

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Разработка технологии депарафинизации с целью получения
дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами»

Студент

Р.А. Гарземанов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.А Мельников

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 43 с., 17 рисунков, 10 таблиц, использовано 25 литературных источника.

Цель работы – разработка технологической схемы процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива с целью улучшения его низкотемпературных свойств.

Графическая часть включает в себя технологическую схему процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива; оптимальные параметры процесса, таблицы материального баланса, схему уравнений реакции.

Пояснительная записка состоит из:

- теоретической части;
- технологической части, где предложено техническое решение по оптимизации процесса карбамидной депарафинизации;
- Выбора и описания технологической схемы процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива;
- расчетной части, где произведены расчеты материального и теплового балансов.

Предлагаемое в работе решение позволит снизить температуру помутнения прямогонной дизельной фракции практически на 20 °С. При этом получить не только ценное зимнее дизельное топливо, но и используемую в нефтехимической промышленности фракцию жидких алканов.

Предлагаемая технология отличается простотой по сравнению с альтернативными способами депарафинизации, не требует применения дорогостоящих растворителей и катализаторов.

Содержание

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Физико-химические основы процесса депарафинизации карбамидом.....	7
1.1.1 Механизм процесса депарафинизации карбамидом.....	7
1.1.2 Оптимальные параметры карбамидной депарафинизации...	15
1.1.3 Влияние параметров процесса на низкотемпературные свойства очищенной фракции.....	19
1.2 Характеристика сырья и требования к качеству продукта процесса.....	24
1.2.1 Показатели качества дизельного топлива.....	24
1.2.2 Международные требования к качеству низкотемпературных дизельных топлив.....	27
2 Технологическая часть.....	28
2.1 Выбор и описание технологической схемы процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива.....	28
2.2 Материальный баланс процесса.....	29
2.3 Тепловой баланс процесса карбамидной депарафинизации.....	35
2.4 Расчет реактора карбамидной депарафинизации.....	37
Заключение.....	39
Список используемых источников.....	41

Введение

Низкая работоспособность при низких температурах является проблемой для среднестиглятного топлива, поскольку оно содержит прямые и разветвленные углеводороды (парафиновые воски), которые становятся твердыми при температуре окружающей среды зимой в более холодных географических районах.

Образование парафинов также может усугубляться смешением биодизельного топлива с обычным дизельным топливом. Воск может закупоривать топливный фильтр или полностью гелировать топливо, что делает невозможной подачу топлива в двигатель.

На большинстве нефтехимических предприятий наблюдается значительное отставание мощностей по глубокой переработке тяжелых, бедных на светлые фракции нефтепродуктов, в связи с чем растет спрос на «облагороженное сырье» с высоким содержанием низкокипящих компонентов и на одностадийные процессы его переработки.

Проблема извлечения нормальных алканов из нефтепродуктов может быть успешно разрешаться путем осуществления комплексообразования нефтепродукта с карбамидом.

В 1949 году началось глубокое изучение комплексообразования алканов с карбамидом. В наше время карбамидная депарафинизация позволяет получить многотоннажное производство жидких алканов, использующихся для получения высших жирных спиртов, 1-алкенов, белково-витаминных концентратов и ПАВ (алкилсульфонатов, алкиларилсульфонатов, сульфонолов и др.).

Целью представленной выпускной квалификационной работы является разработка технологической схемы процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива с целью улучшения его низкотемпературных свойств.

Поставленные в работе задачи:

1. Рассмотреть существующие способы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива;
2. Изучить физико-химические закономерности процесса депарафинизации дизельного топлива карбамидом. Рассмотреть механизм карбамидной депарафинизации и влияние параметров процесса;
3. Изучить влияние параметров процесса карбамидной депарафинизации на низкотемпературные свойства очищенного дизельного топлива;
4. Рассмотреть международные требования к качеству дизельного топлива;
5. Предложить технологическое оформление процесса карбамидной депарафинизации и рабочие параметры процесса;
6. Выполнить технологические расчеты.

1 Литературный обзор

Существуют три типа процессов, используемых для депарафинизации:

1) Первый процесс основан на депарафинизации растворителями, при которой часть нефтяной фракции разбавляется органическими растворителями. Растворитель растворяет парафины лишь в очень малой степени, в то время как они хорошо подходят для растворения других компонентов сырья. Затем парафиновые компоненты из растворителя после охлаждения отделяются путем фильтрации, а растворитель удаляется путем дистилляции из депарафинированной фракции [1].

2) Второй процесс называется каталитической депарафинизацией. Этот процесс представляет собой селективный гидрокрекинг молекул парафинов на легкие углеводороды. Процесс протекает при повышенных температурах и давлении. При этом крупные молекулы парафинов подвергаются деструкции на более мелкие [2].

3) Третий процесс депарафинизации называется депарафинизация карбамидом. В этом процессе различные прямоцепочные органические соединения, а также слегка разветвленные соединения способны образовывать комплексы с мочевиной, называемые аддуктами, которые при комнатной температуре кристаллизуются. Эти кристаллы аддуктов легко отделяются путем фильтрации, повышения температуры и/или разбавления подходящим растворителем. Обнаружение образования аддукта с мочевиной связано с именем Бенгена, который после первых результатов, систематически изучал многочисленные спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры в отношении их способности к образованию аддукта. Он обнаружил, что в дополнение к нормальным парафиновым углеводородам, эти соединения также образуют аддукты карбамида, если их углеродная цепь не разветвлена, а представляет собой прямую алкильную цепь (метильные группы на одном конце цепи также подвергаются этому образованию аддуктов) [3].

Образование кристаллических комплексов - аддуктов - карбамида с прямыми цепочками насыщенных углеводородов является одним из перспективных методов депарафинизации дизельного топлива. Эта технология уже стала полезным и мощным инструментом в нефтяной и нефтехимической промышленности. Судя по количеству выдаваемых патентов на сепарационные процессы с использованием карбамида, можно предположить, что нефтяные компании прилагают в этом направлении значительные усилия. Рассмотрим подробнее физико-химические закономерности данного процесса.

1.1 Физико-химические основы процесса депарафинизации карбамидом

Карбамид селективно кристаллизуется вокруг органических соединений, которые имеют длинную прямую цепь, образуя твердый фильтруемый комплекс. Принцип образования аддуктов мочевины заключается в том, что молекулы мочевины образуют канал, достаточно большой, чтобы вместить прямоцепочечные виды органических соединений, но не циклические или разветвлённые соединения. В некоторых случаях мочевина может образовывать кристаллические комплексы с длинными молекулами, которые имеют соответствующую метиловую группу или определенную концевую моноциклическую группу. Поэтому образование аддуктов мочевины зависит от длины прямой цепи и поперечного сечения органических молекул [4].

1.1.1 Механизм процесса депарафинизации карбамидом

Растущая за счет водородных связей спираль обволакивает молекулу парафина нормального строения. Таким образом, парафин находится внутри спирали, растущей за счет водородных связей, в результате чего образуется гексагональная элементарная ячейка (рис 1). На винтовой линии, огибающей ячейку, лежат одинаково ориентированные атомы кислорода молекул

карбамида. Шесть атомов кислорода элементарной ячейки изображены черными кружками. Белыми кружками помечены атомы смежных молекул карбамида, входящих в структуру окружающих ячеек.

Расстояние между атомами кислорода по оси спирали составляет $3,7 \text{ \AA}$.

Длина элемента ячейки равна $4,8 \text{ \AA}$. В результате такого молекулярного расположения образуется гексагональный канал, в котором располагается прямая цепь молекулы углеводорода.

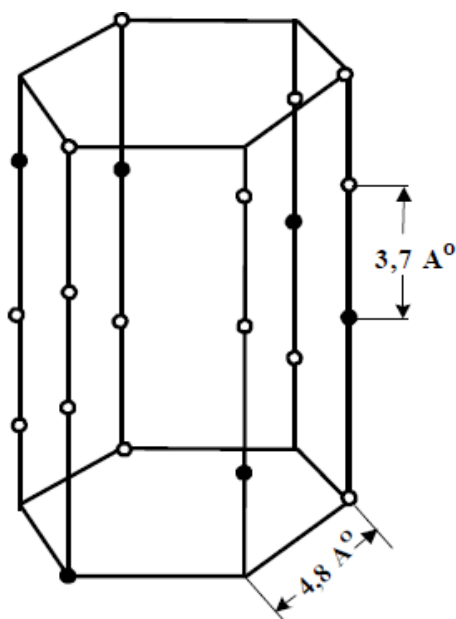


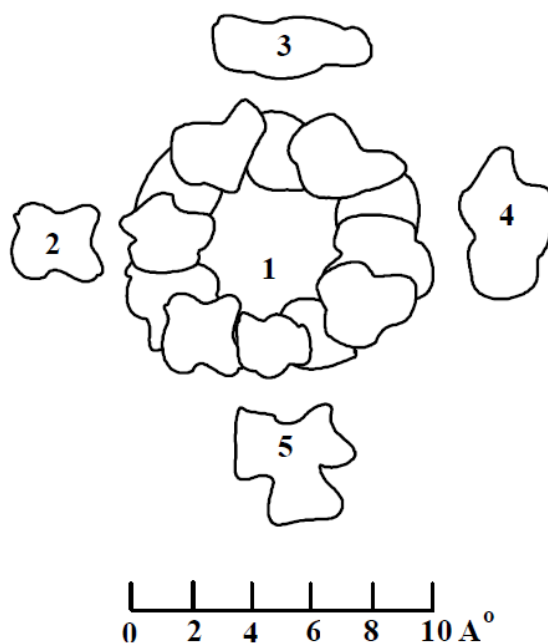
Рисунок 1- Схема решетки гексагональной системы комплекса

Эффективный диаметр канала составляет около 5 \AA . Измерения поперечных размеров парафиновой цепи показывают приблизительно величины $3,8 \times 4,2 \text{ \AA}$ (см. рисунок 2).

На рисунке 2 показан вид сверху на кристалл карбамидного комплекса. Из рисунка видно, что канал может вместить лишь молекулу парафина с неразветвленной углеродной цепочкой. Молекулы изопарафинов, нафтеновых и ароматических углеводородов не могут разместиться в просвете канала, поскольку их поперечное сечение больше размеров канала;

диаметр парафина с одной боковой метильной группой равен 5,5 Å, с двумя метильными группами около 6 Å.

Комплексы углеводородов C₆ - C₉ недостаточно устойчивы при комнатной температуре и быстро распадаются с выделением парафинов. Поэтому при введении, например, в дизельную фракцию карбамида вначале комплекс образует наиболее высокомолекулярные нормальные парафины, затем n-парафины меньшего молекулярного веса и т.д. [5].



1- карбамидный комплекс; 2 – нормальный парафин; 3 – бензол; 4 – однократно разветвленный парафин; 5 – многократно разветвленный парафин

Рисунок 2 – Сравнительные размеры поперечных разрезов кристалла карбамидного комплекса и молекул различных соединений

Существует минимальная длина цепи углеводорода, способная к кристаллизации с карбамидом. В условиях температуры около 25°C н-гексан образует аддукт, а н-пентан нет. Кристаллизация пентана карбамидом возможна при более низких температурах процесса (около 18°C).

На рис. 3 представлено сравнение размеров разветвленных и ароматических соединений с прямолинейными.

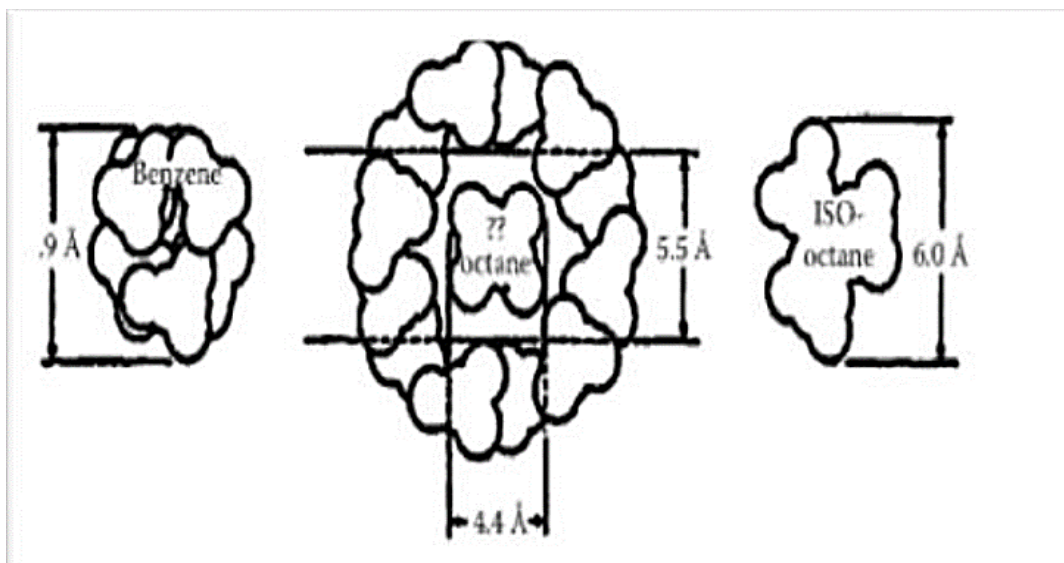


Рисунок 3 – Отношения размеров различных молекул углеводородов

Среди гомологов кетонов ацетон уже является первым в ряду, способным к образованию аддукта. Несмотря на то, что нет теоретического верхнего предела длины парафиновой цепочки, способной к кристаллизации с карбамидом, очевидное снижение селективности для n-парафина наблюдается при числе атомов углерода в цепи более 50.

На рис. 4 представлена тетрагональная структура кристаллического карбамида и структура комплексов, образующихся с парафинами.

Изопарафины с одной метильной группой в боковой цепи образуют комплекс с карбамидом в том случае, если в основной цепи содержится не менее 10 атомов углерода. Циклические углеводороды способны к комплексообразованию при наличии боковых цепей нормального строения с числом атомов углерода 20-25.

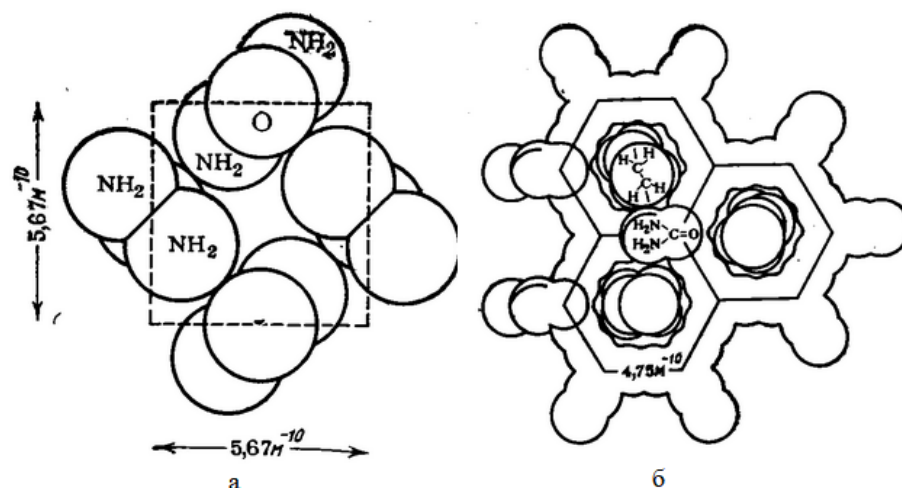
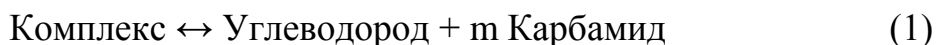


Рисунок 4 – Тетрагональная структура карбамида (а) и поперечное сечение комплекса карбамид-парафин (б)

Молекулы веществ, образующих комплекс, удерживаются внутри каналов элементарных ячеек карбамида силами Ван-дер-Ваальса. Следовательно, образование комплекса карбамида с углеводородами является физическим процессом, а не химической реакцией, и комплекс нельзя считать химическим соединением.

Однако для расчетных целей комплексообразование можно рассматривать как равновесный процесс [6]:

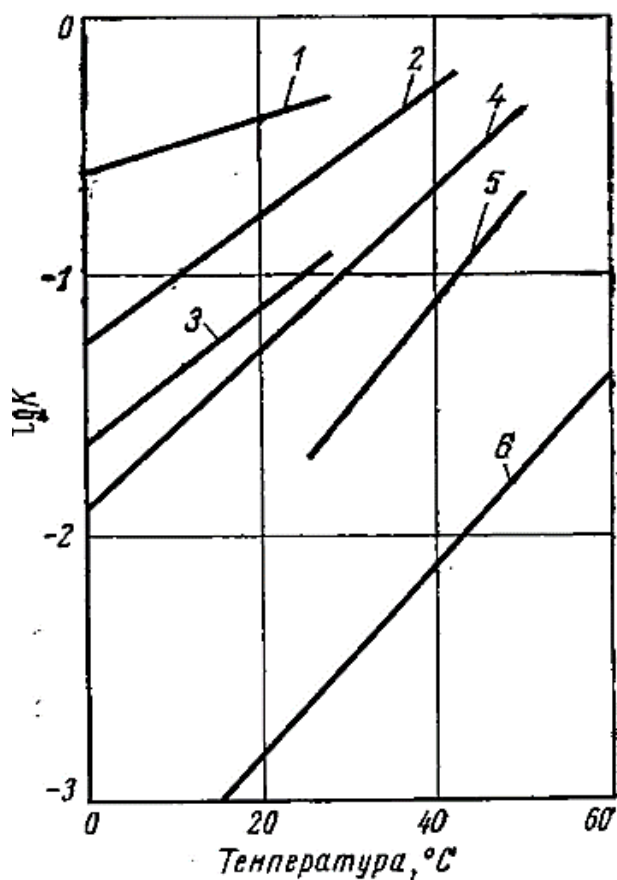


где m – число молей карбамида на 1 моль углеводорода; для парафинов нормального строения $m=0.683n + 1.51$ (где n – число атомов углерода в цепи n -парафина).

С увеличением числа атомов углерода в молекуле парафиновых углеводородов значение константы равновесия снижается и, следовательно, стабильность комплекса повышается.

На рис. 5 представлена зависимость константы равновесия от температуры для нормальных комплексов карбамида с нормальными парафиновыми углеводородами.

На рис. 6 – зависимость константы равновесия комплексов карбамида с н-парафинами от числа атомов углерода в цепях.



1 – н-гептан; 2 – н-октан; 3 – н-нонан; 4 – н-декан; 5 – н-додекан; 6 – н-гексадекан

Рисунок 5- Зависимость константы равновесия от температуры для нормальных комплексов карбамида с нормальными парафиновыми углеводородами

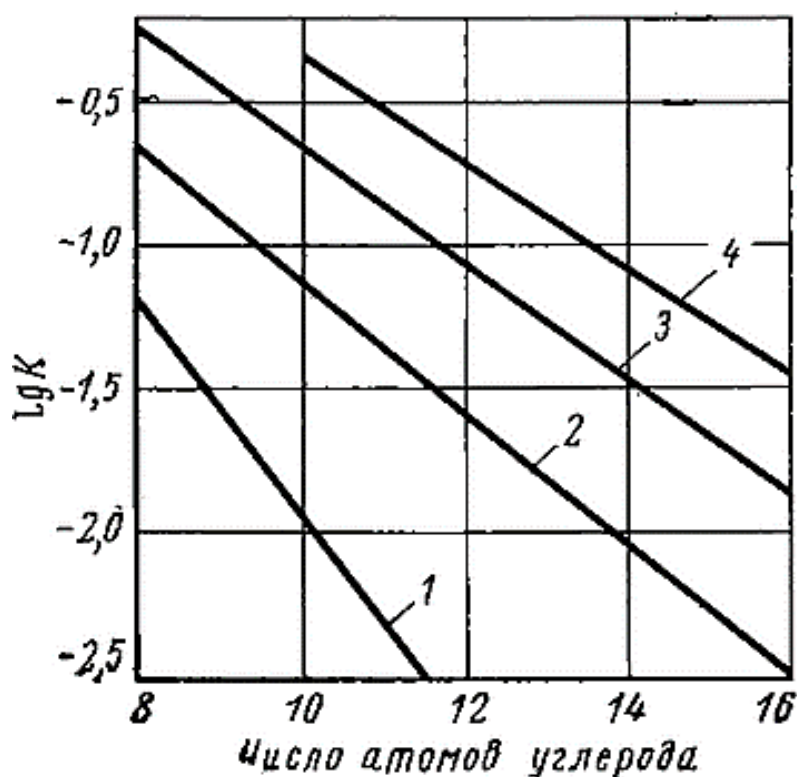
Зависимость константы равновесия процесса от значения m выражается следующим уравнением:

$$\lg K = 2,20 - 0,404m \quad (2)$$

Образование карбамидного комплекса с длинными цепями парафина является экзотермическим процессом. Теплота комплексообразования,

относящаяся к числу атомов углерода в молекуле нормального парафина, составляет около 6,7 кДж. Тепловой эффект состоит из экзотермического процесса адсорбции и эндотермического процесса перехода тетрагональной структуры мочевины в гексагональную во время комплексообразования. Соотношение между теплотой образования комплекса ΔH при 25 ° С и значением m выражается уравнением:

$$\Delta H = -6.5 + 2.37m \quad (3)$$



1 – при 0°C; 2 – при 25°C; 3 – при 40°C; 4 – при 50°C

Рисунок 6 – Зависимость константы равновесия комплексов карбамида с n-парафинами от числа атомов углерода в их цепях

Экстрактивная кристаллизация, основанная на селективной реакции карбамида с прямолинейными углеводородами, приводит к выделению n-парафинов или олефинов из нефтяных фракций, начиная от бензина и

заканчивая тяжелым смазочным маслом. Потенциальные области применения этого процесса включают снижение температуры кристаллизации масла и топлива, производство чистых n-парафинов, восстановление олефинов с прямой цепью и повышение октанового числа. В результате этого процесса получают высокочистые n-алканы (с содержанием парафина более 95%).

Перед образованием аддукта масляную фракцию обычно разбавляют подходящим растворителем для снижения ее вязкости. Увлажняющие агенты (активаторы) также используются для формирования аддукта для устранения эффекта примесей, препятствующих образованию аддукта. Некоторые растворители используются одновременно как разбавители и как активаторы. Карбамид, вступивший в реакцию с n-парафинами, добавляется либо в твердом виде, либо в виде раствора.

В качестве растворителей можно использовать воду и низкоуглеродные спирты (количество атомов углерода от 1 до 3), такие как метанол и изопропанол. Преимущество водного раствора заключается в том, что небольшое количество мочевины растворяется в органической фазе, что позволяет восстановить мочевины.

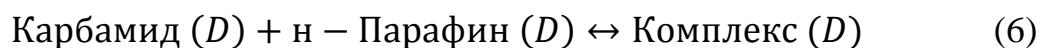
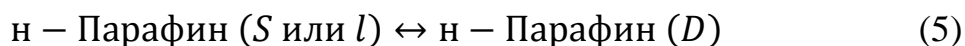
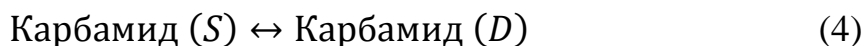
Аддукты мочевины стабильны при комнатной температуре, но могут разлагаться без особых трудностей для исходных соединений. Диссоциацию комплексов мочевины можно осуществить путем нагревания кристаллов до температуры около 130 °С или путем растворения кристаллов в воде при комнатной температуре. При нагревании комплекса над слоем расплавленного мочевины образуется слой углеводородов. При растворении аддуктов в воде образуется углеводородная фаза и водный раствор мочевины [7].

1.1.2 Оптимальные параметры карбамидной депарафинизации

Параметры работы реактора (температура, содержание воды, расход мочевины и соотношение растворителя, расход и смешивание, тип растворителя и/или активатора и т.д.) определяют структуру аддукта.

Для каждого углеводорода установлен верхний температурный предел, при котором может существовать его комплекс с мочевиной. При превышении этого предела комплекс не образуется, а образующийся при более низкой температуре разлагается.

При образовании комплекса с карбамидом обозначены следующие равновесные состояния:



где S, l, D – твердая, жидкая, растворенная фазы.

Равновесие сдвигается в сторону диссоциации при добавлении растворителей карбамида или углеводородов и повышении температуры. Комплекс образуется в присутствии активаторов, к числу которых относится вода, низшие спирты, кетоны, а также растворы карбамида. Активаторы, являясь полярными веществами, способствуют уменьшению межмолекулярных сил взаимодействия молекул твердых и жидких углеводородов. При этом твердые углеводороды высвобождаются из раствора и участвуют в комплексообразовании.

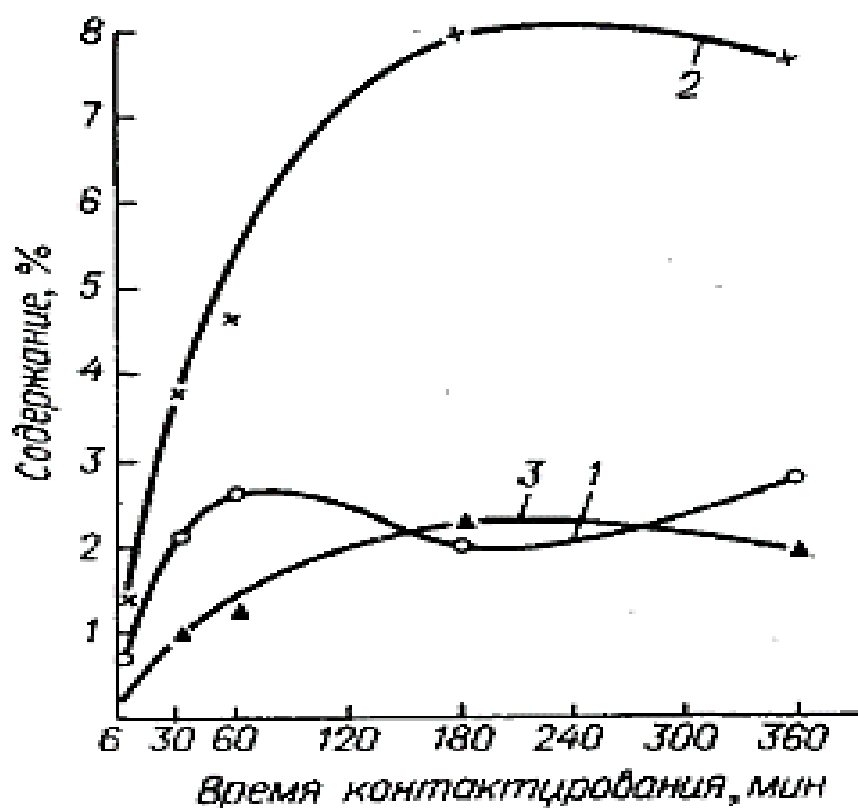
Время контакта нефти с карбамидом может составлять от 15 минут до нескольких часов. Зависимость состава комплексообразующих углеводородов нефти от времени контактирования представлена на рис. 7.

Продолжительность контактирования реагирующих компонентов при использовании кристаллического карбамида зависит от следующих факторов:

- природы и расхода активатора;

- интенсивности перемешивания;
- молекулярной массы углеводородов.

Оптимальным соотношением парафин: карбамид является значение 1:3,5. В таблице 1 и на рис. 8 представлена зависимость соотношения исходных компонентов и селективности разделения [8].



1 – выше C27 (высокомолекулярные), 2 - C17-C27 (среднемолекулярные), 3 - C12-C17 (низкомолекулярные)

Рисунок 7. – Содержание (на нефть) и распределение фракций нормальных алканов в зависимости от времени контактирования нефти с карбамидом

Таблица 1 - Колебания соотношения мочевины : n-парафина при неизменности других переменных

Количество парафина, г	Количество карбамида, г	Растворитель (метанол), г	Температура процесса, °С	% извлечения углеводорода
2	2	8	25-30	20
	4			43
	6			37,85
	7			100
	9			81,5



Рисунок 8 – Степень извлечения парафинов в зависимости от количества карбамида

В таблице 2 приводятся данные о селективности процесса при различных температурах процесса (от 20°С до 70°С).

Таблица 2 - Влияние температуры на образование аддукта и количественное разделение парафина

Количество образца, г	Количество карбамида, г	Растворитель (метанол), г	Температура процесса, °С	% извлечения углеводорода
2	7	8	25	77
			30	100
			40	72
			50	70
			60	70
			70	70

На рис. 9 представлена зависимость степени извлечения парафинов от количества растворителя.



Рисунок 9 – Влияние содержание растворителя на степень извлечения парафинов

Таким образом, для достижения требуемой селективности процесса очень важно подобрать соответствующие параметры процесса, влияющие на процесс образования аддукта и степени извлечения парафинов. К этим параметрам относятся: количество карбамида, количество добавляемых активаторов, содержание парафинов во фракции и, наконец, температура. Перед образованием аддукта сырье обычно смешивается с так называемыми увлажняющими агентами (активаторами) для устранения эффекта примесей, мешающих образованию аддукта [9].

1.1.3 Влияние параметров процесса на низкотемпературные свойства очищенной фракции

На рисунке 10 показана зависимость температура застывания продукта депарафинизации в зависимости от времени контакта и мольного соотношения растворитель : нефтяная фракция.

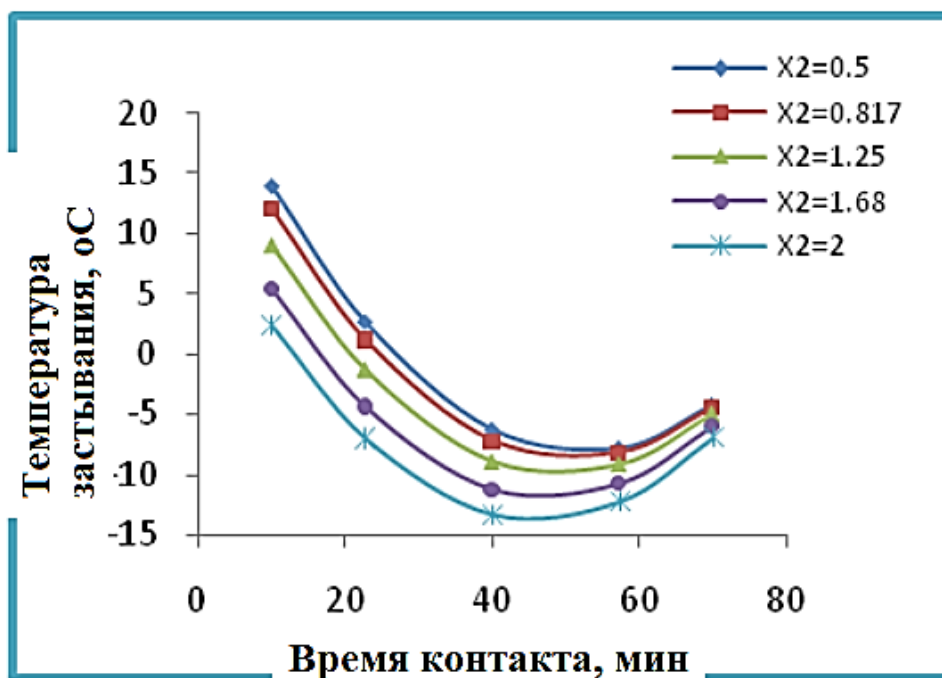


Рисунок 10 – Зависимость температуры застывания нефтяной фракции от длительности процесса и соотношения растворитель : фракция (X2)

На рисунке 11 – температура застывания от времени перемешивания при различном соотношении карбамид : парафин.

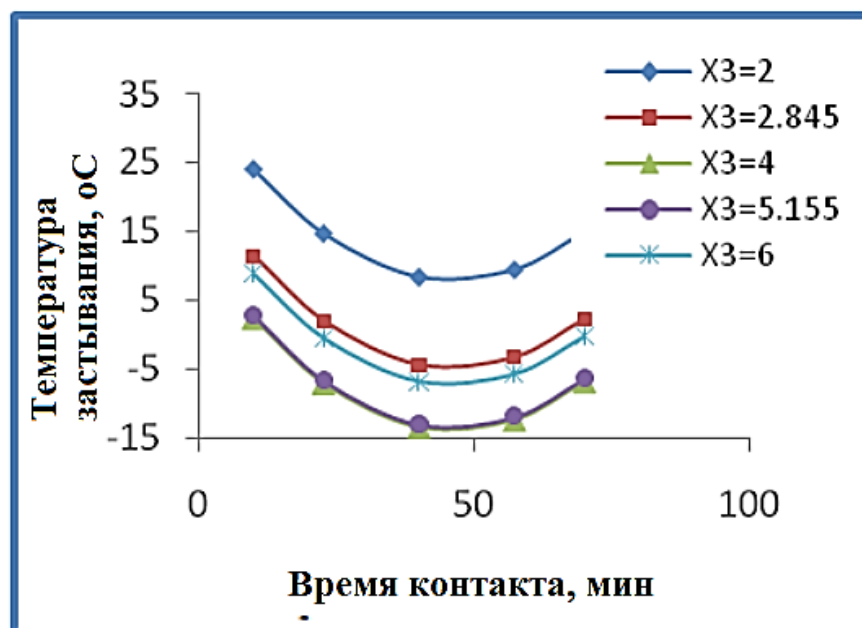


Рисунок 11 - Зависимость температуры застывания нефтяной фракции от длительности процесса и соотношения карбамид : парафин (X2)

На рисунке 10 четко видно, что температура застывания депарафинированного продукта уменьшается с увеличением соотношения растворитель/фракция. Такая же тенденция точки застывания наблюдается и при увеличении соотношения мочевины и воска, как показано на рисунке 11. Небольшое увеличение точки застывания через 40 минут может быть вызвано расходом всего растворителя в результате реакции, и реакция между исходным сырьем и мочевиной больше не может происходить.

На рисунке 12 показана зависимость температуры застывания в зависимости от соотношения растворитель : фракция при разном времени смешивания (X1), а на рисунке 13 - температуры застывания от соотношения растворитель/фракция при разном соотношении карбамид/парафин (X3).

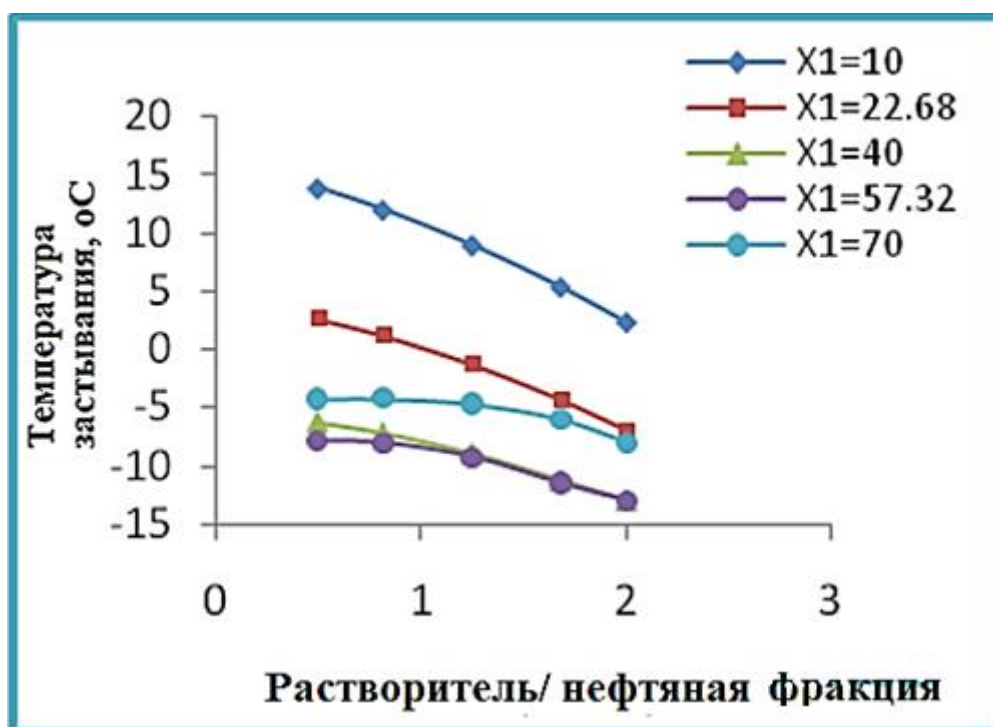


Рисунок 12 - Зависимость температуры застывания в зависимости от соотношения растворитель : фракция при разном времени смешивания (X1)

Из рисунка 12 видно, что точка застывания депарафинированного продукта уменьшается по мере увеличения времени смешивания растворителя/фракции. Такая же тенденция точки застывания депарафинированного продукта наблюдается при увеличении соотношения мочевины/парафина, как показано на рисунке 13. Это уменьшение температуры застывания может быть связано с изменением равновесия между прямоцепочечными углеводородами и мочевиной, на которое повлияло увеличение объема растворителя.

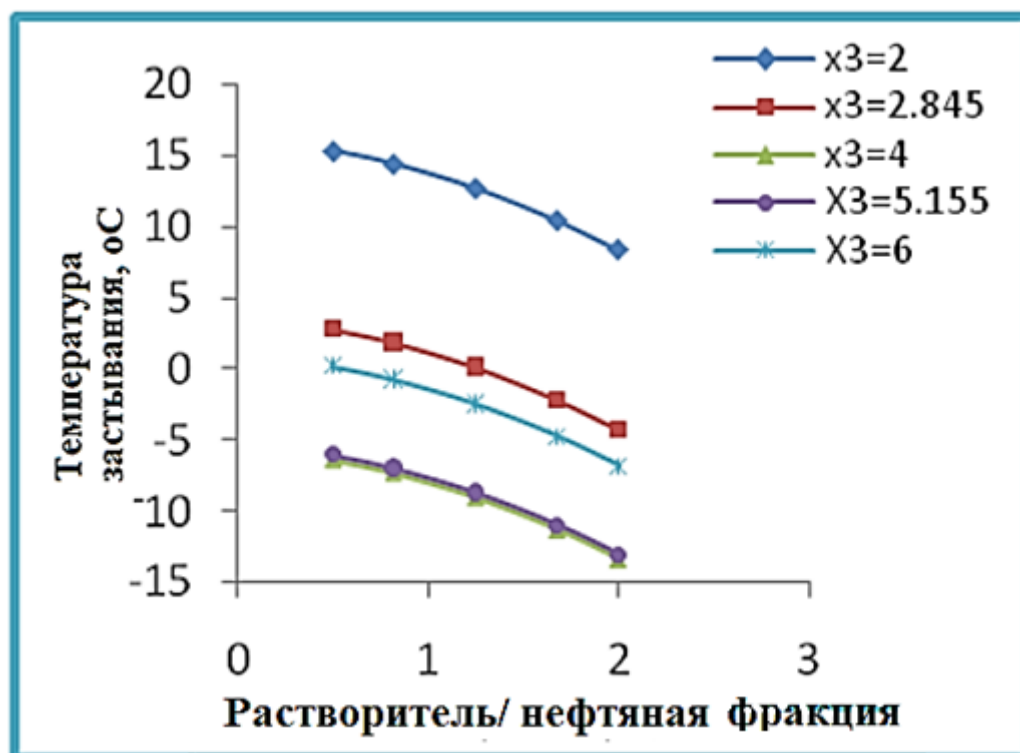


Рисунок 13 – Зависимость температуры застывания от соотношения растворитель/фракция при разном соотношении карбамид/парафин (X3)

Температура застывания депарафинированного масла от соотношения карбамид : парафин при различном времени смешивания показана на рисунке 14, а на рисунке 15 показано, как температура застывания депарафинированного масла зависит от соотношения карбамид/парафин при различном соотношении растворитель: фракция.

На рисунке 14 показано, что температура застывания депарафинированного продукта уменьшается с увеличением соотношения карбамида/парафин до 4 при различном времени смешивания и соотношении объема растворителя и масла 2, а небольшое увеличение температуры застывания происходит при соотношении выше 4. Такая же тенденция снижения температуры застывания депарафинированного продукта наблюдается при увеличении соотношения карбамида/парафин, как показано на рисунке 15.

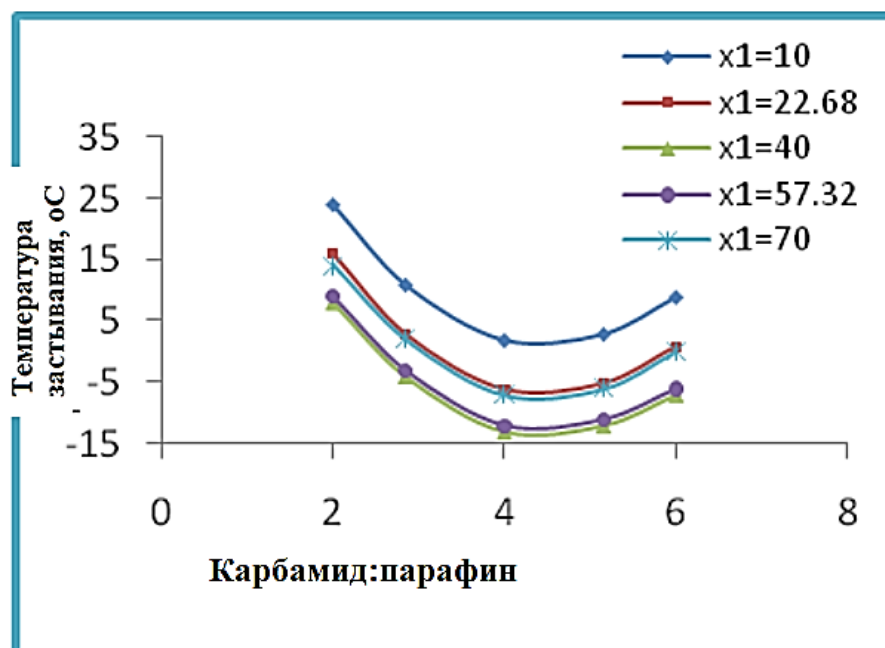


Рисунок 14 - Влияние соотношение карбамид/парафин на температуру застывания при различном времени смешивания

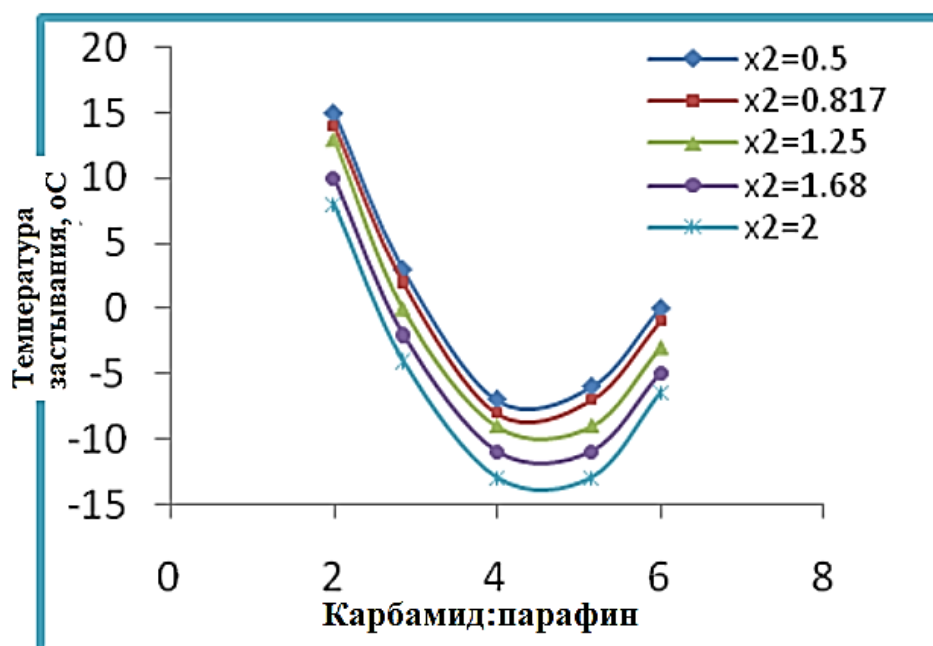


Рисунок 15 - Влияние соотношение карбамид/парафин на температуру застывания при различном соотношении растворитель : фракция

По данным, взятым из литературы стехиометрическое количество мочевины, необходимое для образования аддукта с n-парафином, составляет

около 3,5 г мочевины на каждый грамм н-парафина. В связи с этим использование количества мочевины ниже стехиометрического (дефицит мочевины) приводит к выделению меньшего количества н-парафина и образованию меньшего количества кристаллов аддукта [7].

1.2 Характеристика сырья и требования к качеству продукта процесса

1.2.1 Показатели качества дизельного топлива

Дизельное топливо - это сложные смеси алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. с углеродными номерами в диапазоне C9-C28 и с диапазоном кипения 150-390°C. Дизельное топливо керосинового типа производится из прямогонного бензина. Автомобильное и железнодорожное дизельное топливо содержит прямогонный средний дистиллят, часто смешивается с прямым керосином, прямым газойлем, легкий вакуумный дистиллят и легкий термически растрескавшийся или легкий каталитически растрескавшийся дистиллирует. Судовое дизельное топливо также содержит тяжелые остатки от операции дистилляции и термического крекинга.

Важными физико-химическими свойствами, представляющими качество дизельного топлива, являются сера и ароматическое содержание, кривая дистилляции, плотность, вязкость, цетановое число (цетановый индекс), температура кристаллизации и др.

Топливо с большей плотностью имеет более высокое содержание энергии, что обеспечивает более высокую выходную мощность или большую экономию топлива в дизельном двигателе. Поскольку нефтяное топливо расширяется при более высоких температурах, а сжимается при более низких температурах, плотность измеряется в условиях окружающей среды, но преобразуется в плотность при 15 °C в соответствии с международной торговой практикой. Если плотность полученного топлива существенно отличается от действующих требований, это указывает на возможное

загрязнение и является основанием для дальнейшего исследования качества продукции.

Точка помутнения определяет температуру, при которой наблюдается наименьшее скопление углеводородных кристаллов (парафиновые кристаллы) впервые появляется в топливе при охлаждении в предписанных условиях испытаний.

Точка помутнения является наиболее распространенным показателем работоспособности при низких температурах. Точка помутнения также может быть определена по результатам низкотемпературного испытания на фильтруемость/проточность, т.к. кристаллы парафина могут блокировать топливные фильтры на дизельных двигателях и в распределительных линиях.

Цетановое число - это показатель качества зажигания дизельного топлива. Проще говоря, цетановое число измеряет задержку между началом впрыска топлива в камеру сгорания и началом зажигания при сжатии (автозажигание). Цетановый индекс - это вычисленное значение, используемое в качестве замены цетанового числа. Расчеты цетанового индекса не могут учитывать присадки для улучшения цетанового числа и поэтому не измеряют общее цетановое число для присаженных дизельных топлив.

Дизельные двигатели основаны на возгорании при сжатии (без искры), поэтому топливо должно быть способно к автозажиганию. Более высокое цетановое число означает более короткое время задержки зажигания и более полное сгорание топлива в камере сгорания. В свою очередь, это приводит к более плавной работе, лучшей производительности и меньшим выбросам в атмосферу. Минимум цетанового числа составляет 40,0 для сезонного дизеля.

Температура вспышки - самая низкая температура, при которой летучие материалы могут испаряться и образовывать воспламеняющуюся смесь в воздухе.

Вязкость - это мера сопротивления жидкости потоку. Топливо с отличной от требований вязкостью (слишком высокой или слишком низкой) может привести к повреждению двигателя или топливной системы, так как вязкость влияет на распыление и скорость подачи топлива.

Топливо с высокой вязкостью увеличивает износ зубчатой передачи, кулачка и следящего механизма топливного насоса из-за более высокого давления впрыска. Топливо распыляется менее эффективно, и запуск двигателя будет затруднен.

Топливо с низкой вязкостью может не обеспечить достаточной смазки плунжеров, инжекторов, и его использование должно быть тщательно оценено.

1.2.2 Международные требования к качеству низкотемпературных дизельных топлив

Требования к качеству зимнего дизельного топлива согласно ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) представлена в таблице 3 [10].

Таблица 3 – Требования к качеству дизельного топлива

Показатель	Значение	Единицы измерения
Цетановое число	не менее 48	-
Цетановый индекс	не менее 46	-
Плотность (15°C)	от 800 до 840	кг/м ³
Содержание ПАУ	не более 8	% мас.
Температура вспышки (закрытый тигель)	не ниже 40	°C
Температура помутнения	не выше -22	°C
Предельная температура фильтруемости	не выше -320	°C

Вывод к главе 1:

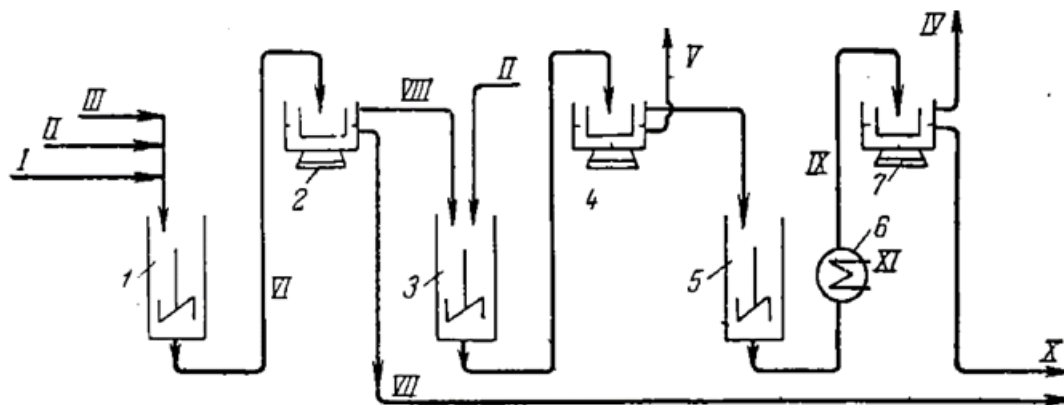
Таким образом, процесс карбамидной деполимеризации может применяться наравне с каталитической депарафинизацией в промышленности для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива, а именно снижения температуры помутнения и кристаллизации и низшей температуры фильтруемости топлива.

Процесс карбамидной депарафинизации выгодно отличается от остальных промышленных способов очистки топлива от линейных парафинов тем, что не требует применения катализатора, повышенных температур и давления. Является простым в аппаратном оформлении и экономически выгодным.

2 Технологическая часть

2.1 Выбор и описание технологической схемы процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива

В качестве технологической схемы процесса депарафинизации дизельного топлива предлагаем технологическую схему, представленную на рис. 16 [11].



- 1 – реактор; 2, 4, 7 – центрифуги; 3 – смеситель; 5 – емкость разложения комплекса; 6 – подогреватель
I – Сырье; II – растворитель; III – метанол; IV – карбамид; V – жидкая фаза; VI – комплекс на центрифугу; VII – депарафинизированное дизельное топливо; VIII – суспензия комплекса; IX – смесь парафина с карбамидом; X – раствор парафина; XI – водяной пар

Рисунок 16 – Технология карбамидной депарафинизации дизельной фракции

В реактор карбамидной депарафинизации 1 подается прямогонная дизельная фракция I, метиловый спирт II, бензин III (подается если сырье обладает повышенной вязкостью). Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, оснащенный мешалкой.

Разделения реакционной смеси после реактор 1 осуществляется в центрифуге 2. Дизельная фракция очищенная от кристаллов парафина, направляется на стадию регенерации растворителей. Суспензия

кристаллического комплекса из центрифуги 2 направляется в смеситель 3, куда подается дополнительное количество растворителя. После чего суспензия направляется в центрифугу второй ступени 4. Кристаллический комплекс направляется в емкость разложения 5, из которой через нагреватель 6 с температурой 80°C направляется на стадию разложения комплекса.

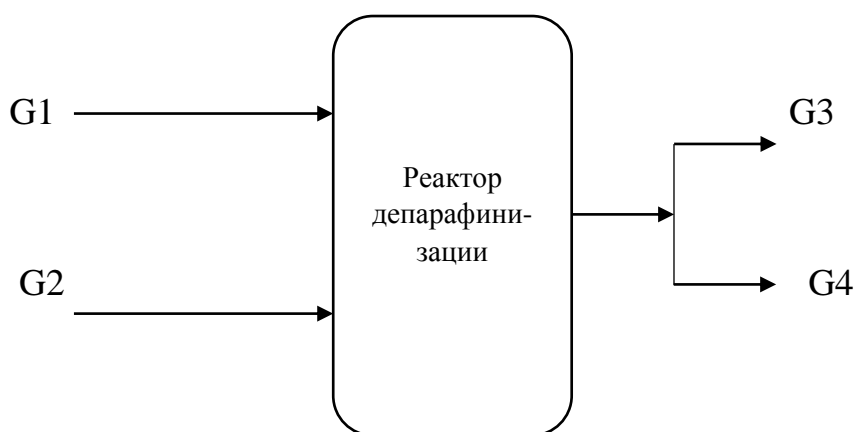
Оптимальные параметры процесса синтеза карбамида представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Оптимальные параметры процесса

Показатель	Значение
Соотношение карбамид : парафин	3,5:1
Температура процесса	30°C
Соотношение растворитель (метанол) : карбамид	1,15:1
Время контакта	30 мин
Выход дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами не менее	80 %

2.2 Материальный баланс процесса

Схема материальных потоков представлена на рис. 17.



G1 – дизельная фракция; G2 – карбамид+метанол; G3 – карбамидный комплекс; G4 – продукт депарафинизации

Рисунок 17 – Схема потоков карбамидной депарафинизации

Исходные данные к расчету:

1. Мощность установки карбамидной депарафинизации 100 тыс т/год дизельного топлива;
2. Состав исходного дизельного топлива в таблице 5.
3. Качественный и количественный состав парафинов, извлекаемых карбамидом из дизельного топлива согласно данным [12];
4. Выход парафинов на пропущенную дизельную фракцию составляет 10%;
5. Массовое соотношение карбамид:парафин = 3,5 [7];
6. Массовое соотношение активатор (метиловый спирт) : карбамид = 1,15 : 1
7. Режим работы установки 8000 ч/год.

Таблица 5 – Состав дизельного топлива, подаваемого в реактор

Фракция, t нк – t кк	ω , % мас.
220-250	12,5
250-320	46,9
320-360	40,6
Итого:	100

Производительность реактора карбамидной депарафинизации:

$$N = \frac{100000}{n \cdot 24}, \quad (8)$$

где N – нагрузка по дизельному топливу, кг/ч;

$n=340$ – количество рабочих дней в год.

$$N = \frac{100000}{340 \cdot 24} = 12,255 \frac{\text{т}}{\text{ч}} = 12255 \text{ кг/ч}$$

Для расчета фракционного состава исходного дизельного топлива используется формула:

$$M_{\text{фр}} = \frac{N \cdot \omega}{100\%} \quad (9)$$

Тогда:

$$M_{220-250} = \frac{12255 \cdot 12,5\%}{100\%} = 1531,875 \text{ кг/ч}$$

$$M_{250-320} = \frac{12255 \cdot 46,9\%}{100\%} = 5747,595 \text{ кг/ч}$$

$$M_{320-360} = \frac{12255 \cdot 46,9\%}{100\%} = 4975,53 \text{ кг/ч}$$

Молярный расход фракции нефтепродукта (дизельного топлива) рассчитывается по формуле:

$$\vartheta_{\text{фр}} = \frac{M_{\text{фр}}}{\mu_{\text{фр}}}, \quad (10)$$

где $\mu_{\text{фр}}$ - молярная масса фракции дизельного топлива, кг/кмоль.

Расчет молярной массы фракции дизельного топлива может быть рассчитан исходя из плотностей:

$$\mu_{\text{фр}} = \frac{44,29 \cdot d_{15}^{15}}{1,03 - d_{15}^{15}} \quad (11)$$

где d_{15}^{15} – плотность дизельной фракции.

Плотности дизельных фракций Самарской области представлены в источнике [13]. Перерасчет плотностей, измеренных при температуре 20°C, к плотностям при 15°C осуществляется по формуле:

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + \frac{0,0035}{d_4^{20}} \quad (12)$$

Данные по плотностям дизельных фракций и их перевод к условиям 15°C представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Плотности дизельных фракций

Фракция, t нк – t кк	Плотность при 20°C, d_4^{20}	Плотность при 15°C, d_{15}^{15}	Молярная масса, $\mu_{фр}$
220-250	0,8163	0,8206	174
250-320	0,8421	0,8463	204
320-360	0,8532	0,8573	220

Тогда мольный расход фракций дизеля:

$$\vartheta_{220-250} = \frac{1531,875}{174} = 8,8 \text{ кмоль/ч}$$

$$\vartheta_{250-320} = \frac{5747,595}{204} = 28,17 \text{ кмоль/ч}$$

$$\vartheta_{320-360} = \frac{4975,53}{220} = 22,61 \text{ кмоль/ч}$$

Состав потока G1 представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Состав дизельной фракции

Компонент	$M_{фр}$	ω	$\mu_{фр}$	$\vartheta_{фр}$
220-250	1531,875	12,5	174	8,8
250-320	5747,595	46,9	204	28,17
320-360	4975,53	40,6	220	22,61
Итого:	12255	100		59,58

Количество парафинов, выделяемых в процессе депарафинизации:

$$M_{пар} = \frac{10\% \cdot M_{фр}}{100\%} \quad (13)$$

$$M_{пар} = \frac{10\% \cdot 12255}{100\%} = 1225,5 \text{ кг/ч}$$

Расчет состава парафинов потока G3 представлен в табл. 8.

Количество подаваемого в реактор карбамида:

$$M_{к-д} = M_{пар} \cdot 3,5 \quad (14)$$

$$M_{к-д} = 1225,50 \cdot 3,5 = 4289,25 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход карбамида:

$$\vartheta_{к-д} = \frac{4289,25}{60} = 71,49 \text{ кмоль/ч}$$

Мольный расход метанол:

$$M_{м-л} = M_{к-д} \cdot 1,15 \quad (15)$$

$$M_{м-л} = 4289,25 \cdot 1,15 = 3729,78 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{м-л} = \frac{3729,78}{32} = 116,55 \text{ кмоль/ч}$$

Соответственно количество депарафинизированной дизельной фракции:

$$M_4 = M_{фр} - M_{пар} - M_{к-д} \quad (16)$$

$$M_4 = 12255 - 1225,5 - 4289,25 = 6740,25 \text{ кг/ч}$$

Таблица 8 – Состав отделяемых парафинов

УВ	% масс. [12]	M_i^3 , кг/ч	μ , кг/кмоль	ϑ_i^3 , кмоль/ч
C ₁₁ H ₂₄	2,56	31,37	156	0,20
C ₁₂ H ₂₆	6,1	74,76	170	0,44
C ₁₃ H ₂₈	9,86	120,83	184	0,66
C ₁₄ H ₃₀	11,86	145,34	198	0,73
C ₁₅ H ₃₂	9,47	116,05	212	0,55
C ₁₆ H ₃₄	10,23	125,37	226	0,55
C ₁₇ H ₃₆	9,41	115,32	240	0,48
C ₁₈ H ₃₈	7,72	94,61	254	0,37
C ₁₉ H ₄₀	7,56	92,65	268	0,35
C ₂₀ H ₄₂	7,45	91,30	282	0,32
C ₂₁ H ₄₄	6,33	77,57	296	0,26
C ₂₂ H ₄₆	5,89	72,18	310	0,23
C ₂₃ H ₄₈	5,55	68,02	324	0,21
Итого:		1225,50		5,36

Материальный баланс процесса представлен в таблице 9.

Таблица 9 - Материальный баланс процесса депарафинизации дизельной фракции карбамидом

Приход				Расход			
Компонент	кмоль/ч	кг/ч	% масс	Компонент	кмоль/ч	кг/ч	% масс
<i>Дизельная фракция, в т.ч.:</i>				<i>Очищенное ДТ, в т.ч.:</i>			
220-250	8,8	1531,9	7,56	220-250	7,67	1334,57	6,58
250-320	28,17	5747,6	28,35	250-320	19,63	4003,71	19,75
320-360	22,61	4975,5	24,54	320-360	25,87	5691,22	28,07
<i>Карбамид, в т.ч.:</i>				Метанол			
Карбамид	71,49	4289,25	21,16	<i>Карбамидный комплекс, в т.ч.:</i>			
Метанол	116,55	3729,78	18,40	Карбамид	71,49	4289,25	21,16
				Парафины	5,36	1225,5	6,04
Итого:	247,62	20274	100,00	Итого:	246,57	20274,03	100,00

2.3 Тепловой баланс процесса карбамидной депарафинизации

Исходные данные к расчету:

1. Температура сырья на входе в реактор депарафинизации $t=25^{\circ}\text{C}$;
2. Температура продуктов составляет $t=30^{\circ}\text{C}$;
3. Тепловой эффект процесса кристаллизации составляет в среднем $q=150$ кДж/моль [5].

Т.к. процесс карбамидной депарафинизации является экзотермическим, основное уравнение теплового баланса имеет следующий вид:

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4 + T_5 \quad (17)$$

T_1 – тепло, выделяющееся в результате образование кристаллов парафинов;

T_2 – тепло дизельной фракции и карбамида, поступающих в реактор;

T_3 – тепло продуктов депарафинизации;

T_4 – тепло, отводимое теплоносителем – холодной водой;

T_5 – потери.

$$T_1 = q \cdot \vartheta_{\text{пар}}^3 \quad (18)$$

$$T_1 = 5,36 \cdot 150000 = 804000 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкости сырья депарафинизации при температуре 25°C :

$$C_{\text{дт}} = 1,84 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$C_{\text{к-д}} = 1,34 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$C_{\text{м-ол}} = 2,5 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

Физическое тепло отдельного компонента рассчитывается по формуле:

$$T_{\text{в-ва}} = C \cdot M \cdot t \quad (19)$$

Тогда суммарное тепло сырья депарафинизации:

$$\begin{aligned} T_2 &= (1,84 \cdot 12255 + 1,34 \cdot 4289,25 + 2,5 \cdot 3729,78) \cdot 25 \\ &= 940531,125 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Теплоемкость парафина составляет $C_p^{\text{парафин}} = 3 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$ [14]. Тогда количество физического тепла:

$$T_{\text{парафин}}^3 = C_p^{\text{парафин}} \cdot M_{\text{парафин}}^3 \cdot t \quad (20)$$

$$T_{\text{парафин}}^3 = 3 \cdot 1225,50 \cdot 30 = 110295 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкость продуктов при 30 °С:

$$C_{\text{дт}} = 1,86 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$C_{\text{к-д}} = 1,37 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$C_{\text{м-ол}} = 2,54 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$\begin{aligned} T_3 &= (1,86 \cdot 11029,5 + 1,37 \cdot 4289,25 + 2,54 \cdot 3729,78) \cdot 30 + 110295 \\ &= 1186238,511 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Потери тепла составляю 2% от прихода:

$$T_5 = 0,02 \cdot (940531,125 + 804000) = 34890,62 \text{ кДж/ч}$$

Отвод тепла в реакторе депарафинизации осуществляется холодной водой. Количество отводимой теплоты:

$$\begin{aligned} T_4 &= 940531,125 + 804000 - 34890,62 - 1186238,511 \\ &= 523401,994 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество холодной воды, циркулирующей в рубашке реактора смешения:

$$M_{H_2O} = \frac{523401,994}{4,18 \cdot (22 - 18)} = 31\,303,94 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс реактора карбамидной депарафинизации представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс реактора депарафинизации

Приход тепла	кДж/ч	Расход тепла	кДж/ч
T ₁	804000	T ₃	1186238
T ₂	940531	T ₄	523402
		T ₅	34891
Итого:	1 744 531	Итого:	1 744 531

Методики расчета основного оборудования процесса представлены в литературе [14-20].

2.4 Расчет реактора карбамидной депарафинизации

Реактора карбамидной депарафинизации представляет собой цилиндрический аппарат, снабженный перемешивающим устройством, работающим непрерывно, и рубашкой, внутри которой циркулирует охлаждающий агент.

Рассчитаем основные размеры реактора.

Объем реактора рассчитывается по формуле [21-24]:

$$V_p = \frac{V_{см} \cdot \tau}{\varphi}, \quad (21)$$

где $V_{см}$ – объем реакционной смеси, м³;

$\tau = 0,5$ ч – условное время пребывания смеси в реакторе;

$\varphi = 0,75$ – коэффициент запаса.

Объем реакционной смеси найдем по известным плотностям компонентов и катализатора (при его загрузке, равной 2% от массы реагентов):

$$V_{\text{см}} = \sum \frac{M_i}{\rho_i} \quad (22)$$

$$V_{\text{см}} = \frac{12255}{840} + \frac{4289,25}{1330} + \frac{3729,78}{791} = 22,52 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем реактора:

$$V_p = \frac{22,52 \cdot 0,5}{0,75} = 15 \text{ м}^3$$

Согласно существующим типоразмерам выбираем реактор со следующими параметрами [25]:

1. Диаметр аппарата 2400 мм;
2. Площадь поверхности теплообмена рубашки 25,5 м²;
3. Диаметр вала мешалки 95 мм;
4. Высота уровня реакционной смеси 2,86 м.

Вывод к главе 2:

Предложена технологическая схема осуществления карбамидной очистки дизельного топлива, которая заключается во взаимодействии углеводородной фракции с карбамидом при атмосферном давлении и температуре 30°C. Рассчитан материальный и тепловой балансы процесса, определен выход жидкого парафина и количество теплоты, которое необходимо уводить из зоны реакции. Также определены основные размеры реактора депарафинизации.

Предложенная технология позволит очистить дизельное топливо до заданных параметров.

Заключение

Зимнее дизельное топливо является дефицитным продуктом и нередко производится из летнего путем смешения с авиационным керосином, который, в силу сезонности авиаперевозок, зимой не пользуется большим спросом и дешевет.

Дефицит зимних сортов на внутреннем рынке связан, в первую очередь, с недостатком их выпуска из-за соответствующего уровня технического оснащения производства – нехватки вторичных и облагораживающих процессов.

В представленной квалификационной работе предложен процесс карбамидной депарафинизации дизельного топлива.

Процесс карбамидной депарафинизации основан на способности молекул карбамида захватывать молекулы линейных парафинов, кристаллизуя их. Основными параметрами, влияющими на процесс карбамидной депарафинизации, являются температура, соотношение участников процесса, время контактирования.

Проанализировав существующие научные данные оптимальными рабочими параметрами принято считать:

- температура 25-30°C;
- соотношение парафин : карбамид = 1:3,5;
- время контактирования 30 мин.

Предложена технологическая схема оформления процесса карбамидной депарафинизации. В качестве растворителя/активатора процесса предложено использование метилового спирта.

Выход дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами в предлагаемой технологии составляет не менее 80% мас.

Рассчитан материальный баланс процесса на производительность дизельного топлива 100 тыс. т/г. Получено количество жидкого парафина (около 10 тыс т/год).

Процесс депарафинизации карбамидом дизельных фракций является экзотермичным, в связи с чем необходимо осуществлять непрерывный процесс отводя избыточного тепла. Рассчитано количество холодной воды, подаваемой в рубашку реактора с целью охлаждения реакционной массы.

В качестве реактора процесса предложен аппарат с перемешивающим устройством, снабженный мешалкой. Определены основные размеры реактора.

Список используемых источников

1. Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками, Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.2013.№12.-3-7с.
2. Лебедев Б.Л., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В, Талаев С.Ю. Производство зимнего дизельного топлива в России. Нефтепереработка и нефтехимия-2015-№4- 19-27с.
3. Сибаров, Д.А. Выделение нормальных парафиновых углеводородов из керосиновых фракций комплексобразованием с карбамидом [Текст]: методические указания к лабораторной работе / Сибаров Д.А., Лисицын Н.В. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007 – 15 с.
4. Агаев С.Г. , Глазунов А.М. , Гульятеев С.В., Яковлев Н.С. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография. ТюмГНГУ-2009г-145с.
5. Рудакова Н.Я., Тимошина А.В. Карбамидное комплексобразование нефти. Л.: -Химия, 1985г. 240с.
6. Abdulhalim M. Dewaxing of Distillate Oil Fraction (400 – 500 °C) Using Urea / Journal of Engineering №13, 2009. – Pp. 1267-1281.
7. Omar M. R., Emad A. A. Optimum Conditions For Paraffinic Hydrocarbons Separation From Petroleum Products / URL: <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=38858> (Дата обращения 28.02.2020)
8. A.K. Abdul-Halim and N.S. Akram, “The Effect of Operating Conditions of Urea Dewaxing on The Pour Point of Light Lubricating Oil”, Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Journal, 11, 2010.

9. E. Nassef. Improvement of Octane Number of Naphtha by Urea Adduct / URL: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/7ebbf66ec3e3553_ek.pdf (Дата обращения: 16.04.2020)

10. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия / Межгосударственный стандарт. – М.: Стандартинформ, 2019.

11. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю. Н. Производство парафинов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.

12. Белинская Н.С. Совершенствование работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2015.

13. Баринаова З.Н., Дриацкая З.В., Жмыхова Н.М. и др. Нефти СССР. Справочник. Том 2. Нефти среднего и нижнего Поволжья. –М.: Химия, 1972 г., 392 стр.

14. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. Лариков Л. Н., Юрченко Ю. Ф. — Киев: Наукова думка, 1985. — 439 с.

15. Судаков Е.Н. (ред.). Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки/ Справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.; Химия, 1979. — 568 с.: ил.

16. Мищенко К.П., Равдель А.А.. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./ Седьмое издание, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.

17. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: Стацюк В. Е., Цветкова И. В. Тольятти, 2006. 17с.

18. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
19. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Дытнерского Ю.И., М: Химия 1991. – 496 с.
20. Физические величины. Справочник. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Под ред. Григорьева И. С. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
21. Грошева Л. П. Принципы расчетов химических реакторов / Учебное пособие. – НГУ, Великий Новгород. – 2006. – 15 с.
22. Воронцов К.Б. Химические реакторы / Учебное пособие - М: Эдитус, 2017. - 80 с.
23. Ульянов В.М., Технологические расчеты машин и аппаратов химических и нефтеперерабатывающих производств. Примеры и задачи: Учебное пособие. /Ульянов В.М., Сидягин А.А., Диков В.А.. - Нижний Новгород: НГТУ им. Алексеева Р.Е., 2015. - 633 с.
24. Волжинский, А. И. Химические реакторы в примерах и задачах учебное пособие / Волжинский А. И., Смирнов Н. Н. - Л.: Химия, -1986. - 224с.
25. Бутов Г.М. Расчеты химических реакторов: Учебное пособие. / Бутов Г.М., Гаджиев Г. Р., Саад К.Р.. -Волгоград: ВолгГТУ, 2007.- 54 с.