

УДК 665.662.3

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ВОДА НА КАЧЕСТВО
ПОЛУЧАЕМЫХ ЭКСТРАКТА И РАФИНАТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ РИФОРМАТОВ**

*канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ; В.В. КУДРЯВЦЕВ
(Полоцкий государственный университет)*

Рассматривается вопрос улучшения энергетической эффективности и качества получаемых экстракта и рафината в процессе экстракции ароматических углеводородов на установке ЛГ-35/8-300Б ОАО «Нафтан». Показана зависимость качества экстракта и рафината от соотношения N-МП : ТЭГ и содержания воды в растворителе. Установлен оптимальный состав смешанного растворителя. Приведено распределение углеводородов по теоретическим тарелкам экстрактора. Сделаны выводы об экономической эффективности использования смешанного растворителя.

Ключевые слова: энергетическая эффективность, процесс экстракции, экстракт и рафинат, ароматические углеводороды, оптимальный состав растворителя.

Введение. Промышленный комплекс по получению ароматических углеводородов представляет собой химико-технологическую систему, состоящую из взаимосвязанных промышленных установок каталитического риформинга и деароматизации катализата. Изучение процесса экстракции ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга – важная и актуальная научно-прикладная задача. На установке типа ЛГ-35/8-300Б ОАО «Нафтан» для экстракции ароматических углеводородов применяют растворитель триэтиленгликоль (ТЭГ) с содержанием воды 4...10% масс.

Существующий процесс экстракции ароматических углеводородов имеет ряд недостатков:

- высокая температура проведения процесса, приводящая к осмолению растворителя, а следовательно и к увеличению затрат на переработку;
- высокая температура кипения ТЭГа приводит к необходимости его вакуумной регенерации;
- большая массовая кратность циркуляции растворитель : сырье 8...10 : 1 из-за низкого коэффициента распределения аренов;
- большой расход рециркулирующих потоков (рисайкла) и предбензольной фракции, составляющий суммарно до 100% масс. на сырье;
- высокая вязкость, снижающая коэффициент полезного действия контактных устройств;
- высокая селективность по молекулярным массам – при высоких значениях $\lg(\gamma_{\text{окт}}^0 / \gamma_{\text{гн}}^0)$ коэффициенты активности высших аренов и низших алканов и циклоалканов окажутся близкими, и эффективность процесса экстракции снизится.

Существуют растворители, которые лишены приведенных недостатков, однако полная замена растворителя привела бы к частичной или полной замене технологического оборудования, что в настоящее время не представляется возможным, поскольку ОАО «Нафтан» осваивает семь основных инвестиционных проектов, а также ряд объектов, имеющих вспомогательное и экологическое значение [1]. Это обуславливает практико-ориентированное направление и актуальность настоящего исследования.

В таблице 1 приведена сравнительная характеристика применяющихся в промышленности селективных растворителей, где $\left(\frac{\gamma_r^0}{\gamma_6^0} \cdot \frac{1}{\gamma_6^0}\right)$ – критерий эффективности.

Таблица 1 – Селективность и растворяющая способность экстрагентов ароматических углеводородов [2]

Экстрагент	T, °C	γ_r^0	γ_6^0	γ_r^0 / γ_6^0	$\gamma_{\text{цр}}^0 / \gamma_6^0$	$\lg \frac{\gamma_{\text{окт}}^0}{\gamma_{\text{гн}}^0}$	$1 / \gamma_6^0$	$\left(\frac{\gamma_r^0}{\gamma_6^0} \cdot \frac{1}{\gamma_6^0}\right)$
Сульфолан	30	72,0	2,43	29,6	13,9	0,154	0,412	12,2
	80	38,4	2,49	15,4	–	0,112	0,402	6,2
N-метилпирролидон	30	14,2	1,08	13,1	7,90	0,086	0,926	12,1
	60	9,9	1,08	9,17	–	0,057	0,926	8,5
N-формилморфолин	30	34,6	2,03	17,1	10,0	0,133	0,493	8,4
	61,7	24,7	1,99	12,4	–	0,115	0,503	6,2
Триэтиленгликоль	30	60,6	3,86	15,7	7,24	0,168	0,259	4,1
	80	30,4	3,02	10,1	–	0,126	0,331	3,3
Тетраэтиленгликоль	30	37,7	2,46	15,3	7,54	0,171	0,407	6,2
	70	24,8	2,48	10,0	–	–	0,403	4,0
Диметилсульфоксид	20	92,0	3,83	24,0	11,4	0,169	0,261	6,3
	60	48,0	3,03	15,8	–	0,126	0,330	5,2

Из таблицы видно, что по групповой селективности к системам «алкан – арен» N-метилпирролидон (N-МП) уступает ряду экстрагентов, применяющихся в промышленности для выделения аренов из риформатов, таким как сульфолан, диметилсульфоксид, N-формилморфолин, три- и тетраэтиленгликоль. При выделении аренов из смесей с циклоалканами N-МП уступает по селективности лишь первым трем перечисленным промышленным растворителям, но более избирателен, чем полигликолид. По величине комплексного критерия эффективности, учитывающего сочетание групповой селективности и растворяющей способности, N-МП превосходит все применяющиеся экстрагенты, кроме сульфолана. По критерию эффективности при разделении модельной системы «гексан – бензол» эти растворители находятся на одном уровне, а при разделении системы «циклогексан – бензол» N-МП должен быть более эффективен даже по сравнению с сульфоланом [3]. При сравнении физико-химических свойств экстрагентов (табл. 2) можно сделать следующие *выводы*: сульфолан имеет высокую температуру плавления, что может ограничить его использование; N-метилпирролидон имеет наименьшую динамическую вязкость, что позволяет увеличить КПД ступеней контакта; N-метилпирролидон менее токсичен по отношению к сульфолану.

Таблица 2 – Физико-химические свойства экстрагентов аренов [4]

Экстрагенты	ρ_4^{20}	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	η (при 20 °С), МПа·с	c_p (при 20 °С), кДж/кг·К	$H_{исп}$ (при 25 °С), кДж/моль	σ (при 20 °С), мН/м	ПДК, мг/м ³
Сульфолан	1,2604 (30 °С)	285	28,4	10,0 (30 °С)	1,34 (30°С)	61,5 (200°С)	60,33 (40°С)	50
N-метилпирролидон	1,0328	202	-24	1,65	1,97	53,06	39,91	100
N-формилморфолин	1,1528	244	20...21	9,37	1,97	46,06	–	–
Триэтиленгликоль	1,1242	285	-4,3	49,0	2,17	71,6	45,57	–
Тетраэтиленгликоль	1,1247	327,3	-6,2	61,3	2,14	88,8	45 (25°С)	–
Диметилсульфоксид	1,0960	189	18,45	2,473	2,05	57,28	43,49	20

При выборе оптимального экстрагента также необходимо принимать во внимание их термическую и химическую стабильность и коррозионную активность. Сульфолан является химически инертным веществом и термически стабилен до 220 °С. У сульфолана как обводненного, так и безводного коррозионная активность даже при 200 °С незначительна [5].

N-метилпирролидон химически стабилен, поэтому его часто используют в качестве инертной реакционной среды. В инертной атмосфере N-МП стабилен до температуры свыше 300 °С, а температура начала разложения чистого N-МП составляет 320 °С. Однако N-МП, стабильный в инертной среде, обладает лишь ограниченной стойкостью к воздействию кислорода. При хранении на воздухе кислород растворяется в N-МП и образует перекиси. Реакция автоокисления ускоряется под воздействием света. В слабокислых или слабоосновных водных растворах даже при температуре 100 °С N-МП гидролизуеться очень медленно. Однако при действии водных растворов сильных кислот и щелочей он быстро омыляется до 4-метиламиномасляной кислоты. N-метилпирролидон является коррозионно-активным веществом. Скорость коррозии резко возрастает при повышении температуры от 100 до 300 °С. Однако коррозия обусловлена коррозионной активностью не самого N-МП, а продуктов его превращения при нагревании и гидролизе [3]. N-метилпирролидон обладает практически одинаковым комплексным критерием эффективности с сульфоланом, однако его эксплуатация затрудняется его коррозионной активностью, которая легко нивелируется введением в систему ингибитора коррозии, снижением температуры процесса и поддержанием системы под небольшим избыточным давлением. При этом основной недостаток сульфолана заключается в том, что при нормальных условиях он является твердым веществом. Поэтому для его хранения и перекачки необходимо держать его в нагретом состоянии. Также сульфолан имеет ПДК в 2 раза ниже, чем у N-МП, что требует дополнительных мер защиты людей при его использовании.

Исследовательская часть. Целью настоящей работы является изучение влияния смешанного растворителя N-МП–ТЭГ–вода на качество получаемых экстракта и рафината и выбор оптимального соотношения смешанного растворителя для проведения процесса экстракции ароматических углеводов из риформата на существующей установке ЛГ-35/8-300Б ОАО «Нафтан». В качестве объекта исследования выбрана экстракционная колонна, состоящая из 45 теоретических тарелок, что соответствует практически числу ступеней промышленного экстрактора. В качестве сырья использовался риформат, углеводородный состав которого был определен хроматографическим методом в центральной заводской лаборатории ОАО «Нафтан». Состав риформата приведен в таблице 3.

Для моделирования процесса экстракции ароматических углеводов применялась программа моделирования технологических процессов PRO II v.9.1. Метод расчета был выбран NRTL (Non-Random-Two-Liquids). Моделирование проводилось при температуре растворителя 60 °С и кратности циркуляции растворитель : сырье 4 : 1, поскольку такие параметры рекомендованы при проведении процесса Arosolvan», однако в нем применялся N-метилпирролидон и диэтиленгликоль [2].

Таблица 3 – Состав риформата, поступающего на экстракцию

Углеводороды	% масс.
н-Алканы	22,22
и-Алканы	33,31
Арены	14,59
в том числе:	
бензол	0,31
толуол	1,12
ксилолы	3,20
этилбензол	1,08
Циклоалканы	29,88

На первом этапе моделирования использовался безводный смешанный растворитель, поскольку N-МП в смеси с водой является коррозионно активным веществом. Зависимости степени извлечения углеводородов от соотношения ТЭГ : N-МП приведены на рисунке 1. Влияние соотношение компонентов растворителя на содержание углеводородов в экстракте показано на рисунке 2.

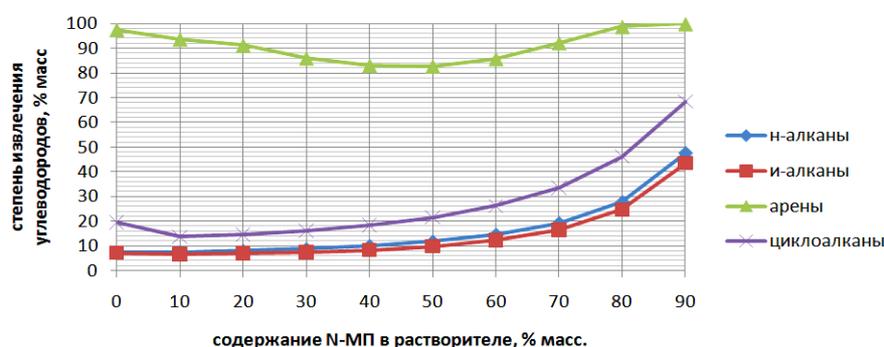


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения углеводородов от соотношения N-МП : ТЭГ

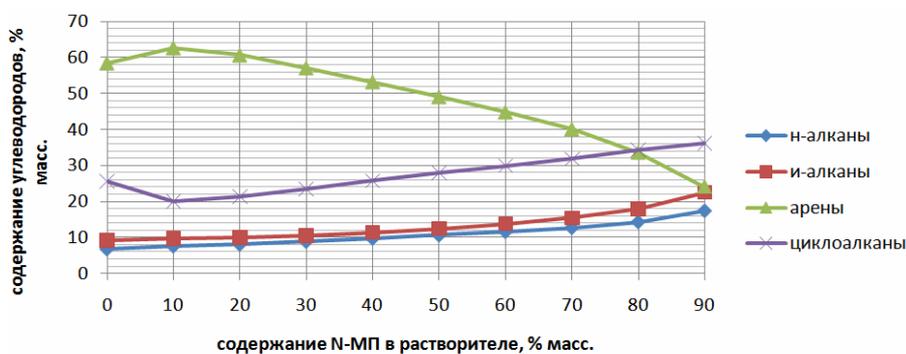


Рисунок 2 – Влияние соотношения компонентов растворителя на содержание углеводородов в экстракте

При добавлении N-МП в ТЭГ происходит увеличение общего содержания ароматических углеводородов в экстракте за счет снижения содержания циклоалканов. При увеличении содержания N-МП в растворителе происходит небольшое снижение степени извлечения ароматических углеводородов (до 40% масс. N-МП). При содержании N-МП 30% масс. в растворителе наблюдается такое же содержание ароматических углеводородов в экстракте, как и в случае использования чистого ТЭГа. Дальнейшее увеличение содержания N-МП в смешанном растворителе приводит к увеличению емкости растворителя, что приводит к повышению степени извлечения как ароматических, так и неароматических углеводородов. Иными словами, происходит увеличение количества экстракта при снижении его качества, однако качество рафината значительно увеличивается (содержание ароматических углеводородов в рафинате составит до 0,12% масс.). При содержании N-МП в растворителе 30% масс. наблюдается одинаковое содержание ароматических углеводородов в экстракте по сравнению с чистым ТЭГом. Содержание нежелательных циклоалканов ниже на 17% масс., н-алканов – на 18, и-алканов – на 6% масс. выше по сравнению с базовым вариантом без N-МП.

На втором этапе моделирования использовался смешанный растворитель с содержанием воды 4% масс., поскольку ТЭГ как основной компонент смешанного растворителя проявляет наилучшие харак-

теристики именно при содержании воды до 4% масс. Зависимости степени извлечения углеводородов от соотношения ТЭГ : N-МП приведены на рисунке 3. Влияние соотношения компонентов растворителя на содержание углеводородов в экстракте показано на рисунке 4.

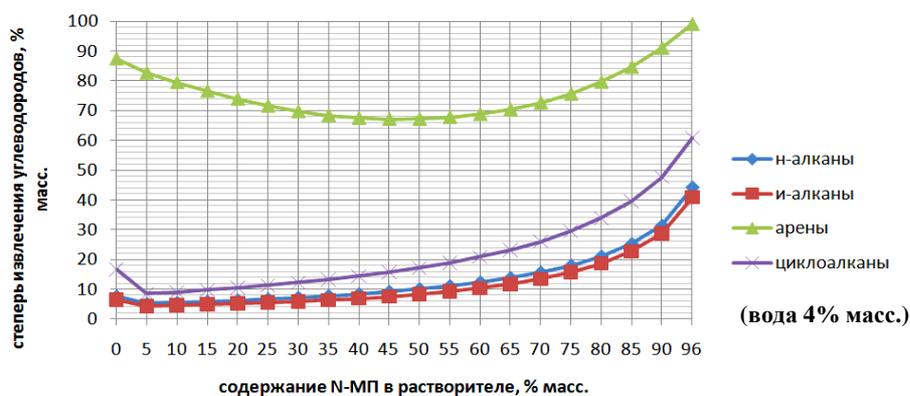


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения углеводородов от соотношения N-МП : ТЭГ

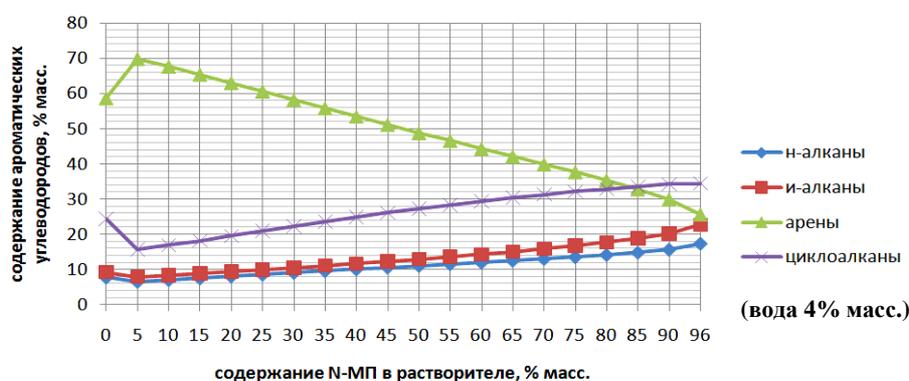


Рисунок 4 – Влияние соотношения компонентов растворителя на содержание углеводородов в экстракте

При добавлении N-МП в обводненный ТЭГ происходит резкое увеличение содержания ароматических углеводородов в экстракте на 11%, снижение содержания циклоалканов, н-алканов, и-алканов на 10, 1,2 и 1,3% масс. соответственно. При содержании N-МП в растворителе 30% масс. наблюдается одинаковое содержание ароматических углеводородов в экстракте по сравнению с чистым ТЭГом, однако значительно ниже содержание нежелательных циклоалканов на 27% масс., н-алканов – на 6% масс., и-алканов на 9% масс. по сравнению с базовым вариантом без N-МП. Дальнейшее увеличение воды в растворителе приводит к еще большему снижению общего количества извлеченных ароматических углеводородов, что нежелательно.

Существующие процессы экстракции ароматических углеводородов проводятся с подачей рисайкла в нижнюю часть экстракционной колонны, что обеспечивает повышение концентрации ароматических углеводородов в насыщенном растворителе, выводимом из экстрактора. Состав рисайкла, применяемого на установке ЛГ-35/8-300Б ОАО «Нафтан», определен хроматографическим методом в ЦЗЛ ОАО «Нафтан». Состав рисайкла приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Углеводородный состав рисайкла

Продукт	рисайкл
Углеводородный состав	% масс.
Алканы	
гексан	15,97
Арены	
бензол	70,15
толуол	13,28
этилбензол	0,25
параксилол	0,13
метаксилол	0,2
ортоксилол	0,01
C ₉	0,01

Моделирование проводилось при кратности циркуляции смешанный растворитель : сырье 6 : 1 и соотношении рисайкл : сырье, равном 0,4 : 1.

В результате моделирования получены данные по содержанию углеводородов на тарелках в экстракционной колонне без подачи рисайкла (рис. 5) и с подачей рисайкла (рис. 6).

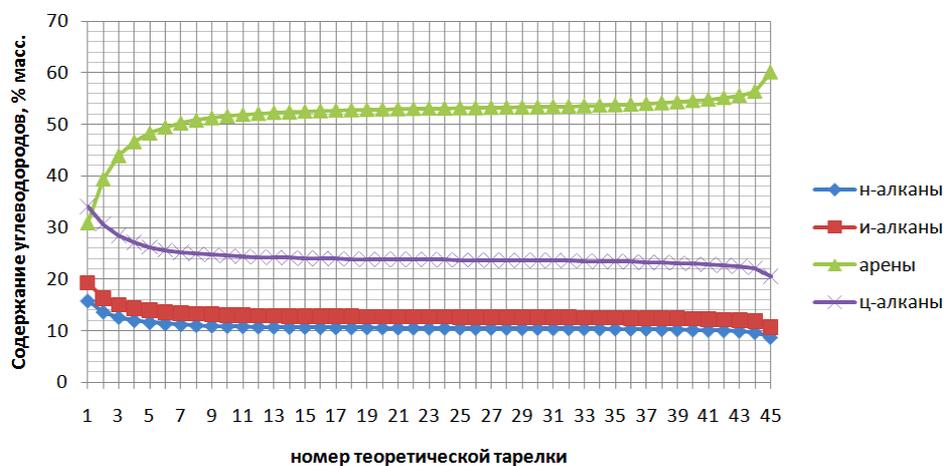


Рисунок 5 – Содержание углеводородов на тарелках в экстракторе

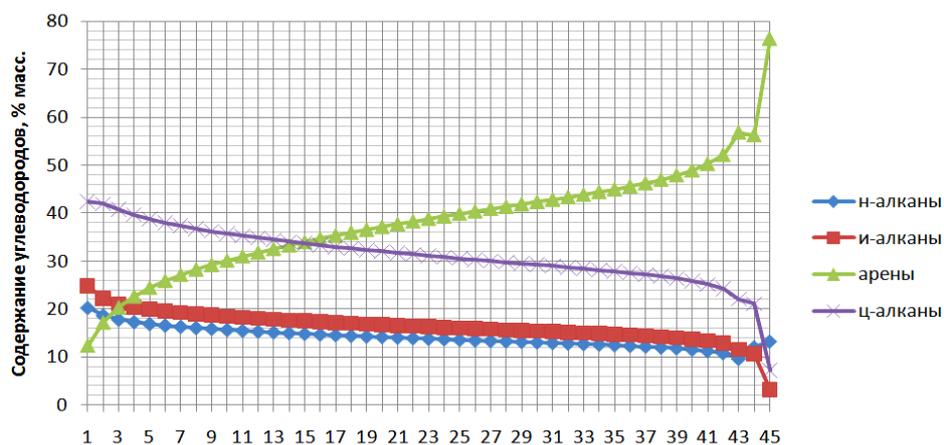


Рисунок 6 – Содержание углеводородов на тарелках в экстракторе при введении рисайкла

Основываясь на полученных данных, можно сделать *выводы*, что введение рисайкла положительно влияет на качество получаемого экстракта, а именно:

- происходит увеличение содержания ароматических углеводородов в экстракте до 77,6% масс., что на 23,4% масс. выше, чем без использования рисайкла;
- снижается содержание циклоалканов до 6,5% масс., что на 17,7% масс. ниже, чем без использования рисайкла;
- содержание и-алканов также снизилось до 2,7% масс., что на 8,8% масс. ниже, чем без использования рисайкла;
- снижение кратности циркуляции растворитель : сырье позволяет увеличить производительность экстрактора до 50% масс. по сырью.

Однако содержание н-алканов увеличилось до 13,2% масс., что на 3,2% выше, чем без использования рисайкла. Это можно объяснить дополнительным введением в систему н-алканов рисайкла.

Сравнение результатов моделирования базового варианта и смешанного растворителя N-МП–ТЭГ–вода в соотношении 30 : 66 : 4% масс. соответственно приведены в таблице 5.

На основании полученных данных можно сделать *выводы*, что использование смешанного селективного растворителя N-МП–ТЭГ–вода в процессе экстракции ароматических углеводородов бензиновых фракций имеет существенные преимущества:

- 1) снижение температуры процесса на 80 °С позволяет снизить энергозатраты на нагрев растворителя с 105,8 до 24 МДж/ч;
- 2) снижение кратности циркуляции с 8 : 1 до 6 : 1 позволяет снизить потребление электроэнергии с 92 до 15 кВт/ч;

- 3) снижение кратности рисайкл : сырье с 1 : 1 до 0,4 : 1 снижает потребление электроэнергии с 11,5 до 1,5 кВт/ч;
- 4) увеличение содержание углеводов в экстракте на 21,7% масс.;
- 5) увеличение производительности экстрактора по сырью за счет снижения циркулирующих потоков на 50% масс.

Таблица 5 – Сравнительная характеристика ТЭГ и N-МП–ТЭГ

Наименование показателя	Значения	
	ТЭГ	N-МП–ТЭГ
Растворитель		
Состав растворителя	ТЭГ 96% масс. Вода 4% масс.	N-МП 30% масс. ТЭГ 66% масс. Вода 4% масс.
Давление в экстракционной колонне, кПа	800	200
Температура процесса, °С	140	60
Кратность растворитель : сырье	8 : 1	6 : 1
Кратность рисайкл : сырье	1	0,4
Степень извлечения ароматических углеводов, % масс.	98	97
Общее количество ароматических углеводов в экстракте, % масс.	55,9	77,6
Производительность экстрактора по сырью, т/ч	50	75

Заключение. Данные проведенных исследований доказывают, что предложенный комбинированный селективный растворитель N-МП–ТЭГ–вода в соотношении 30 : 66 : 4% масс. является целесообразной заменой существующего селективного растворителя ТЭГ–вода в соотношении 96 : 4% масс. при проведении экстракции ароматических углеводов, поскольку его использование позволяет снизить затраты на нагрев на 81,8 МДж/ч, расход электроэнергии на 80 кВт/ч, а также незначительно увеличить производительность экстрактора по сырью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вестник Нафтана [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gazeta.naftan.by/wp-content/files/06-02-16.pdf>. – Дата доступа: 05.02.2016.
2. Гайле, А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: учеб. пособие / А.А. Гайле, В.Е. Сомов. – СПб., 2012.
3. Гайле, А.А. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005.
4. Гайле, А.А. Ароматические углеводороды: выделение, применение рынок: справ. / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, О.М. Варшавский. – СПб.: Химиздат, 200. – 544 с.
5. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А. Гайле [и др.]. – СПб.: Химиздат, 1998. – 144 с.
6. Фролов, В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии» / В.Ф. Фролов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 608 с.

Поступила 08.02.2016

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF THE MIXED SOLVENT N-MP–TEG–WATER ON THE QUALITY OF THE EXTRACT AND RAFFINATE DURING THE EXTRACTION OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM REFORMATE

S. POKROVSKAYA, V. KUDRYAVTSEV

The article deals with the issue of improving energy efficiency and improving the quality of the extract and raffinate in the process of extraction of aromatic hydrocarbons from the installation LG-35/8-300B JSC “Naftan”. It shows the dependence of the extract and raffinate N-MP–TEG ratio in a solvent and depending on the water content in the solvent. The distribution of the hydrocarbons theoretical plates in extractor are given. The conclusion of economic efficiency of a mixed solvent N-MP–TEG–water are performed.

Keywords: energy efficiency, process of extraction, extract and raffinate, aromatic hydrocarbons, optimal composition solvent.