то время как содержание ароматических соединений определяли с помощью ВЭЖХ. Результаты показали, что был получен рафинат с очень хорошими характеристиками, который

Таблица 4. Температура вспышки и содержание ароматических соединений в экстракте

Соотношение	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
25 °C					
Температура вспышки, °C	79	80	81	81	82
Содержание ароматических соединений, %	57.4	56.8	52	48	44.5
35 °C					
Температура вспышки, °C	85	85	87	89	90
Содержание ароматических соединений, %	61	60.7	60	58.1	56.7
45 °C					
Температура вспышки, °C	84	86	88	89	88
Содержание ароматических соединений, %	55.2	53	52	51.1	50

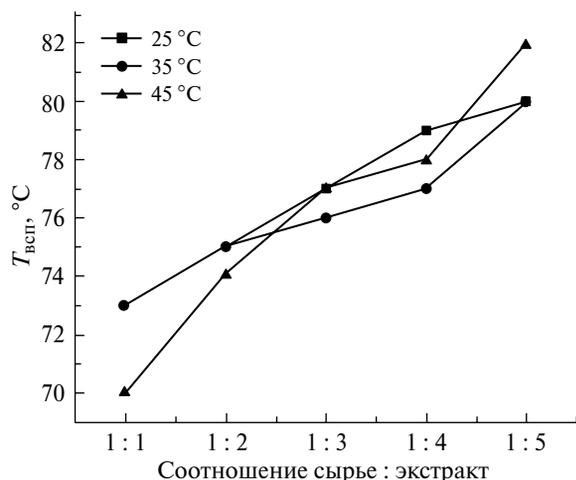


Рис. 10. Температура вспышки рафината при различных температурах и соотношениях экстрагента.

соответствуют строгим экологическим нормам для нефтепродуктов. Получен экстракционный продукт с низким содержанием ароматических соединений, низким содержанием серы, высоким цетановым индексом, высокой точкой анилина и высокой температурой вспышки. В отличие от других способов, данный метод дает неоспоримые преимущества, такие как простота, низкие эксплуатационные расходы и высокая эффективность извлечения при относительно коротком времени экстракции в мягких условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babich I., Moulijn J. // Fuel. 2003. V. 82. № 6. P. 607.
2. Liu H., Yu J., Fan Y., Shi G., Bao X. // Petrol. Sci. 2011. V. 8. № 2. P. 229.
3. Gupta T., Kothari A., Srivastava D.K., Agarwal A.K. // Fuel. 2010. V. 89. № 9. P. 2230.
4. Kidoguchi Y., Yang C., Kato R., Miwa K. // JSAE Review. 2000. V. 21. № 4. P. 469.
5. Abd El-Aty D.M., Sif El-Din O.I., Hassan S.I., Tawfik S.M., Hanafi S. // Petrol. Sci. Technol. 2009. V. 27. № 9. P. 861.
6. Sharma M., Sharma P., Kim J.N. // RSC Advances. 2013. V. 3. № 26. P. 10 103.
7. Ledyashova G., Dorogochinskii A. // Chem. Tech. Fuels Oil. 1966. V. 2. № 5. P. 303.
8. Ledyashova G., Dorogochinskii A. // Chem. Tech. Fuels Oil. 1966. 2. № 3. P. 181.
9. Zhurba A.S., Levenets V.P., Bondar A.E., Sabirova G.V. // Chem. Tech. Fuels Oil. 1975. V. 11. № 12. P. 923.
10. Eberly P.E. Jr. // US Patent. № 3985 644. 1976.
11. Gaile A.A., Somov V.E., Semenov L.V., Zalishchevskii G.D., Varshavskii O.M., Koldobskaya L.L., Kaifadzhyan E.A. // Chem. Tech. Fuels Oils. 1999. V. 35. № 5. P. 257.
12. Sobati M.A., Dehkordi A.M., Shahrokhi M. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. № 11. P. 1386.
13. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: Справ. Л.: Химия, 1971. 848 с.
14. Nadkarni R., Nadkarni R. Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants. 2007: ASTM International West Conshohocken.
15. Gaile A.A., Zalishchevskii G.D., Semenov L.V., Khadartsev A.C., Varshavskii O.M., Fedyanin N.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 4. P. 566.
16. Thompson, I., Spence S., MaCartan C., Thomhill D., Talbot-Weiss J. Investigations into the performance of a turbogenerated biogas engine during speed transients. Proc. ASME Turbo Expo, Vancouver, Canada, 2011.
17. Gaile A.A., Semenov L.V., Varshavskii O.M., Erzhentkov A.S., Koldobskaya L.L., Kaifadzhyan E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2001. V. 74. № 4. P. 687.
18. Hassan S.I., Sif El-Din O.I., Tawfik S.M. // J. Appl. Sci. Res. 2009. V. 5. № 5. P. 515.
19. Kim K.H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J. // Environ. Int. 2013. V. 60. P. 71.
20. Ramírez-Verduzco L.F., Torres-García E., Gómez-Quintana R., González-Peña V., Murrieta-Guevara F. // Catal. Today. 2004. V. 98. № 1. P. 289.
21. Cookson D.J., Smith B.E. // Energy Fuels. 1990. V. 4. № 2. P. 152.
22. Williams K.P., Aries R.E., Cutler D.J., Lidiard D.P. // Anal. Chem. 1990. V. 62. № 23. P. 2553.
23. Ladommatos N., Parsi M., Knowles A. // Fuel. 1996. V. 75. № 1. P. 8.
24. Cooper B.H., Donniss B.B. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 137. № 2. P. 203.
25. Ghosh P. // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 2. P. 1073.
26. Choi J.-H., Choi Y.-S., Kwon O.-K. // J. Jpn. Petrol. Inst. 1995. V. 38. № 6. P. 421.
27. Demirbas A., Alidrisi H., Balubaid M. // Petrol. Sci. Technol. 2015. V. 33. № 1. P. 93.
28. Olivares V.M., Pinto N.R., Colaço M.J., Leiroz A.J.K., Brum N.C.L. Experimental Investigation of the Ignition Delay and Gaseous Emissions of Different Diesel and Biodiesel Blends on a Variable Compression Rate Engine. 14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, November 18–22, 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
29. Lee S., De Wind M., Desai P.H., Johnson C.C. // Fuel Reformulation. 1993. V. 5. P. 26.
30. Bozbas K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008. V. 12. № 2. P. 542.
31. Lim C., Lee J., Hong J., Song C., Han J., Cha J.-S. // Energy. 2014. V. 77. P. 533.
32. Song C. // Cataly. Today. 2003. V. 86. № 1. P. 211.