

Н. В. Пыхалова

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЕЛ И ПАРАФИНОВ

Учебное пособие



ИЗДАТЕЛЬСТВО АГТУ

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. В. Пыхалова

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МАСЕЛ И ПАРАФИНОВ**

Учебное пособие

*Допущено редакционно-издательским советом
Астраханского государственного технического университета
в качестве учебного пособия для обучающихся
по программам высшего образования по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»*

АСТРАХАНЬ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АГТУ
2020



УДК 665.6/.7(075.8)
ББК 35.514.3/.7я73
П95

Р е ц е н з е н т ы : кафедра технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета;
кафедра технологии переработки нефти и промышленной экологии Северо-Кавказского федерального университета;
кандидат технических наук, доцент В. А. Дорогочинская (Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина)

Пыхалова, Наталья Владимировна.

П95 Технология получения масел и парафинов : учебное пособие / Н. В. Пыхалова ; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань : Изд-во АГТУ, 2020. – 124 с.
ISBN 978-5-89154-687-5.

Изложены теоретические основы процессов селективной очистки, деасфальтизации, депарафинизации, гидроочистки и гидрооблагораживания масляного сырья, позволяющие обоснованно подбирать и корректировать технологический режим установок. Представлены сведения о процессах получения твёрдых и жидких парафинов, описано влияние каждого процесса на изменение свойств исходного сырья.

Для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» при освоении программы бакалавриата «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

УДК 665.6/.7(075.8)
ББК 35.514.3/.7я73

ISBN 978-5-89154-687-5

© Пыхалова Н. В., 2020

© ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», 2020



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ	6
1.1. Подвижность при низких температурах	9
1.2. Устойчивость против окисления молекулярным кислородом	10
1.3. Вязкость масла и индекс вязкости.....	12
1.4. Трибологические свойства масел	14
2. ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ	15
3. ОБЩАЯ ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	23
3.1. Регенерация фурфурола из водных растворов	28
3.2. Регенерация фенола из водных растворов.....	29
4. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ФЕНОЛОМ	30
5. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ФУРФУРОЛОМ	35
6. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ	40
7. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ОСТАТКОВ ОТ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА	44
8. СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ	55
9. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА	63
10. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФИЛЬТРОВАНИЯ	70
10.1. Кристаллизационное оборудование	70
10.2. Аппараты для отделения кристаллов парафина и церезина от раствора депарафинированного масла	73
10.3. Принцип работы вакуумного барабанного фильтра.....	74
11. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ КЕТОНОВ	76
11.1. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации со смешанным растворителем	77
12. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ УСТАНОВКИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ	82
13. ПРОИЗВОДСТВО ПАРАФИНОВ И ЦЕРЕЗИНОВ	85
14. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ ГАЧА	87



15. ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАФИНА МЕТОДОМ ФИЛЬТРПРЕССОВАНИЯ И ПОТЕНИЯ.....	94
16. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ	96
16.1. Депарафинизация при помощи карбамида.....	96
16.2. Принципиальная технологическая схема депарафинизации с использованием водного раствора карбамида.....	100
16.3. Адсорбционное выделение жидких парафинов. Процесс «Парекс»	102
17. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ДЕПАРАФИНИРОВАННЫХ МАСЕЛ И МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ	105
18. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ	110
18.1. Гидроочистка масляного сырья.....	110
18.2. Технологическая схема установки гидроочистки депарафинированных масел.....	113
18.3. Гидрирование масляного сырья	115
18.4. Гидрокрекинг масляного сырья.....	116
18.5. Гидроизомеризация.....	118
18.6. Каталитическая депарафинизация.....	118
19. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	123



ВВЕДЕНИЕ

Получение нефтяных минеральных масел в промышленных масштабах было организовано ещё в XIX в. В России первым учёным, предложившим использовать мазут для промышленного производства смазочных масел, был Д. И. Менделеев. Его идею подхватил крупный промышленник В. И. Рагозин и построил на Волге в Балахне масляный завод мощностью 6,5 т масел/г. К началу Первой мировой войны Россия стала крупным производителем смазочных масел в мире и продавала значительные объёмы смазочных материалов за рубеж. В настоящее время объём выпуска смазочных масел в мире составляет около 37 млн т/г. При этом выработка масел в России поддерживается на уровне 2,6 млн т/г. Крупнейшим производителем смазочных масел в России является компания «Лукойл», которая занимает 7–8 место в мире по объёму их выпуска. Россия в настоящее время производит и экспортирует в основном базовые, а импортирует высококачественные товарные масла. Это связано с тем, что производство базовых масел не требует значительных затрат и является более выгодным для производителей по сравнению с выпуском товарных масел.



1. КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Минеральные масла можно классифицировать по разным принципам:

- по происхождению (из нефти, из растительного и животного сырья, из синтетических материалов);
- по назначению (смазочные, гидравлические, энергетические, промышленные, масла для авиационных двигателей);
- по способу выделения из нефтей (дистиллятные, остаточные, смешанные).

В представленном курсе рассматриваются способы получения нефтяных (минеральных) масел. В настоящее время в большинстве стран мира принята классификация базовых масел, разработанная Американским институтом нефти (API), согласно которой все базовые масла подразделяются на 5 групп по следующим признакам: содержание серы и насыщенных углеводородов, индекс вязкости и способ производства.

В зависимости от назначения масла выполняют следующие основные функции: уменьшают трение между соприкасающимися поверхностями деталей работающих механизмов, предотвращают задир трущихся поверхностей, защищают металлы от коррозионного воздействия окружающей среды, способствуют уплотнению зазоров, отводу тепла, выделяющегося в процессе трения, удалению продуктов загрязнения и износа с трущихся поверхностей. Масла могут служить рабочими жидкостями в гидравлических передачах, изолирующим материалом в трансформаторах, конденсаторах, масляных выключателях, основой в производстве смазок и присадок.

Сырьём для производства масел являются мазуты богатые маслами с индексом вязкости не менее 85 пунктов. При этом дистиллятные масла получают путём вакуумной перегонки мазутов, остаточные – из продуктов концентрации нефтей после отгонки из них лёгких и маловязких фракций, а смешанные – путём смешения дистиллятных и остаточных масел. Вакуумная перегонка является головным процессом при производстве масел. Классическим сырьём для производства дистиллятных масел являются нефтяные фракции, выкипающие в пределах 350–420, 420–500 °С. При этом фракции 350–420 °С являются сырьём для производства промышленных масел, основного компонента турбинных масел и компонента зимних моторных масел, а фракции 420–500 °С используются для производства промышленных и турбинных масел, вязкого компонента автомобильных и дизельных масел. На некоторых предприятиях вырабатывают фракции 300–400 °С с целью получения трансформаторных масел. Остаточные масла получают из гудронов и полугудронов, используются при производстве авиационных масел, а также в качестве высоковязкого компонента автомобильных и дизельных масел.



Большинство современных товарных смазочных масел представляет собой смесь минеральных (базовых) масел с соответствующими присадками, улучшающими их эксплуатационные характеристики.

В состав нефтяных фракций, из которых вырабатывают масла, входят:

- нафтеновые углеводороды (моно-, би- и полициклические, содержащие пяти- и шестичленные кольца, конденсированные и неконденсированные);
- ароматические углеводороды;
- нормальные парафиновые углеводороды;
- изопарафиновые углеводороды или парафины разветвлённого строения;
- асфальто-смолистые вещества;
- соединения, содержащие кислород, серу, азот;
- металлоорганические соединения.

Основой нефтяных масел являются нафтеновые углеводороды. Их содержание в масляных фракциях колеблется в широких пределах: от 50 до 80 % мас. Нафтеновые углеводороды масляных фракций носят смешанный характер, все они гибридизированы, т. е. содержат в своём составе парафиновые цепи. Нафтеновых углеводородов в чистом виде по имеющимся в литературе данным в масляных фракциях нет вообще. Современные методы анализа (масс-спектрометрия, методы спектрального анализа) показали, что в масляных фракциях содержатся нафтеновые углеводороды с числом колец от одного до шести. Число атомов углерода в каждом из колец колеблется от пяти до семи. Кроме этого, нафтеновые углеводороды отличаются степенью разветвлённости парафиновых и изопарафиновых цепочек.

Между структурой нафтеновых углеводородов и их свойствами существует определённая зависимость. Структура нафтенов отражается на характеристике масел. Чем больше колец в молекуле нафтенов, тем выше их температура кипения; чем больше атомов углерода в боковых цепях, тем выше вязкость; чем длиннее боковые цепи нормального строения, тем выше температура застывания нафтенов.

Присутствие углеводородов ароматического ряда обнаружено во всех нефтях. Ароматические углеводороды масляных фракций отличаются по числу ароматических колец (алкибензолы (1), нафталины (2), углеводороды ряда фенантрена (3) и антрацена, хризены (4)), а также по местоположению, разветвлённости и длине алкильных цепочек. Концентрация ароматических углеводородов в масляных фракциях и их структура оказывают существенное влияние на свойства получаемых масел и технологию их производства.

Помимо нафтеновых и ароматических углеводородов в состав масляных фракций входят так называемые твёрдые углеводороды – те, которые при комнатной температуре имеют кристаллическое строение. Это парафины и церезины, а также их производные. Чем выше концентрация этих углеводородов в масляных фракциях, тем выше температура застывания последних.



В состав масляных фракций нефти помимо углеводородных компонентов входят неуглеводородные соединения, к которым относятся асфальто-смолистые вещества, кислородные, азотистые и сернистые соединения, а также органические соединения некоторых металлов. Подавляющее большинство неуглеводородных компонентов отрицательно влияет на основные эксплуатационные свойства смазочных масел и поэтому подлежит удалению.

Самую большую группу неуглеводородных компонентов масляных фракций составляют асфальто-смолистые вещества. Это высокомолекулярные гетероциклические соединения, содержащие в молекулах кроме углерода и водорода кислород, серу и в некоторых случаях азот. В асфальто-смолистой части сконцентрированы и металлы в виде металлоорганических соединений железа, ванадия, никеля и др.

Асфальто-смолистые вещества относятся к нейтральным соединениям, за исключением асфальтогеновых кислот. Они неоднородны по составу и подразделяются на следующие группы:

- нейтральные смолы – соединения, полностью растворимые в петролейном эфире, пентане, гексане и нефтяных фракциях, имеющие жидкую и полужидкую консистенцию;

- асфальтены – твёрдые, неплавкие и хрупкие вещества, нерастворимые в петролейном эфире, но хорошо растворимые в бензоле, его гомологах, хлороформе и четырёххлористом углероде;

- карбены – вещества, по внешнему виду напоминающие асфальтены, но в отличие от них растворимые частично только в пиридине и сероуглероде;

- карбоиды – вещества, нерастворимые ни в каких растворителях.

Карбены и карбоиды в сырых нефтях и прямогонных фракциях практически отсутствуют.

Кислородные соединения составляют от 0,1 до 1 % мас. от масляных фракций. Это нафтеновые кислоты и фенолы. Нафтеновые кислоты в высококипящих фракциях содержатся в небольших количествах, поскольку они легко разлагаются в процессе перегонки. В присутствии воды и при повышенных температурах нафтеновые кислоты могут непосредственно реагировать со многими металлами с образованием соответствующих солей. Присутствие нафтеновых кислот в маслах нежелательно, т. к. снижает их антикоррозионную стойкость.

Содержание фенолов в масляных фракциях незначительно, т. к. фенолы легко окисляются, образуя смолы.

Содержание сероорганических соединений в нефтях колеблется от сотых долей процента до 5–7 % мас. и зависит от характера нефти и пределов выкипания фракций. В масляных фракциях обычно содержится 70–90 % мас. от общего содержания серы в нефти. Чем выше температура выкипания фракции, тем больше содержится в ней серы.



Содержание азота в нефтях обычно не превышает 0,3 % мас. В масляных фракциях содержится обычно 85–100 % мас. азотистых соединений, считая на общее содержание в нефти. Азотистые соединения в маслах нежелательны, т. к. вызывают усиленное смолообразование при хранении нефтепродуктов и являются причиной отравления катализаторов, применяемых в производстве масел. Удаление сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений из масла осуществляют методом гидроочистки или в процессе гидрооблагораживания.

Металлы, содержащиеся в масляных фракциях, присутствуют в виде парафиновых комплексов ванадия, никеля, железа. Эти соединения являются коррозионно-агрессивными и подлежат удалению. Как правило, их удаляют в процессе деасфальтизации одновременно с асфальто-смолистыми веществами.

Состав масляных фракций, наличие в них тех или иных соединений определяет характер их переработки для получения продуктов, пригодных к эксплуатации.

Основные показатели, характеризующие поведение масел при их эксплуатации:

- подвижность при низких температурах;
- устойчивость против окисления молекулярным кислородом;
- вязкость и её изменение в зависимости от температуры;
- температура вспышки;
- коксуемость;
- зольность;
- кислотное число;
- смазывающие (трибологические свойства).

Рассмотрим, как отдельные классы углеводородов, составляющие масляную фракцию, влияют на основные эксплуатационные свойства получаемых масел.

1.1. Подвижность при низких температурах

Потеря подвижности масла возможна в двух случаях:

- 1) при резком повышении вязкости со снижением температуры;
- 2) при застывании масла вследствие образования кристаллов твёрдых углеводородов, выделяющихся при охлаждении масла.

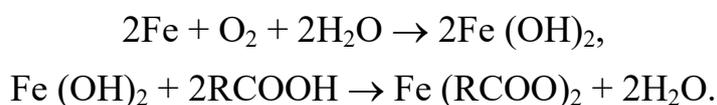
Первое определяется наличием полициклических ароматических и нафтно-ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, а второе – наличием парафинов и церезинов. Для понижения температуры застывания требуется удалить эти углеводороды. Парафиновые углеводороды удаляют из масляного сырья в процессе депарафинизации.



1.2. Устойчивость против окисления молекулярным кислородом

Исследованиями ряда учёных, таких как С. Э. Крейн, Н. И. Черножуков, К. И. Иванов, установлено, что в ходе окисления масляных фракций образуются два типа веществ: нейтральные и кислые. К нейтральным веществам относятся спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, смолы, асфальтены. Спирты и сложные эфиры не оказывают отрицательного влияния на свойства масел. Альдегиды и кетоны способны вступать в реакции конденсации, вследствие чего вязкость масел может повышаться, могут образоваться карбены, которые создают тёмные осадки, отлагающиеся на смазываемых деталях, маслопроводах, холодильниках.

К кислым веществам, образующимся в процессе окисления масел, относятся органические кислоты, кето- и оксикислоты, фенолы. Низкомолекулярные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная) способны активно действовать на металлы, вызывая их коррозию. Высокомолекулярные кислоты в обычных условиях (при температурах до 100 °С и отсутствии воды) не взаимодействуют с металлами, и в ряде случаев использование масел с высокой кислотностью (до 4 мг КОН на 1 г) не влияет на износ и коррозию смазываемых деталей. Если же в масло попадает вода, то при температурах выше 100 °С в присутствии кислорода высокомолекулярные кислоты воздействуют на металл следующим образом:



Образующиеся соли высокомолекулярных органических кислот в обычных температурных условиях работы масла слабо растворяются в нём и отлагаются в маслопроводах, холодильниках, на фильтрах и в картере двигателя в виде вязкого осадка – шлама, при этом уменьшается подвижность поршневых колец и поршней, что обуславливает износ цилиндровых двигателей. В воздушных компрессорах осадки продуктов окисления масла – гидроперекиси – могут послужить причиной взрыва компрессора.

Отлагаясь на горячих поверхностях, окси- и кетокислоты подвергаются окислительной конденсации и образуют твёрдые лакообразные вещества на поверхности поршней, а также твёрдые коксообразные продукты. Всё это нарушает режим смазки и может служить причиной аварии двигателей и машин.

Рассмотрим, как разные группы углеводородов, присутствующие в маслах, ведут себя при окислении.

1. Нафтеновые углеводороды – основная составляющая часть масел легко окисляются молекулярным кислородом. Все нафтены, входящие в состав масляных фракций, гибридизированы, т. е. имеют в своём составе, как правило,



алкановые или изоалкановые цепи. Причём их способность к окислению растёт с увеличением числа колец. Окисление нафтеновых углеводородов в основном протекает в местах присоединения боковой цепи или соприкосновения колец полициклических соединений. В обоих случаях окисление обусловлено наличием в молекуле третичного углеродного атома, к которому в первую очередь направляются атомы кислорода. При этом происходит разрыв кольца с образованием кетонов, окси- и кетокислот, а также продуктов уплотнения последних: карбенов, карбоидов, асфальтенов. Если путём очистки оставить в масляной фракции только циклоалкановые углеводороды, то они будут легко окисляться, и масло будет непригодным для применения. Чем больше колец в молекуле циклоалкана, тем интенсивней он будет окисляться, поэтому наиболее желательны в маслах циклоалканы с небольшим числом колец.

2. Из всех классов соединений, присутствующих в маслах, ароматические углеводороды являются наиболее устойчивыми к окислению. В процессе окисления кислород внедряется в первую очередь в боковые цепи и лишь потом в ядро. Основными продуктами окисления ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями являются различные соединения, получающиеся в результате окислительной полимеризации: смолы, асфальтены, карбены. По мере увеличения длины цепей количество этих соединений уменьшается, а возрастает количество кислых и нейтральных продуктов окисления (кислоты, эфиры). Ароматические углеводороды, находясь в смеси с нафтенами, защищают их от окисления, их содержание в масле должно поддерживаться на оптимальном уровне. Малокольчатые ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями задерживают окисление нафтенов при концентрации 25–30 % мас. В том случае, если в составе масляной фракции они содержатся в меньшем количестве, допускается оставлять при производстве некоторых марок масел полициклические ароматические углеводороды в концентрации до 5 % мас.

3. При высоких температурах и наличии кислорода парафиновые углеводороды окисляются с образованием опасных гидроперекисей.

Устойчивость против окисления у углеводородов, входящих в состав масляных фракций и имеющих близкие значения молекулярной массы, уменьшается в следующей последовательности: ароматические углеводороды, парафиновые углеводороды, нафтеновые углеводороды и нафтенароматические соединения, алкилароматические соединения, циклоалканы, олефины, диолефины.

При окислении циклоалканов и аренов с длинными боковыми цепями могут образовываться высокомолекулярные малоактивные в обычных условиях (при температурах до 100 °С и отсутствии воды) кислоты. При окислении циклоалканов и аренов с короткими боковыми цепями образуются высокоактивные кислоты.



Таким образом, для получения масел, обладающих наилучшими антиокислительными и антикоррозионными свойствами, в составе масляных фракций наиболее желательны углеводороды нафтенового и ароматического ряда с малым числом колец и длинными боковыми цепями.

1.3. Вязкость масла и индекс вязкости

Из всех углеводородов, содержащихся в масле, наименьшей вязкостью обладают парафиновые углеводороды, добавка их в масло снижает вязкость. У изопарафиновых углеводородов вязкость при температурах до 40 °С практически такая же, а при повышенных температурах несколько выше, чем у нормальных парафиновых углеводородов. Вязкость циклических углеводородов (ароматических и нафтеновых) значительно выше, чем у парафиновых. При удалении из масел ароматических и нафтоароматических углеводородов вязкость масла снижается.

При использовании масел в широком интервале температур важно, чтобы вязкость не изменялась резко с изменением температуры, а кривая изменения вязкости была пологой. Это обеспечивает, с одной стороны, возможность лёгкого запуска механизмов при низких температурах, а с другой – надёжную работу при разогреве двигателя и при высокой температуре окружающей среды, без потерь масла при вытекании через зазоры в уплотнениях.

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел распространён такой показатель, как индекс вязкости. Он характеризует пологость температурной кривой вязкости масла. Масла высокого качества имеют индекс вязкости 100 и выше пунктов, а низкого качества – близкий к нулю или отрицательный. Индекс вязкости можно определить на основе данных кинематической вязкости при двух температурах 40 и 100 °С по специальным номограммам, формулам и таблицам.

Из всех групп углеводородов, содержащихся в маслах, парафиновые углеводороды имеют наиболее пологую кривую зависимости вязкости от температуры. Индекс их вязкости составляет 200 и более пунктов. Однако, несмотря на высокий индекс вязкости, нормальные парафины подлежат удалению из-за низкой температуры застывания. Более низкий, чем у нормальных парафинов, но также значительный (до 160 пунктов) индекс вязкости имеют изопарафиновые углеводороды. Обладая низкой температурой застывания, последние являются желательными компонентами в составе базовых масел.

Ароматические и нафтеновые углеводороды обладают средними значениями индекса вязкости, который снижается с возрастанием числа колец и укорочением боковых цепей. Наименьший индекс вязкости наблюдается у асфальто-смолистых веществ.



Таким образом, чтобы получить масла с хорошими вязкостно-температурными свойствами, необходимо:

- максимально полно удалить из масляной фракции асфальто-смолистые вещества;

- удалить полициклические ароматические и нафтено-ароматические соединения с короткими алифатическими цепями. При этом следует иметь в виду, что полициклические ароматические углеводороды в небольших количествах (до 5 % мас.) допустимы в составе некоторых сортов масел, т. к. защищают нафтены от окисления;

- сохранить в масле алкилзамещённые нафтены, ароматические и нафтено-ароматические углеводороды с большим числом углеродных атомов в боковых цепях. Они являются носителями вязкости и имеют высокий индекс вязкости, кроме того, ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями в количестве до 25–30 % мас. защищают нафтены от окисления.

Такая избирательная очистка масляных фракций называется селективной очисткой.

Для характеристики большинства марок отечественных масел используют также следующие показатели: температура вспышки, коксуемость, кислотное число, зольность.

Температура вспышки характеризует содержание в масле нежелательных низкокипящих фракций и растворителей. Она определяет чёткость выделения масляной фракции из мазута, а также полноту удаления растворителей, применявшихся в процессе очистки масляного сырья.

Коксуемость характеризует содержание в масле смолистых веществ и тяжёлых полициклических углеводородов, является показателем глубины очистки.

Кислотное число позволяет оценить степень удаления нафтеновых кислот, являющихся источником коррозии металлов.

Величина зольности характеризует наличие металлсодержащих компонентов, которые могут служить дополнительным источником коррозионной агрессивности масла, а также отравлять катализаторы в процессах каталитической очистки.

Содержание в масле воды, золы, механических примесей характеризует наличие посторонних веществ.

Исходя из анализа группового химического состава масляных фракций следует, что для получения высококачественных минеральных масел в сырьё масляного производства необходимо максимально сохранять малокольчатые углеводороды (как ароматические, так и нафтеновые) с длинными боковыми цепями и изопарафиновые углеводороды.

Полициклические, парафиновые углеводороды, асфальто-смолистые вещества, сернистые, азотистые, кислородсодержащие и металлоорганические соединения, как правило, подлежат удалению.



1.4. Трибологические свойства масел

Смазывающие (трибологические) свойства масел определяют возможность снижения износа сопряжённых поверхностей, предотвращения задира, заедания, сваривания деталей машин и механизмов. Трибологические свойства масел определяются наличием поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных адсорбироваться на поверхности металлов или химически взаимодействовать с образованием защитного мицеллярного или молекулярного слоя. Углеводороды масляных фракций, будучи веществами неполярными или малополярными, характеризуются низкой адсорбционной способностью и низким уровнем смазывающих свойств. Поверхностно-активными веществами являются нафтеновые и жирные кислоты, сернистые соединения, продукты окисления углеводородов, остатки асфальто-смолистых веществ. Но это не означает, что для получения высококачественных масел не следует удалять из базового масла асфальто-смолистые вещества и сернистые соединения. Количество вышеуказанных ПАВ должно быть регулируемым. Оно регулируется добавлением к высокоочищенной основе специальных присадок. Причём, чем выше степень очистки масла, тем выше приемистость масла к присадкам.

В результате трения происходит разрушение защитной плёнки, состоящей из ПАВ, а металл при этом остаётся нетронутым. Разрушенная плёнка должна обладать способностью восстанавливаться по мере истирания. В этом случае износ металла заменяется износом образующейся плёнки.

Трибологические свойства смазывающих материалов улучшают при получении товарных масел из базовых за счёт добавления соответствующих присадок.

Контрольные вопросы

1. Какие группы углеводородов могут присутствовать в масляных фракциях?
2. Какие группы углеводородов являются желательными в составе масляных фракций и почему?
3. Как влияют на качество масел парафиновые углеводороды?
4. Как влияют на качество масел нафтеновые углеводороды?
5. Как влияют на качество масел асфальто-смолистые вещества?
6. Как влияют на качество масел сернистые, азотистые, кислородсодержащие соединения?
7. Как влияют на качество масел ароматические углеводороды?
8. Как влияют на качество масел металлоорганические соединения?
9. Каким образом могут быть улучшены трибологические свойства масел?



2. ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Анализ состава масляных фракций показывает, что они содержат до 80 % нежелательных продуктов, подлежащих удалению. Производство масел сводится к последовательной очистке масляных фракций от асфальто-смолистых и металлоорганических веществ, полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, высокомолекулярных парафиновых углеводородов, серо-, азот-, кислородсодержащих соединений.

В настоящее время для очистки масляных фракций от нежелательных компонентов широко применяются различные растворители. Эти методы основаны на различной растворимости углеводородов нефтяных фракций в органических и некоторых неорганических растворителях.

По способности растворять углеводороды растворители делятся на две группы.

1. Растворители, которые смешиваются с жидкими углеводородами нефтяных фракций практически во всех отношениях. Это низкомолекулярные жидкие или сжиженные под давлением углеводороды парафинового ряда, этиловый эфир, хлороформ, четырёххлористый углерод и др. Одни из этих растворителей обладают слабой полярностью, другие вообще неполярны.

2. Полярные соединения, имеющие высокий дипольный момент (фенол, фурфурол, нитробензол, кетоны и др.). Растворимость нефтяных углеводородов в полярных растворителях зависит от соотношения их количества в растворе, а также от температуры и от химического состава нефтяных фракций.

Растворение компонентов масляных фракций в полярных и неполярных растворителях происходит за счёт сил межмолекулярного взаимодействия. Эти силы подразделяют на две группы: неспецифические и насыщаемые силы, т. е. силы дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействия, и специфические, направленные и насыщенные силы, т. е. водородные связи и силы, связанные с переносом заряда.

Растворение чистого вещества А в чистом веществе В возможно в том случае, когда силы взаимодействия между молекулами вещества А, а именно F_{AA} , и силы взаимодействия между молекулами чистого вещества В, а именно F_{BB} , меньше сил притяжения между молекулами А и В, т. е. сил F_{AB} .

При растворении углеводородов масляных фракций в различных растворителях могут проявляться различные компоненты этих сил. Например, с повышением температуры снижается роль водородных связей и сил ориентационного взаимодействия и возрастает роль дисперсионных сил.



Неполярные растворители смешиваются с жидкими нефтяными углеводородами в любых соотношениях, в этом случае растворение обеспечивается силами дисперсионного взаимодействия. Твёрдые же углеводороды ограниченно растворяются как в полярных, так и в неполярных растворителях, особенно при низких температурах.

Растворение компонентов масляных фракций в полярных растворителях происходит не только за счёт сил дисперсионного взаимодействия, но и за счёт поляризации неполярных и ориентации полярных молекул углеводородов, т. е. за счёт сил индукционного и ориентационного взаимодействия. Наибольшей способностью растворяться в этом случае обладают наиболее поляризованные молекулы, в частности – гетероциклические соединения. Если молекула углеводорода неполярна, но способна к образованию наведённого дипольного момента, то в растворении такого углеводорода принимают участие два типа сил межмолекулярного взаимодействия: силы дисперсионного и индукционного взаимодействия.

В растворении нормальных парафиновых углеводородов, не подверженных поляризации, участвуют только силы дисперсионного взаимодействия.

Неполярные ароматические углеводороды способны к поляризации под воздействием дипольного момента молекул полярного растворителя. Причём, чем больше колец имеет ароматический углеводород, а также чем короче его алкильная цепь, экранирующая молекулу растворителя, тем сильнее проявляется индукционное взаимодействие. По такому же принципу происходит и взаимодействие нафтено-ароматических и нафтено-парафиновых углеводородов, хотя их способность к взаимодействию с полярными растворителями ниже, чем у ароматических углеводородов. По этим причинам в полярных растворителях легче растворяются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями, а также гетероциклические соединения, труднее подвергаются растворению циклические углеводороды с малым числом колец и длинными боковыми цепями, очень слабо растворяются парафиновые углеводороды. Эти особенности разного или избирательного растворения желательных и нежелательных компонентов используются в промышленных условиях для очистки масляных фракций. Для селективной очистки большое значение имеет фракционный состав дистиллятных масляных фракций: чем он уже, тем эффективнее действие растворителя.

Растворение компонентов масляных фракций в полярных растворителях зависит от природы растворителей, природы применяемого сырья, от соотношения сырья и растворителя в растворе, от температуры. Минимальная температура, при которой наблюдается полное взаимное растворение нефтяной фракции и растворителя, называется критической температурой растворения (КТР). Зависимость КТР от концентрации растворителя называется



кривой КТР. Пример кривой КТР для конкретного сырья представлен на рис. 1. в виде зависимости КТР масляного сырья в N-метилпирролидоне от концентрации последнего в растворе масло: N-метилпирролидон.

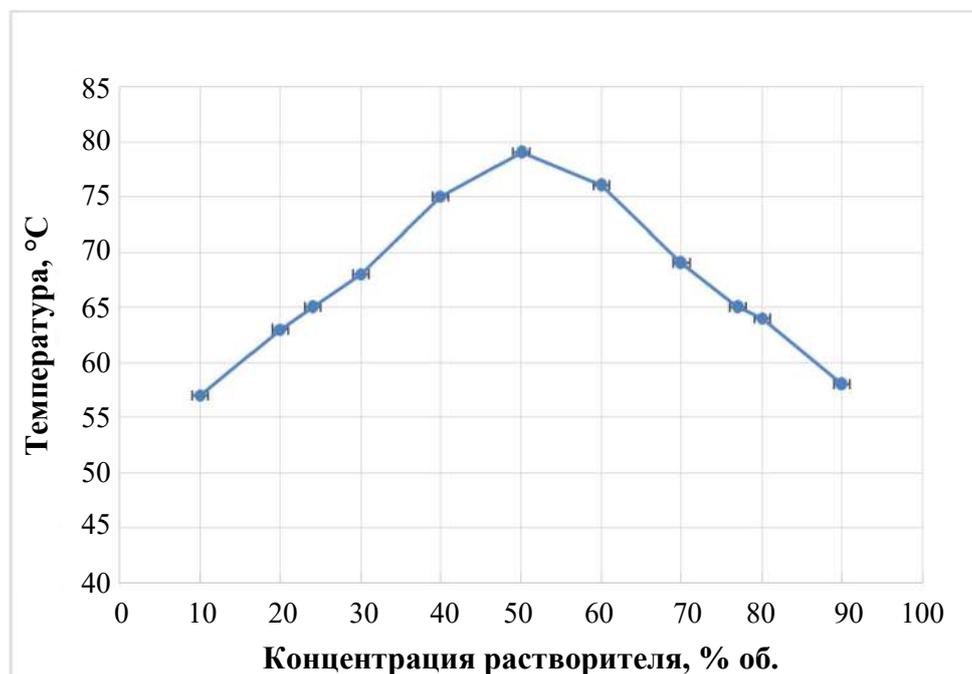


Рис. 1. Зависимость критической температуры растворения масляного сырья от концентрации N-метилпирролидона в растворе

Область температур и концентраций, ограниченная кривой КТР, является рабочей областью. В ней происходит расслоение двух жидких фаз, одна из которых представляет собой раствор нежелательных компонентов (экстрактный), а другая – раствор очищаемого масла (рафинатный). Кривые растворимости могут быть использованы при подборе режима очистки масляной фракции. Обычно максимальная температура в процессе очистки сырья при выбранной концентрации растворителя принимается на 12–15 °C ниже соответствующего значения критической температуры растворения. На практике при подборе режима очистки растворителями предварительно в лабораторных условиях определяют качество полученного продукта (индекс вязкости) и его выход при различных условиях. Предпочтительным, как правило, является режим, используя который получают масло с удовлетворительным индексом вязкости и выходом. Следует иметь в виду, что индекс вязкости получаемого рафината зависит от температуры очистки: с повышением температуры индекс вязкости сначала повышается, а затем снижается, при этом его выход уменьшается. Оптимальной температурой процесса, как правило, является та, при которой индекс вязкости максимален. Зависимость между кратностью разбавления исходного очищаемого продукта и выходом рафината обратно пропорциональная: с повышением кратности разбавления выход рафината снижается, при этом качество очищенного продукта улучшается.



Наименьшими значениями КТР обладают ароматические углеводороды, за ними следуют нафтеноароматические и нафтено-парафиновые. Наивысшими значениями КТР при равном числе углеродных атомов в молекулах обладают углеводороды парафинового ряда. Значение КТР определяется не только природой, но и структурой углеводородов. Чем больше число колец в молекуле углеводорода, тем меньше КТР, чем длиннее боковая цепь, тем, напротив, значение КТР выше. Для нафтеновых углеводородов интенсивность снижения КТР с увеличением числа пятичленных колец выше, чем с ростом числа шестичленных колец.

Эффективность применяемого растворителя для очистки масляного сырья характеризуется такими показателями, как растворяющая способность и избирательность (селективность).

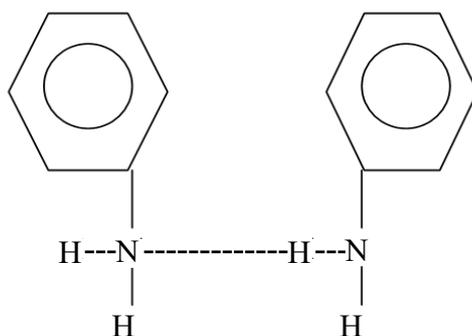
Растворяющая способность – абсолютная растворимость компонентов масляных фракций в определённом количестве растворителя при определённой температуре. Измеряется в тех же единицах, что и концентрация.

Косвенно растворяющая способность может быть охарактеризована величиной КТР: чем ниже КТР, тем больше растворяющая способность растворителя. Растворители, в молекулах которых при одной и той же функциональной группе содержатся углеводородные радикалы различной химической природы, отличаются друг от друга по растворяющей способности в следующем порядке:

Алифатический радикал > Бензольное кольцо > Тиофеновое кольцо >
> Фурановое кольцо.

С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле растворителя его растворяющая способность возрастает. В среде кетонов она растёт в последовательности: ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилизобутилкетон; в среде спиртов: метиловый спирт, этиловый спирт, пропиловый спирт и т. д.

Растворяющая способность растворителей зависит от их способности к образованию водородных связей. Наличие в молекуле растворителя водородных связей снижает его растворяющую способность. К примеру, аномально низкая растворяющая способность анилина объясняется наличием водородных связей:



Растворяющая способность растворителей может меняться в зависимости от наличия примесей. Особенно заметно влияние воды на растворимость углеводородов масляных фракций в полярных растворителях вследствие образования водородных связей. При добавлении воды КТР полярных растворителей повышается, т. е. расслоение смесей наблюдается при более высоких температурах. Напротив, при добавлении к фенолу, фурфуролу, кетонам таких органических неполярных и слабополярных растворителей, как бензол и толуол, растворяющая способность смесей возрастает. Вероятно это происходит за счёт наведения в молекулах бензола и толуола дипольного момента, в результате чего происходит взаимодействие этих диполей с молекулами полярного растворителя, которое приводит к усилению дипольного момента системы.

Избирательность – способность растворителя растворять вещества только определённой структуры и, таким образом, отделять одни компоненты от других, получая продукты с различающимися свойствами.

В процессах экстракции можно оценивать избирательность растворителей по различию свойств рафината и экстракта по эмпирической формуле:

$$И = \frac{A_{\text{эк}} - B_{\text{раф}}}{A_{\text{раф}} - B_{\text{эк}}},$$

где $A_{\text{эк}}$ и $A_{\text{раф}}$ – содержание в % мас. ароматических углеводородов в экстракте и рафинате; $B_{\text{раф}}$ и $B_{\text{эк}}$ – содержание парафино-нафтеновых углеводородов (% мас.) в рафинате и экстракте.

Можно оценивать избирательность по величине коэффициента распределения K :

$$K = \frac{C_{\text{эк}}}{C_{\text{раф}}},$$

где $C_{\text{эк}}$ – объёмная концентрация извлекаемых компонентов из экстракта; $C_{\text{раф}}$ – объёмная концентрация этих же компонентов из рафината.

Вышеприведённые формулы пригодны лишь для сравнения растворителей, но не применимы для точных расчётов.

При постоянном углеводородном радикале избирательность увеличивается с ростом дипольного момента растворителя. Функциональные группы по их влиянию на избирательность растворителей располагаются в следующей последовательности:



При смешении полярных растворителей их растворяющая способность и избирательность в отношении компонентов масляных фракций подчиняются правилу аддитивности.



Для процессов селективной очистки предложено несколько сотен различных растворителей, и только некоторые из них нашли промышленное применение.

Основные критерии, по которым подбирается растворитель в этом процессе, таковы, что растворитель должен:

- обладать высокой избирательной и растворяющей способностью по отношению к извлекаемым компонентам при умеренных температурах;
- плохо растворяться в смеси желательных компонентов;
- иметь плотность, отличающуюся от плотности сырья, для быстрого и чёткого разделения фаз;
- иметь невысокую температуру кипения, отличающуюся от температуры кипения сырья;
- быть химически и термически стабильным;
- химически не взаимодействовать с компонентами сырья;
- плохо растворяться в воде и плохо растворять воду;
- не вызывать коррозию аппаратуры;
- быть дешевым, доступным, нетоксичным.

До настоящего времени не удалось подобрать идеальный растворитель. Каждый из применяемых растворителей имеет те или иные недостатки.

Для очистки масляных фракций от полициклических углеводородов чаще других растворителей используют фенол, фурфурол и N-метилпирролидон. Выбор каждого из этих растворителей определяется свойствами используемого сырья. Свойства перечисленных растворителей представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Основные свойства растворителей,
применяемых в процессах селективной очистки**

Показатели	N-метил- пирролидон	Фенол	Фурфурол
1. Молекулярная масса	99,1	94,11	96,09
2. Плотность при 20 °С, ρ_4^{20}	1,028	1,071	1,1614
3. Температура, °С:			
– вспышки	94	75	61
– кипения	202	181	162
– плавления	–24,2	40,9	–36,5
– начала разложения	320	460	260
4. Теплота испарения при температуре кипения, кДж/кг	493,1	446,2	456,43
5. Теплоёмкость при 20 °С, кДж/кг·К	1,97	2,039	1,59
6. Предельно допустимая концентрация (ПДК) мг/м ³ в воздухе рабочей зоны	100	0,3	10



Показатели	Н-метил-пирролидон	Фенол	Фурфурол
7. Растворимость в воде, % мас. при $t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$	Полная	9,5	9
8. Растворимость воды в растворителе, % мас., при $38\text{ }^{\circ}\text{C}$	Полная	33	6,5
9. Концентрация растворителя в азеотропной смеси с водой, % мас.	Не образует	9,2	35,0
10. Температура кипения азеотропной смеси с водой, $^{\circ}\text{C}$	Не образует	98,0	97,8
11. Эмульгируемость системы масло-растворитель	Умеренная	Высокая	Умеренная
12. Вязкость при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, мПа·с	1,01	4	1,09

Как следует из таблицы, очевидными преимуществами обладает N-метилпирролидон. Он не образует азеотропных смесей с водой, обладает наименьшей токсичностью, имеет относительно невысокую вязкость и умеренную диспергируемость. N-метилпирролидон обладает промежуточными характеристиками по растворяющей и избирательной способности.

Фенол по сравнению с фурфуролом и N-метилпирролидоном имеет более высокую растворяющую способность и меньшую избирательность. Фенол чётко отделяет парафино-нафтеновые углеводороды от ароматических, но менее избирателен по отношению к ароматическим углеводородам с различным числом колец и разной длиной боковых цепей.

По этой причине в процессе фенольной очистки высокоароматизированного сырья возможны значительные потери полезных ароматических углеводородов. Однако при переработке некоторых видов масляного сырья для растворения смол и полициклических углеводородов использование других растворителей не приводит к желаемому результату. По этой причине, несмотря на ряд отрицательных качеств, фенол все ещё применяется в процессах селективной очистки масляного сырья.

Фурфурол имеет относительно высокую растворяющую и избирательную способность, но слабо растворяет сульфиды, которые являются естественными антиокислителями, что особенно ценно при производстве масел специального назначения, например трансформаторных масел с особыми требованиями в отношении стабильности против окисления.

На степень очистки от нежелательных компонентов оказывает влияние количество растворителя, взятого для очистки. Чем больше берётся растворителя, тем выше качество получаемого рафината, но меньше его выход.

Температура экстракции определяется величиной КТР применяемого растворителя. Она должна быть ниже КТР, чтобы в процессе очистки всегда было две фазы.



В целях повышения эффективности работы установок селективной очистки в настоящее время рекомендуется использование так называемых технологических присадок – малых количеств поверхностно-активных веществ. Применительно к N-метилпирролидону в качестве технологических присадок рекомендуется использование различных аммониевых солей в концентрациях, не превышающих 0,005 % мас., что позволяет повысить индекс вязкости на 3–7 пунктов и увеличить выход целевого продукта на 4–5 % мас.

Контрольные вопросы

1. Какие группы растворителей используются в процессах очистки масляных фракций от нежелательных компонентов?
2. При каких условиях возможно растворение одного вещества в другом?
3. За счёт каких сил межмолекулярного взаимодействия происходит растворение углеводородов нефтяных фракций в неполярных растворителях?
4. Какие группы углеводородов наиболее растворимы в полярных растворителях и почему?
5. По каким критериям оценивают эффективность растворителя, применяемого в процессе селективной очистки?
6. Как меняются критерии эффективности растворителей в зависимости от присутствия в них различных примесей?
7. Каковы критерии подбора растворителей для процессов селективной очистки?
8. Перечислите основные недостатки и преимущества использования в качестве растворителей для процессов селективной очистки фенола, фурфуrolа, N-метилпирролидона?
9. Что такое критическая температура растворения?
10. Как с помощью кривой КТР подбирается режим осуществления процесса селективной очистки?



3. ОБЩАЯ ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Очистка исходной масляной фракции от полициклических углеводородов обычно осуществляется в экстракционной колонне (рис. 2).

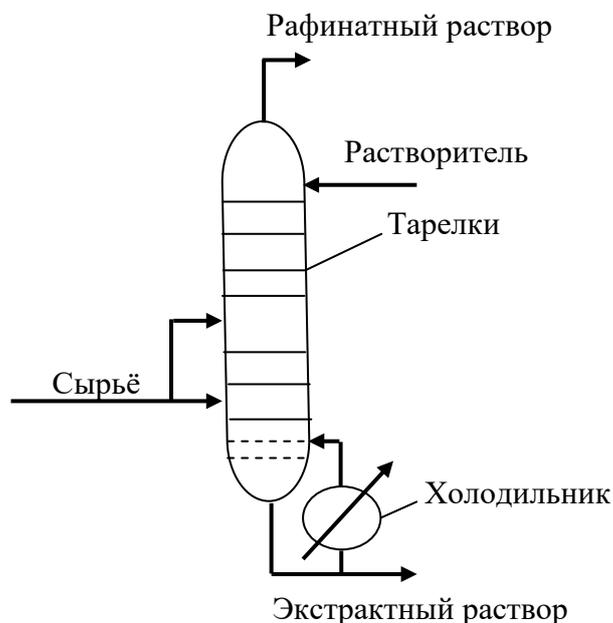


Рис. 2. Схема работы экстракционной колонны

Колонна может быть оснащена тарелками, насадками, либо вращающимися дисками, которые обеспечивают тесный контакт между жидкостями.

Если применяемый растворитель имеет плотность большую, чем плотность сырья, то он подаётся в верхнюю часть колонны, если плотность растворителя меньше плотности сырья, то растворитель подаётся в нижнюю часть колонны. Это необходимо для обеспечения естественного противотока за счёт разности плотностей. В верхней и нижней частях колонны имеются отстойные зоны, в которых происходит отстой рафинатного и экстрактивного растворов. Высота экстракционных колонн обычно составляет от 12 до 35 м, а диаметр от 2 до 5 м в зависимости от пропускной способности. В экстракционных колоннах используются тарелки каскадного, жалюзийного, ситчатого, клапанного типов или насадки (кольца Рашига размером 30×30 или 50×50 мм).

В некоторых случаях используются роторно-дисковые контакторы. Роторно-дисковый контактор состоит из ряда секций, образованных в вертикальном цилиндрическом корпусе серией кольцевых неподвижных перегородок. В центре каждого отделения находится плоский вращающийся диск, расположенный на вращающемся валу. Вал приводится во вращение электромотором с регулируемым числом оборотов. Энергия, передаваемая от вращающихся дисков к жидкости, создаёт равномерный по высоте аппарата турбулентный режим.



Осаждение частиц в роторно-дисковом контакторе зависит от скорости вращения ротора, высоты секций и соотношения скоростей потоков фаз. Примерные размеры роторно-дискового контактора: диаметр от 2,4 до 3 м, высота 13–14 м. Роторно-дисковые контакторы пригодны при использовании маловязких растворов, не образующих эмульсий с водой. На зарубежных установках применяют центробежные контакторы. Их основным недостатком является трудность очистки аппарата от твёрдых отложений.

Различают следующие методы экстракции: однократный, многократный и противоточный. При очистке однократным методом исходный продукт обрабатывают сразу всем заданным количеством растворителя, а затем отстаивают, разделяют и из обеих фаз отделяют растворитель.

При многократном методе сырьё обрабатывают отдельными порциями растворителя. В этом случае очистка более эффективна, чем при однократном методе.

При экстрагировании методом противотока очищаемый продукт движется навстречу растворителю непрерывно. При этом происходит постоянный обмен растворёнными веществами между двумя встречными потоками растворителя и сырья. На производстве очистка масел проходит исключительно по противоточной схеме. При движении очищаемого продукта противотоком по отношению к избирательным растворителям происходит его освобождение от нежелательных компонентов и постепенное увеличение КТР. Поэтому для доизвлечения нежелательных компонентов потребуется более высокая температура экстракции. С этой целью создаётся разность температур в экстракторе, которая называется температурным градиентом экстракции. Разность температур между верхом и низом экстракционной колонны обеспечивается за счёт возвращения в нижнюю часть колонны части охлаждённого экстрактивного раствора. Охлаждение экстрактивного раствора обычно осуществляется в водяных холодильниках.

В ходе экстракции растворитель наряду с нежелательными увлекает в экстракт и желательные компоненты масляной фракции. Чтобы избежать потерь этих компонентов, из экстрактивного раствора выделяют вторичный рафинат. Его качество хуже, чем у первичного рафината, поэтому его смешивают с исходным сырьём, повышая концентрацию желательных компонентов.

Очистка избирательными растворителями включает:

- 1) экстракцию фракций растворителем в аппаратах непрерывного действия;
- 2) непрерывный процесс регенерации растворителя из рафинатного и экстрактивного растворов, который происходит в три ступени:
 - нагрев рафинатного и экстрактивного растворов;
 - отгонка растворителя из растворов;
 - обезвоживание растворителя и отделение растворителя от водных растворов.



Принципиальная схема очистки масляного сырья избирательными растворителями представлена на рис. 3.

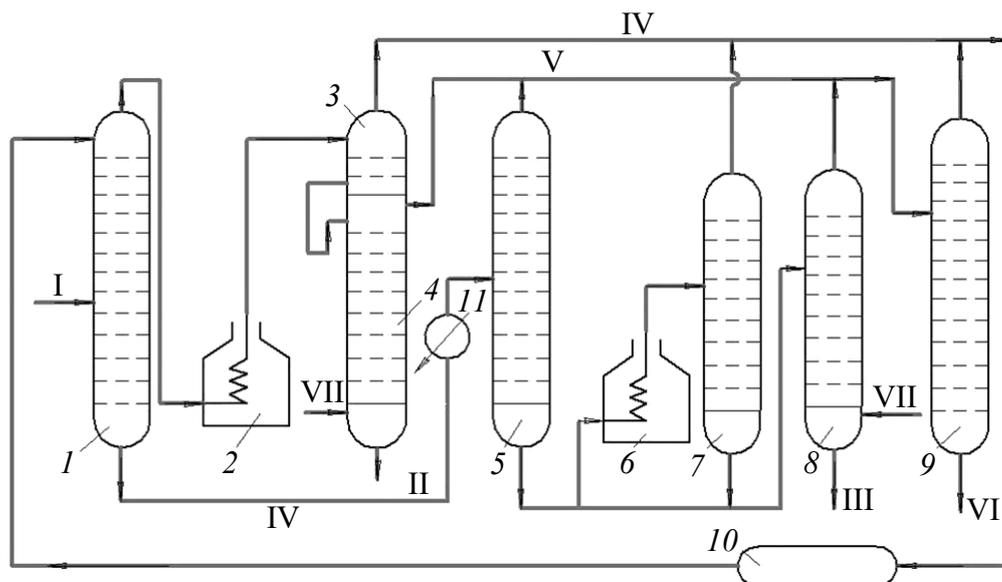


Рис. 3. Принципиальная схема очистки масляного сырья избирательными растворителями:
 1 – экстракционная колонна; 2, 6 – печи для нагрева рафинатного и экстрактного растворов;
 3, 4 – колонны отгона растворителя из рафинатного раствора;
 5, 7, 8 – колонны отгона растворителя из экстрактного раствора;
 9 – колонна для отгона растворителя от воды;
 10 – ёмкость для сбора безводного растворителя; 11 – паровой подогреватель;
 I – сырьё; II – рафинат; III – экстракт; IV – обезвоженный растворитель;
 V – смесь воды и растворителя; VI – вода; VII – водяной пар

Исходное сырьё обрабатывается растворителем в экстракционной колонне. С верха экстракционной колонны выводится рафинатный раствор, с низа – экстрактный раствор.

Регенерацию растворителей ведут путём их отгонки из рафинатного и экстрактного растворов.

Обычно температура кипения растворителя намного ниже, чем температура кипения рафината и экстракта, поэтому перегонка растворителя осуществляется при температурах, когда нефтепродукт ещё не перегоняется. Однако практически часть низкокипящих компонентов масла попадает в растворитель. При простом однократном испарении не достигается чёткое разделение масла и растворителя. Возникает необходимость ректификации. Для обеспечения более полного отделения растворителя используют отпарку водяным паром. После отпаривания в рафинате остаётся не более 0,005–0,02 % растворителя.

На первой стадии регенерации растворителей из растворов экстракта и рафината производят их нагрев. Нагрев осуществляют либо в теплообменниках с применением жидких растворителей или водяного пара в качестве теплоносителя, либо в трубчатых печах. Если растворитель состоит из нескольких компонентов, то сначала отгоняется низкокипящий компонент, а затем, после повышения температуры, высококипящий компонент растворителя.



С целью экономии тепловой энергии для подогрева рафинатного раствора используют тепло выходящего из системы горячего рафината. Экстрактный раствор предварительно подогревают горячим растворителем, а также парами растворителей, отходящими из испарительных колонн. Рафинатный и экстрактный растворы значительно отличаются друг от друга. В первом содержится 10–30 % мас. растворителя, а во втором – 85–95 % мас. По этим причинам несколько отличаются и схемы регенерации растворителей из этих растворов.

Регенерация растворителя из рафинатного раствора осуществляется либо в одну, либо в две ступени. Основная аппаратура этой части установки состоит из трубчатой печи 2 или жидкостного подогревателя, одной или двух ректификационных колонн, насоса для подачи раствора рафината в подогреватель и насоса для откачки рафината. Если рафинатный раствор содержит большое количество растворителя, то колонну разделяют на две части: испарительную и отпарную. На представленной на рис. 3 схеме сухой растворитель отделяется в испарительной секции 3, а рафинат с остальной частью растворителя перетекает в отпарную часть 4, куда вводится открытый водяной пар. Из верхней части отпарной секции 4 отходит влажный растворитель, а снизу – рафинат. Влажный растворитель направляют в осушительную колонну 9, сухой – в ёмкость сухого растворителя 10, рафинат через теплообменники и холодильники (на схеме не показано) откачивается в парк.

Экстракт отделяют от растворителя в три–четыре ступени. Сначала экстрактный раствор нагревают в теплообменнике до температуры 120–130 °С с использованием тепла потоков, отходящих со второй ступени испарения, с целью удаления влаги, присутствующей в экстрактном растворе, а затем экстрактный раствор подают в печь 6, а затем в колонну 7, где отделяют сухой растворитель. Поток сухого растворителя используют в качестве теплоносителя для нагрева продукта, поступающего в печь (на схеме не показано). Чтобы увеличить среднюю разность температур в пародистиллятных теплообменниках, в колонне 7 поддерживают более высокое избыточное давление (0,2–0,4 МПа), чем в колонне 5. Необходимое количество тепла в испарительную колонну 7 вводится циркулирующим через змеевики печи 6 экстрактным раствором. Безводный растворитель с верха колонны 7, пройдя через теплообменники и холодильники (на схеме не показано), собирается в ёмкости сухого растворителя 10, а раствор экстракта поступает в отпарную колонну 8, в которой содержание растворителя доводится до значения 0,005–0,02 % мас. С низа колонны 8 отводится экстракт, а с верха – влажный растворитель, который направляют в колонну 9 для отгона растворителя от воды. Использование тепла отходящего экстракта невыгодно, т. к. его количество, как правило, невелико.

Большинство растворителей, применяемых в процессах селективной очистки масляных фракций, обладает способностью растворять то или иное количество воды и растворяться в воде. Это приводит, с одной стороны,



к снижению растворяющей способности, а с другой стороны – к потерям растворителя с водой. По этим причинам были разработаны способы обезвоживания растворителей, в результате чего потери последних снизились до 0,02–0,3 % на сырьё.

Растворители, используемые в процессах селективной очистки, делятся на образующие азеотропные смеси с водой и не образующие такие смеси, а также на несмешивающиеся, частично смешивающиеся и полностью смешивающиеся с водой.

Если растворитель не образует с водой азеотропных смесей, а разница между температурами кипения воды и растворителя велика, то разделить такую смесь несложно путём фракционной перегонки, как показано на рис. 3 в колонне 9. При этом, если растворитель имеет более низкую температуру кипения, чем вода, то с верха колонны отводятся пары безводного растворителя, а с низа – вода.

Растворители, образующие азеотропные смеси с водой и обладающие относительно невысокой растворимостью в воде и воды в растворителях, можно регенерировать из водных растворов по схеме, представленной на рис. 4.

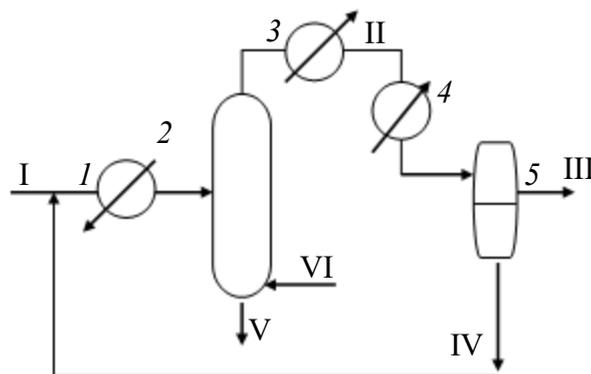


Рис. 4. Принципиальная схема обезвоживания растворителя:

1 – пароподогреватель; 2 – фракционирующая колонна; 3 – конденсатор-холодильник,
4 – холодильник; 5 – сепаратор;

I – обводнённый растворитель; II – азеотропная смесь; III – обезвоженный растворитель;
IV – вода, насыщенная растворителем; V – вода; VI – водяной пар

Обводнённый растворитель подогревается в пароподогревателе и направляется во фракционирующую колонну. Сверху колонны отбирается азеотропная смесь, а с низа – вода. В нижнюю часть колонны подают водяной пар. Пары азеотропной смеси конденсируются в конденсаторе, охлаждаются в холодильнике и направляются в сепаратор. В ёмкости сепаратора раствор разделяется на два слоя: воду, насыщенную растворителем, и безводный растворитель. Предполагается, что плотность воды выше плотности растворителя, а растворитель плохо растворяет воду. Растворитель возвращают в процесс,



а вода с примесью растворителя поступает в колонну на азеотропную перегонку. С верха колонны азеотропная смесь возвращается в сепаратор, а снизу выводится вода, которая может быть использована для получения водяного пара.

Большинство избирательных растворителей образуют с водой азеотропные смеси (крезолы, фенол, фурфурол, метилэтикетон и т. д.). В этом случае для удаления воды пользуются большой разницей концентраций растворителя в парах азеотропной смеси и в жидкой фазе охлаждённого конденсата, состоящей преимущественно из растворителя.

При регенерации таких растворителей из водных растворов следует иметь в виду, что если в растворителе содержится небольшое количество воды, то при его перегонке низкокипящим компонентом является азеотропная смесь, а высококипящим – растворитель. Если ректифицируется вода с небольшим количеством растворителя, то низкокипящим компонентом является азеотропная смесь, а высококипящим – вода.

Схема обезвоживания растворителя выбирается в зависимости от свойств растворителя.

3.1. Регенерация фурфурола из водных растворов

Регенерация фурфурола основана на совмещении азеотропной перегонки и отстоя охлажденной смеси с последующим разделением фаз.

Обводнённый растворитель поступает в холодильник. Где охлаждается до температуры не выше 38 °С, а затем отстаивается в ёмкости-декантаторе (рис. 5).

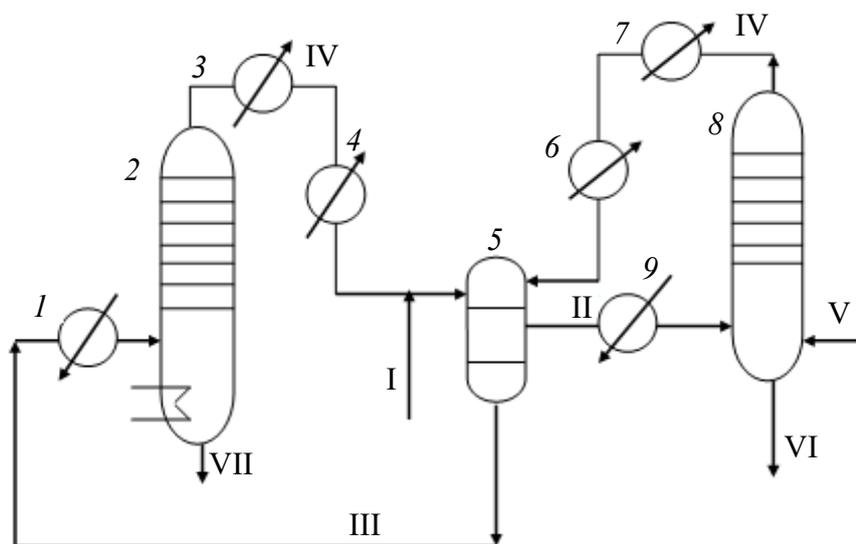


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема обезвоживания фурфурола:

- 1, 9 – пароподогреватели; 2, 8 – колонны азеотропной перегонки;
- 5 – деkantатор; 3, 7 – конденсаторы-холодильники; 4, 6 – холодильники;
- I – обводнённый растворитель; II – вода, насыщенная растворителем;
- III – растворитель, насыщенный водой; IV – азеотропная смесь;
- V – водяной пар; VI – вода; VII – фурфурол



В декантаторе образуется два слоя: нижний фурфуроловый слой, содержащий 6,5 % мас. воды и 93,5 % мас. фурфуrolа, и верхний водный слой, содержащий 9 % мас. фурфуrolа и 91 % мас. воды. Нижний слой откачивается через подогреватель в колонну азеотропной перегонки. Сверху колонны отводится азеотропная смесь, содержащая 35 % мас. фурфуrolа и 65 % мас. воды, а снизу – безводный фурфуrol. Пары азеотропной смеси конденсируются в конденсаторе-холодильнике. Охлаждаются в холодильнике 4 и поступают в декантатор. С верха декантатора отводится вода, насыщенная растворителем, и через подогреватель 9 направляется в колонну азеотропной перегонки 8. С верха колонны 8 выводится азеотропная смесь, а с низа – вода. Тепло в колонну 2 подводится глухим водяным паром, а в колонну 9 – открытым водяным паром.

3.2. Регенерация фенола из водных растворов

При регенерации фенола для извлечения его паров из их смеси с водяными парами прибегают к другому способу – абсорбции его из паров азеотропной смеси в специальном абсорбере масляным сырьём, поступающим на экстракцию. Масло нагревают до 110–115 °С во избежание конденсации паров. Содержание фенола в парах, выходящих из такого абсорбера составляет 0,01–0,005 % мас.

Регенерация N-метилпирролидона из водных растворов может быть осуществлена обычной ректификацией.

Контрольные вопросы

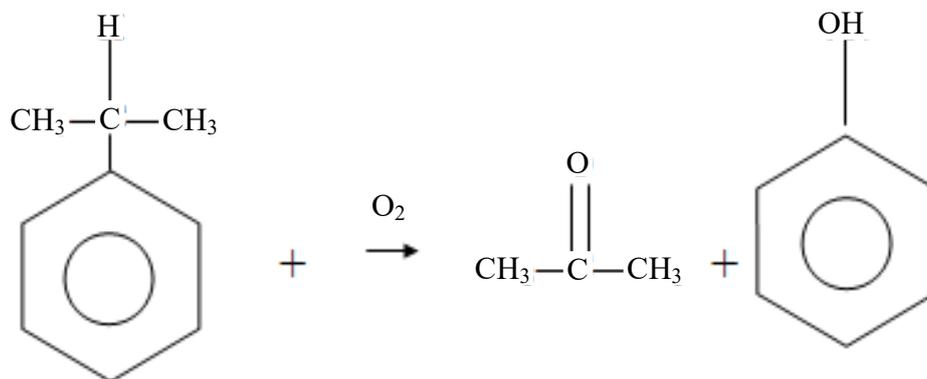
1. В каких аппаратах осуществляются процессы селективной очистки масляного сырья?
2. Какие методы проведения процесса селективной очистки масляного сырья известны в настоящее время?
3. Почему при противоточном движении сырья и растворителя происходит возрастание КТР очищаемого продукта?
4. Почему в процессах селективной очистки требуется обезвоживание растворителей?
5. Какие способы обезвоживания растворителей используются в процессах селективной очистки?



4. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ФЕНОЛОМ

Фенол получают различными химическими методами.

1. Путём окисления изопропилбензола кислородом воздуха и разложения образующейся гидроперекиси:



2. Из каменноугольных смол.

3. При щелочном гидролизе хлорбензола и др.

На воздухе фенол осмоляется, окрашиваясь сначала в розовый, а затем в красный цвет. Фенол токсичен, имеет характерный запах. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе составляет 0,005 мг/л. Возможно отравление парами и кристаллами фенола. Попадание на кожу вызывает ожог.

Температура экстракции фенолом ограничивается, с одной стороны, температурой его кристаллизации, с другой – КТР, и колеблется в пределах 45–115 °С. Экстракцию осуществляют в насадочных, тарельчатых (ситчатых, жалюзийных) колоннах, в которых устанавливается определённая разность температур между верхом и низом.

Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки фенолом

На рис. 6 представлена принципиальная технологическая схема установки селективной очистки фенолом.

Остаточное или дистиллятное сырьё насосом 1 забирается из резервуара, прокачивается через теплообменники 2 и 3, где нагревается до 110–115 °С, и подаётся в абсорбер на верхнюю тарелку. В нижнюю часть абсорбера поступают смеси воды и фенола. Абсорбер работает при небольшом избыточном давлении. Сырьё стекает вниз по тарелкам абсорбера и, встречаясь с парами, улавливает из них фенол. Пары воды сверху абсорбера после конденсации в конденсаторе-холодильнике 4 используются для производства водяного пара для установки.



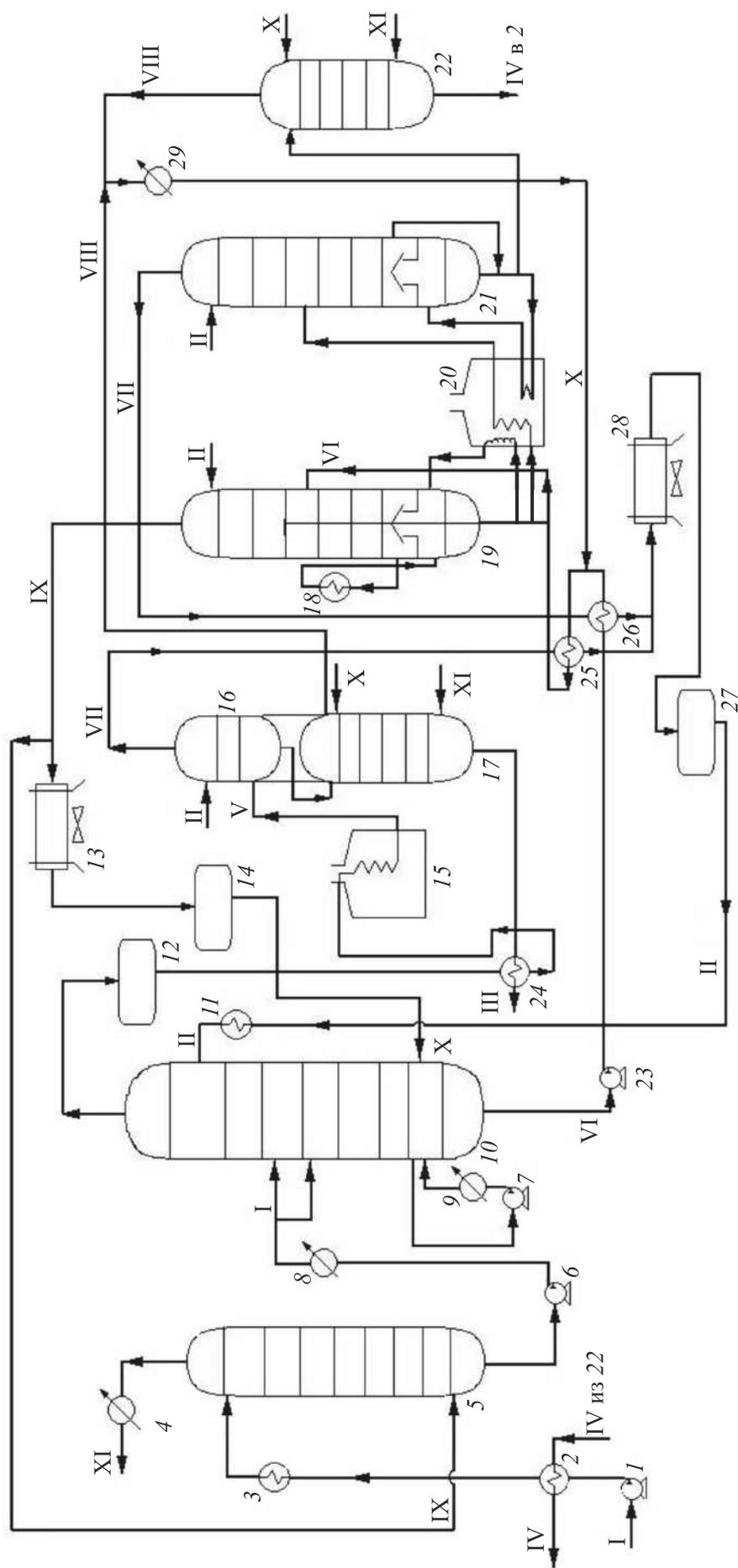


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом:

- 1, 6, 7, 23 – насосы; 2, 3, 11, 18, 24–26 – теплообменники; 4, 8, 9, 29 – холодильники; 5 – абсорбер; 10 – экстракционная колонна; 12, 14, 27 – ёмкости; 13, 28 – аппараты воздушного охлаждения; 15, 20 – печи; 16 – рафинажная испарительная колонна; 17 – рафинажная отпарная колонна; 19 – осушенный фенол; 21 – рафинажный раствор; 22 – экстракционная отпарная колонна; 29 – пары осуженного фенола; VIII – пары осуженной смеси фенола и воды; IX – пары осуженной смеси фенола и воды; X – фенольная вода; XI – водяной пар



Сырьё с абсорбированным фенолом с низа абсорбера забирается насосом 6, прокачивается через холодильник 8 и двумя потоками поступает в экстракционную колонну. На верхнюю тарелку экстракционной колонны через паровой подогреватель 11 подаётся нагретый фенол, а в нижнюю часть – фенольная вода (фенольная вода содержит до 10 % мас. фенола) для снижения растворяющей способности фенола. Это позволяет увеличить выход рафината. Фенольная вода может подаваться и в верхнюю часть экстракционной колонны для сокращения расхода фенола. В колонне поддерживается разность температур между верхом и низом 15–20 °С при очистке остаточного сырья и 10–15 °С при очистке дистиллятов. Для поддержания необходимой разности температур в колонне осуществляют циркуляцию экстрактивного раствора насосом 7 через холодильник 9. Температура экстракции в зависимости от качества сырья поддерживается в пределах от 45 до 115 °С. Кратность фенола к сырью при очистке дистиллятных фракций составляет (1,5–2) : 1, при очистке остаточного сырья – (2,5–3,5) : 1. При получении высокоиндексных масел кратность фенола по отношению к сырью должна быть выше. При переработке дистиллятного сырья она составляет (2,5–3,5) : 1, при переработке остаточного сырья – (3,5–4,5) : 1.

Уровень раздела экстрактивной и рафинатной фаз поддерживается постоянным независимо от качества перерабатываемого сырья. Регенерация растворителя из рафинатного раствора осуществляется, как правило, в 2 ступени, экстрактивного – в три.

Раствор рафината, содержащий до 20 % фенола, с верха экстракционной колонны через ёмкость 12 прокачивается через теплообменник 24, где нагревается за счёт охлаждения рафината, и трубчатую печь 15, из которой с температурой 260–280 °С поступает в колонну 16, работающую под давлением 0,13–0,16 МПа. В колонне 16 из раствора рафината испаряется основная масса фенола. Пары фенола с верха колонны 16 проходят через теплообменник 25, конденсатор-холодильник 28 и собираются в ёмкости сухого фенола 27. Из колонны 16 рафинат с небольшим количеством фенола (2–3 %) перетекает в колонну 17, где путём перегонки с водяным паром из него удаляются остатки фенола. С низа колонны 17 рафинат, содержащий не более 0,005 % фенола, после охлаждения в теплообменнике 24 подаётся в товарный парк. Пары фенола и воды с верха колонны 17 поступают в холодильник 29, а затем конденсат вместе с экстрактивным раствором направляют в сушильную колонну 19.

Раствор экстракта с низа колонны 10 забирается насосом 23, перекачивается через теплообменники 26, 25 и с температурой 120–130 °С поступает в колонну 19. Через верх этой колонны из экстракта отделяется вода в виде азеотропной смеси с фенолом. Колонна 19 орошается сухим фенолом. Смесь фенола и воды с верха колонны 19 направляется частично в абсорбер 5, частично после охлаждения и конденсации в конденсаторе-холодильнике 13 – в приёмник 14. Раствор экстракта собирается на полуглухой тарелке в колонне 19 и отсюда самотёком перетекает в теплообменник 18, после чего в виде горячей



струи подаётся под полуглухую тарелку колонны 19. Обезвоженный экстрактивный раствор с низа колонны 19 двумя потоками прокачивается через змеевики печи 20, где нагревается до температуры 250–280 °С. Один поток поступает в колонну 21, а второй поток вводится в колонну 19 под полуглухую тарелку для поддержания температуры низа этой колонны. Колонна 21 работает под давлением 0,2–0,3 МПа. В этой колонне из экстрактивного раствора выделяется практически весь фенол. Его пары конденсируются в теплообменнике 26, холодильнике 28, откуда поступают в приёмник обезвоженного фенола 27. Обезвоженный фенол из приёмника 27 используется в качестве орошения в колонне 10.

Остаток с низа колонны 21 подаётся в отпарную колонну 22. Для отгона остатков фенола в низ колонны 22 вводится острый пар. С низа колонны 22 экстракт откачивается в товарный парк. Пары фенола и воды с верха колонны 22 поступают в конденсатор-холодильник 29, а затем в сушильную колонну 19. Для регенерации фенола из смеси его паров с водяным паром прибегают к поглощению фенола из паров азеотропной смеси в абсорбере. Поглотителем фенола является масляное сырьё. Во избежание конденсации водяного пара в абсорбере поддерживается температура 110–115 °С. Водяной пар, выходящий с верха абсорбера, должен содержать не более 0,01–0,005 % фенола. Для успешной работы установки фенольной очистки требуется строгое соблюдение баланса между расходом пара, подаваемого в отпарные колонны установки, и расходом пара, отводимого из абсорбера 5. Несоблюдение этого условия может привести к переполнению системы фенольной водой.

Пример материального баланса установки фенольной очистки остаточного сырья приведён в табл. 2.

Таблица 2

Пример материального баланса установки фенольной очистки остаточного сырья

Компоненты	% мас. от сырья	Состав растворов, % мас.
Взято:		
– исходный дистиллят	100,0	–
– фенол	200,0	–
– фенольная вода	7,0	–
Всего	307,0	–
Получено:		
– рафинатный раствор, в том числе:		
– рафинат	75,0	80,0
– фенол	18,7	20,0
Всего	93,7	100,0
Экстрактный раствор:		
– экстракт	25,0	11,7
– фенол	181,0	85,3
– вода	6,4	3,0
Всего	213,3	100,0
Итого	307,0	200,0



Экстракты фенольной очистки используются при производстве масел-пластификаторов для шинных резин, резино-технических и пластмассовых изделий, остаточные экстракты с большим содержанием смол используются как компоненты битумов, а также в производстве беззольного кокса. Сульфированием и нитрованием экстрактов фенольной очистки получают присадки, улучшающие моющие и защитные свойства масел.

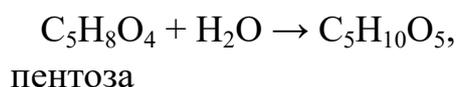
Контрольные вопросы

1. Почему на установках фенольной очистки не используют роторно-дисковые контакторы?
2. Для чего на установках фенольной очистки используется вода?
3. Каким образом на установках фенольной очистки извлекают фенол из водного раствора?
4. Где используются экстракты, получаемые на установках селективной очистки?



5. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ФУРФУРОЛОМ

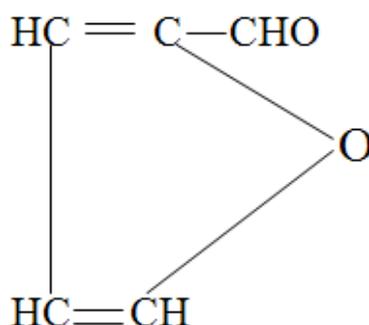
Фурфурол представляет собой гетероциклический альдегид группы фурана. Его получают из различных растительных материалов: кукурузных кочерыжек, отрубей, хлопковой и подсолнечной шелухи, соломки, путём гидролиза, а именно:



при кипячении гидролизованной пентозы с разбавленной кислотой получают фурфурол:



Фурфурол – бесцветная жидкость с приятным запахом ржаного хлеба. Его структурная формула:



На воздухе фурфурол изменяет цвет, осмоляется, легко полимеризуется; под действием щелочей превращается в растворимую в спирте смолу. Стабилизируют фурфурол добавлением антиокислителей, в частности – фенольных.

Фурфурол токсичен. При местном поражении оказывает раздражающее действие. Симптомы отравления фурфуролом: нетвёрдая походка, нарушение координации действий. Если обработать бумагу в смеси из равных частей аммиака и уксусной кислоты, а затем подержать в парах фурфурола, бумага краснеет.

Фурфурол применяют для удаления полициклических и некоторых сернистых соединений из реактивных и дизельных топлив, дистиллятных и остаточных масел. В значительно меньшей степени извлекаются нафтеновые и ароматические углеводороды с малым числом колец и длинными алкильными цепями. При повышении температуры очистки масляной фракции фурфуролом происходит увеличение избирательности по отношению к полициклическим нафтено-ароматическим и ароматическим углеводородам.



Кратность фурфурола по отношению к масляному сырью зависит от вязкости последнего и содержания нежелательных компонентов. Для дистиллятного сырья она составляет 150–350 % об., при производстве остаточных масел – 250–500 % об.

Присутствие в фурфуроле воды свыше 1 % ухудшает его избирательные свойства при очистке масел.

Присутствие примесей в фурфуроле, в частности – низкомолекулярных кислот, вызывает коррозию аппаратуры. По этой причине содержание органических кислот в фурфуроле не должно превышать 0,3 % мас. в пересчёте на уксусную кислоту.

Принципиальная технологическая схема селективной очистки масляного сырья фурфуролом

На рис. 7 представлена принципиальная технологическая схема селективной очистки масляного сырья фурфуролом.

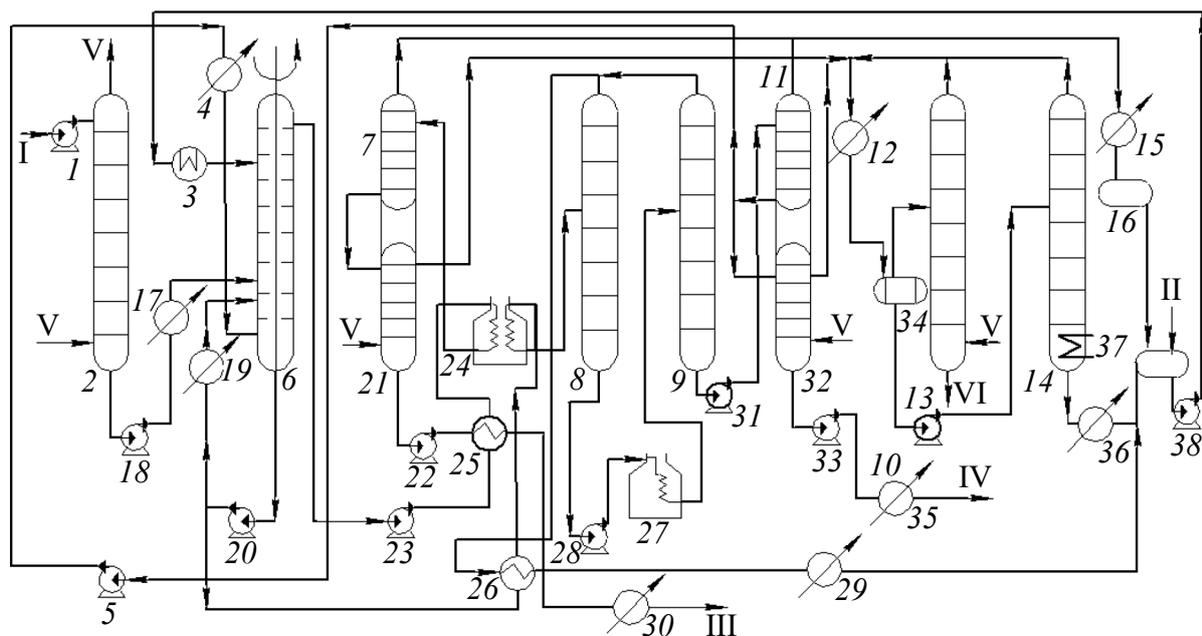


Рис. 7. Принципиальная схема очистки масляного сырья фурфуролом:
 1, 5, 10, 16, 18, 20, 22, 23, 28, 31, 33, 38 – насосы;
 2, 7–9, 11, 13, 14, 21, 32 – колонны; 6 – контактор; 3 – пароподогреватель;
 4, 12, 15, 17, 19, 29, 30, 35, 36 – холодильники; 16, 34, 37 – ёмкости;
 24, 27 – печи; 25, 26 – теплообменники; I – сырьё; II – фурфурол;
 III – рафинат; IV – экстракт; V – водяной пар; VI – вода

Сырьё насосом 1 с температурой 130–140 °С поступает в деаэратор 2 (рис. 7). Сверху деаэратора 2 смесь воздуха и паров воды направляется к вакуумсоздающей аппаратуре (на схеме не показано), поскольку деаэратор работает под вакуумом до 10 кПа. Сырьё в деаэраторе освобождается от растворённого в нём воздуха за счёт ввода водяного пара. Снизу деаэратора очищаемое сырьё



насосом 18 подаётся в холодильник 17, откуда поступает в нижнюю часть роторно-дискового контактора. Сверху контактора подаётся подогретый в теплообменнике 3 фурфурол. Температура сырья 60–90 °С, температура вводимого фурфурола 140 °С. В нижней части контактора из экстрактивного раствора максимально выделяют желательные компоненты. При получении трансформаторного масла из фракций, выкипающих в пределах от 300 до 400 °С, возможен унос значительного количества желательных компонентов с экстрактивным раствором. Во избежание этого часть экстракта, содержащего до 2 % мас. фурфурола, возвращают в контактор из колонны 11. Количество циркулирующего экстракта составляет до 50 % мас. на исходное сырьё. Это позволяет на 5–7 % мас. увеличить выход рафината. Для снижения температуры в нижней части контактора и создания температурного градиента между верхом и низом часть экстрактивного раствора насосом 20 подают в водяной холодильник 19, а после охлаждения возвращают в контактор. Балансовое количество экстрактивного раствора насосом 20 направляют в систему регенерации фурфурола из экстрактивного раствора. Использование роторно-дисковых контакторов в качестве экстракционных аппаратов на установках селективной очистки фурфуролом возможно в связи с невысокой вязкостью перерабатываемого сырья и используемого растворителя, а также из-за умеренной эмульгируемости последнего.

Регенерация фурфурола из экстрактивного раствора осуществляется в 4 ступени. Сначала экстрактивный раствор подогревается в теплообменнике 26 и печи 24 до температуры 200–220 °С, подаётся в испарительную колонну 8. С низа колонны 8 экстрактивный раствор направляют в печь 27 для нагрева до температуры 230 °С. Затем его направляют в колонну 9. С низа колонны 9 экстрактивный раствор насосом 31 подают в колонну 11. С низа колонны 11 часть экстрактивного раствора возвращают в экстрактор 6. Балансовое количество экстрактивного раствора перетекает в отпарную колонну 32. С низа колонны 32 экстракт выводят в резервуарный парк.

В низ отпарной колонны 32 вводится водяной пар. Сверху колонны 32 смесь паров фурфурола и воды направляется в отделение обезвоживания растворителя,

Рафинатный раствор, содержащий от 10 до 25 % мас. фурфурола, сверху контактора 6 насосом 23 через теплообменник 25, где подогревается горячим рафинатом, выходящим из колонны 21, подаётся в печь 24 и далее поступает в испарительную колонну 7 для отделения растворителя. Для доведения содержания растворителя до 0,002–0,005 % мас. рафинатный раствор из колонны 7 дополнительно отпаривается в колонне 21. В низ этой колонны вводится водяной пар. Колонна работает под вакуумом. Отпаренный рафинат с низа колонны 21 насосом 22 через теплообменник 25 и холодильник 30 откачивается в резервуарный парк.



С верха отпарных колонн 21 и 32 обводнённый растворитель через холодильник 12 направляют в ёмкость 34, где происходит отстаивание с образованием двух растворов. Нижний слой ёмкости 34, содержащий насыщенный водой растворитель (6,5 % мас. воды), насосом 10 направляют в колонну азеотропной перегонки 14, обогреваемую глухим водяным паром, а верхний – в колонну азеотропной перегонки 13, обогреваемую открытым водяным паром. С низа колонны 13 выводится вода со следами фурфурола, с низа колонны 14 – фурфурол, а с верха этих колонн отводится азеотропная смесь фурфурола и воды. Азеотропная смесь после охлаждения в холодильнике 12 возвращается в ёмкость 34. Вода из колонны 13 используется для создания водяного пара для нужд установки. Фурфурол с низа колонны 14 после охлаждения в холодильнике 36 поступает в ёмкость 37. В эту же ёмкость после охлаждения в теплообменнике 26 и холодильнике 29 поступает фурфурол из колонн 8, 9, а также фурфурол из ёмкости 16 и свежий фурфурол. Из ёмкости 37 фурфурол насосом 38 подают на верх роторно-дискового контактора для осуществления процесса экстракции. Колонны 7, 9, 11, 14 орошаются безводным фурфуролом, а в колонны 21, 32, 13 на орошение подают обводнённый фурфурол (на схеме не показано). Для нейтрализации кислот в свежем и циркулирующем фурфуроле на установке предусмотрен блок защелачивания растворителя с использованием Na_2CO_3 .

Практика показывает, что выход рафината на установках селективной очистки масляных фракций фурфуролом составляет от 65 до 75 % мас. В результате очистки индекс вязкости рафината увеличивается на 25–50 пунктов по сравнению с исходным сырьём.

Примерный материальный баланс экстракционной колонны установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом приведён в табл. 3.

Таблица 3

Пример материального баланса экстракционной колонны установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом

Компоненты	% мас. от сырья	Состав растворов, % мас.
Взято:		
– сырьё – дистиллят малосмолистой нефти	100	–
– фурфурол	200	–
– рециркулирующий экстракт, в т.ч.:	30	100
– фурфурол	1	4
– экстракт	29	96
Всего	330	100
Получено:		
– рафинатный раствор, в том числе:	230	100
– рафинат	75	75
– фурфурол	25	25
Всего	100	100



Компоненты	% мас. от сырья	Состав растворов, % мас.
Экстрактный раствор, в том числе:		
– экстракт	54	18
– фурфурол	176	82
Всего	330	100

Контрольные вопросы

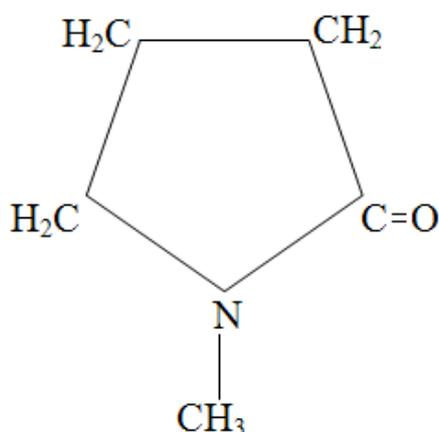
1. Почему на установке селективной очистки масляного сырья с использованием фурфурола необходима предварительная деаэрация сырья?
2. Какие свойства фурфурола позволяют использовать в качестве экстракционного аппарата роторно – дисковый контактор?
3. Как отличаются между собой верхний и нижний растворы, образующиеся в ёмкости 34 (рис. 7)?
4. Чем отличается работа колонн азеотропной перегонки 13 и 14 (рис. 7)?



6. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОМ

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды как в России, так и за рубежом отмечается тенденция к замене высокотоксичных фенола и фурфурола менее токсичным и достаточно эффективным N-метилпирролидоном. На отечественных заводах имеется опыт реконструкции установок очистки масел фенолом и фурфуролом на N-метилпирролидон. При этом предусмотрена возможность работы как на феноле, так и на N-метилпирролидоне. В настоящее время на заводах Российской Федерации фурфурол практически полностью заменен на N-метилпирролидон.

Химическая формула N-метилпирролидона:



Использование N-метилпирролидона показало его более высокую селективность по сравнению с фенолом по отношению к нежелательным компонентам масляных фракций, что при достаточно высокой растворяющей способности позволяет проводить экстракцию без подачи антирастворителя (воды).

Меньшая вязкость N-метилпирролидона, а также большая скорость разделения фаз в процессе экстракции позволяют увеличить пропускную способность экстракционных колонн, а более высокая температура кипения способствует лучшему использованию тепла в теплообменниках для предварительного нагрева рафинатного и экстрактного растворов перед печью. Важным преимуществом этого растворителя является то, что N-метилпирролидон не образует с водой азеотропные смеси, что облегчает его регенерацию из рафинатного и экстрактного растворов.

Скрытая теплота испарения N-метилпирролидона выше, чем у фенола, однако при отгонке растворителя из рафинатного и экстрактного растворов расход тепла меньше, чем при отгонке такого же количества фенола. Это объясняется сильной сольватацией молекул фенола за счёт образования водородных связей, что требует дополнительного подвода тепла для их разрыва.



N-метилпирролидон по сравнению с фенолом обеспечивает больший отбор рафинатов при одновременном снижении кратности разбавления на 15 % мас. Это позволяет увеличивать производительность установок на 15 %.

К недостаткам использования N-метилпирролидона можно отнести высокую стоимость и умеренную термическую стабильность: при температурах выше 300 °С происходит разложение N-метилпирролидона с образованием смолистых продуктов.

При контакте с воздухом в N-метилпирролидоне происходит растворение кислорода с образованием гидропероксидов. При повышенных температурах (более 150 °С) последние разлагаются с образованием сукцинимидных соединений со слабой щелочной реакцией. Реакцию разложения стимулирует присутствие воды. С целью предотвращения коррозии аппаратуры из-за продуктов разложения N-метилпирролидона в процессе селективной очистки предусматривают деаэрацию и обезвоживание его растворов.

Принципиальная технологическая схема установки очистки масляного сырья с применением N-метилпирролидона

На рис. 8 представлена принципиальная технологическая схема установки очистки масляного сырья с применением N-метилпирролидона.

Сырьё направляется в деаэратор, куда подаётся смесь водяного пара и растворителя.

Температура в деаэраторе поддерживается на уровне 110–115 °С во избежание конденсации воды. В деаэраторе происходит удаление растворённого воздуха, присутствующего в исходном сырье, а также абсорбция растворителя сырьевым потоком из его смеси с водой, подаваемой в нижнюю часть деаэратора. Пары воды с верха деаэратора охлаждаются в холодильнике 13. Сырьё, насыщенное N-метилпирролидоном, с низа деаэратора направляют в нижнюю часть экстрактора. Наверх экстрактора подаётся регенерированный N-метилпирролидон. Рафинатный раствор, выходящий с верха экстрактора, через регенеративный теплообменник 21 подаётся в печь 12. Нагрев рафинатного раствора в теплообменнике 21 осуществляется за счёт тепла рафината, выходящего из отпарной колонны 4. Нагретый рафинатный раствор поступает в ректификационную колонну 3, где происходит испарение основного количества растворителя. С низа колонны 3 рафинатный раствор перетекает в колонну 4, где происходит удаление остатков растворителя за счёт ввода водяного пара. С верха колонны 4 смесь водяных паров и паров растворителя через холодильник 19 направляется в сборник влажного растворителя 22, а рафинат с низа колонны 4 после охлаждения в теплообменнике 21 и холодильнике 18 поступает в парк.



Экстрактный раствор с низа экстракционной колонны 2 подогревается в регенеративных теплообменники 14, 15 и поступает в испарительную колонну 5, где в мягких условиях удаляется основное количество воды из экстракционного раствора. Продукт с низа колонны 5 после нагрева в теплообменнике 16 поступает в колонну 6. Осушенный экстракционный раствор с низа колонны 6 подаётся в печь 11 и направляется в колонну 7, где отгоняется основное количество растворителя. Колонны 5, 6, 7 работают под постепенно повышающимся избыточным давлением по ходу продукта. Далее экстракционный раствор поступает в колонну 8, где под вакуумом отгоняются остатки безводного НМП, а затем для окончательного удаления растворителя экстракционный раствор с низа колонны 8 направляют в отпарную колонну 9. Экстракт с низа колонны 9 после охлаждения в холодильнике 17 откачивается в парк.

Пары влажного N-метилпирролидона из отпарных колонн 4, 9 после охлаждения и конденсации в холодильнике 19 поступают в ёмкость 22, откуда откачиваются в колонну осушки N-метилпирролидона 10. Пары воды с примесями лёгкого масла, выходящие с верха колонны 10, конденсируются в холодильнике 20, собираются в ёмкости 23 и возвращаются в колонну 10 для орошения. Избыток лёгкого масла выводится с установки. С низа колонны 10 выводится сухой N-метилпирролидон, который после охлаждения возвращается в экстрактор.

Использование N-метилпирролидона позволяет при меньшей кратности растворителя к сырью получить более высокий выход рафината лучшего качества, чем при использовании фенола.

Во избежание разрушения аппаратуры вследствие коррозии при использовании N-метилпирролидона следует использовать для её изготовления аустенитные хромоникелевые стали, ферритные хромистые стали и технический алюминий. Удовлетворительной коррозионной стойкостью по отношению к N-метилпирролидону обладают медь, латунь, напротив, – серый чугун, резины очень нестойки при соприкосновении с продуктами разложения N-метилпирролидона. При всех температурах процесса с применением N-метилпирролидона легированная сталь коррозионно устойчива.

Контрольные вопросы

1. Какие экстракционные аппараты могут использоваться на установках селективной очистки N-метилпирролидоном?
2. Каковы преимущества использования N-метилпирролидона в процессах селективной очистки?
3. Каковы недостатки N-метилпирролидона?



7. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ОСТАТКОВ ОТ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Остатки от перегонки нефти (гудроны и полугудроны) содержат ценные высокомолекулярные углеводороды, а также зачастую большое количество асфальто-смолистых веществ.

Селективная очистка остаточного масляного сырья от присутствующих в нём асфальто-смолистых веществ недостаточно эффективна, т. к. не все составные части смол хорошо растворяются в избирательных растворителях, применяемых в этом процессе. По этой причине необходимы другие способы их удаления. Предложено несколько путей освобождения остаточного масляного сырья от смолистых веществ.

1. Деасфальтизация остатков от перегонки нефти (гудронов, полугудронов) при помощи перегонки масляных фракций в вакууме. При этом асфальто-смолистые вещества остаются в остатке от перегонки. Однако отгонка высокомолекулярных веществ не всегда возможна из-за необходимости создания чрезвычайно глубокого вакуума.

2. Деасфальтизация остатков от перегонки нефти при помощи серной кислоты. Этот метод нашёл применение в сочетании с контактной очисткой отбеливающими землями. Недостаток – в этом процессе образуется огромное количество трудноутилизируемого кислого гудрона, требуются большие затраты серной кислоты, что создаёт большую экологическую нагрузку на окружающую среду и делает процесс малоэффективным.

3. Деасфальтизация гудронов и полугудронов при помощи сжиженных низкомолекулярных алканов. Этот метод широко используют при очистке остаточных масел.

На практике в процессах деасфальтизации остатков применяют сжиженный пропан и пропан-бутановую смесь.

Процессы деасфальтизации масляного сырья основаны на двух явлениях: различной растворимости разных групп углеводородов в неполярном растворителе в условиях близких к критическим условиям растворителя, а также коагуляции и осаждении коллоидных частиц асфальтенов. Превалирующее влияние того или иного процесса зависит от температуры.

Пропан и н-бутан – неполярные растворители. При температурах далёких от критических они растворяют масляное сырьё за счёт сил дисперсионного взаимодействия молекул. Однако свойства низкомолекулярных сжиженных н-алканов существенно изменяются при приближении условий к критическим.



Рассмотрим в качестве примера поведение сжиженного пропана в условиях процесса деасфальтизации остаточного сырья.

Вблизи критической температуры пропана (критическая температура вещества – это максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы могут сосуществовать в равновесии) образуется два раствора: насыщенный раствор углеводородов в сжиженном пропане и насыщенный раствор пропана в углеводородах. За счёт разделения этих растворов и осуществляется очистка исходного сырья. В пропане, прежде всего, растворяются желательные компоненты, а в смеси нежелательных компонентов остаётся небольшое количество растворителя. При небольшом повышении температуры в области температур близких к критической резко снижается плотность пропана и возрастает его мольный объём. В этих условиях мольный объём молекул смол и асфальтенов остаётся практически неизменным. При увеличении мольного объёма увеличивается радиус молекулы пропана (известно, что величина силы взаимодействия молекул между собой обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул, взятому в шестой степени). Это приводит к ослаблению связей между молекулами пропана и растворённых в нём углеводородов и смол. При этом из раствора в первую очередь выделяются те компоненты, молекулы которых сильно взаимодействуют между собой и слабее связаны с молекулами растворителя. При повышении температуры пропана вблизи критической сначала во вторую фазу выделяются высокомолекулярные асфальтены и смолистые вещества. С повышением температуры происходит выделение во вторую фазу углеводородов с меньшей молекулярной массой. Такой характер изменения растворяющей способности пропана с изменением температуры наблюдается при давлениях, соответствующих давлению насыщенных паров пропана при заданных температурах. Механизм деасфальтизации определяется двумя процессами: растворением желательных компонентов в сжиженных низкомолекулярных алканах и коагуляцией асфальтенов с последующим их осаждением. Превалирование того или иного процесса определяется качеством исходного сырья и температурой. Как видно в примере, приведённом на рис. 9, при температурах от -60 до 20 °С растворимость масляной фракции повышается за счёт плавления твердых углеводородов, которые в этих условиях образуют твёрдую фазу, и при 20 °С наступает полное растворение сырья в растворителе. Такое состояние поддерживается в области температур от 20 до 40 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит приближение к критической температуре пропана. Размер молекул пропана за счёт увеличения мольного объёма возрастает. В этих условиях молекулы углеводородного сырья в размерах практически не меняются, т. к. температура смеси далека от критических температур, входящих в сырьё веществ. Силы взаимодействия между молекулами сырья остаются практически неизменными, а силы взаимодействия между ними и молекулами пропана существенно ослабевают. Из рас-



твора пропана начинают выделяться вещества с наибольшими размерами молекул, т. е. смолы и асфальтены. Если при двух температурах вблизи критической температуры пропана будут созданы условия, при которых плотность пропана будет одинаковой, то выход и свойства растворённых в пропане продуктов будут одинаковыми. При повышении температуры выход второй фазы возрастает. При достижении критической температуры пропана 96,8 °С наблюдается полное выделение из раствора всех компонентов сырья.

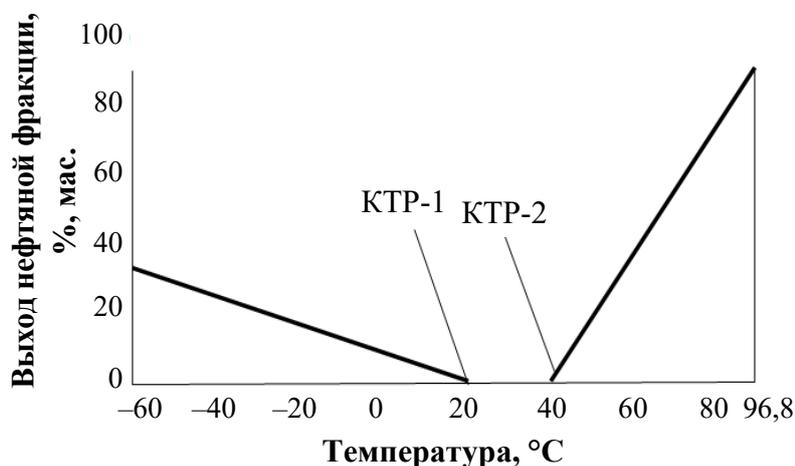


Рис. 9. Зависимость выхода нефтяной фракции от температуры при деасфальтизации в растворе пропана:
 КТП-1 – критическая температура растворения нефтяной фракции в растворителе при соотношении сырьё : растворитель – 1 : 2;
 КТП-2 – начало выделения компонентов нефтяной фракции

Оптимальная кратность пропана к сырью выбирается в зависимости от свойств последнего и качества получаемого продукта. Малосмолистое сырьё с большим содержанием парафино-масляных компонентов требует более высокой кратности пропана, чем сырьё с преобладанием асфальто-смолистых соединений. Обычно при использовании малосмолистого сырья соотношение пропан : сырьё поддерживается на уровне (6–8) : 1, а при использовании смолистой нефти это соотношение составляет (3–4) : 1 по объёму. Увеличение кратности разбавления гудрона пропаном способствует повышению выхода деасфальтизата при одновременном ухудшении его качества. Оптимальное количество применяемого пропана помимо свойств исходного сырья зависит от температуры процесса.

Температура является очень важным условием процесса деасфальтизации. Выделение асфальто-смолистых веществ из раствора сырья в сжиженном пропане возможно при температурах от 40 до 90 °С при данной кратности пропана. При этом при 40 °С не произойдёт полного их выделения, а при 90 °С во вторую фазу наряду с асфальтенами будут выделяться ценные углеводороды нефти. Обычно на практике деасфальтизацию проводят в интервале температур 50–85 °С.



На современных установках деасфальтизации концентратов нефти процесс ведут в противотоке, в колонне высотой 18–22 м и диаметром 2,4–3,6 м, оснащённой решётчатыми тарелками типа жалюзи либо перфорированными тарелками с керамической насадкой. Схема подобной колонны представлена на рис. 10.

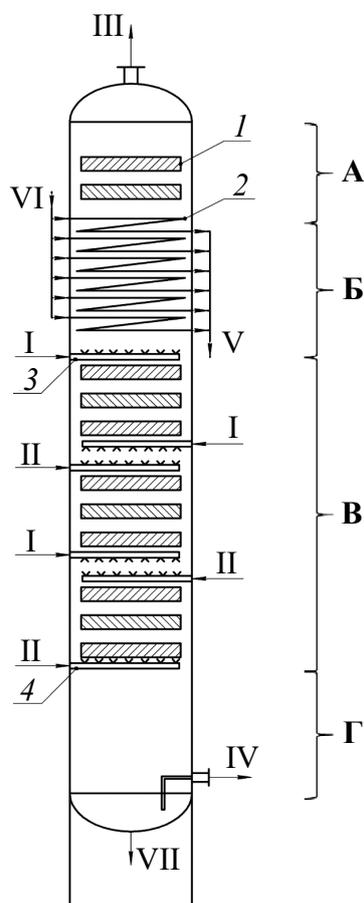


Рис. 10. Схема колонны деасфальтизации сырья пропаном:
 1 – жалюзийные тарелки; 2 – подогреватель; 3 – распределитель сырья;
 4 – распределитель пропана; I – ввод сырья; II – ввод пропана;
 III – вывод верхнего раствора деасфальтизата; IV – вывод нижнего раствора асфальта;
 V – вывод конденсата; VI – ввод водяного пара; VII – дренаж;
 А – верхняя зона отстаивания; Б – зона подогрева;
 В – зона контактирования и распределения сырья и пропана;
 Г – нижняя зона отстаивания

Реже применяют роторно-дисковые контакторы. Применение роторно-дисковых контакторов в процессах деасфальтизации себя не оправдало из-за частых поломок дисков и других вращающихся деталей в связи с довольно высокой вязкостью сырья, поступающего в эти аппараты.

В насадочных колоннах из-за большого гидравлического сопротивления насадки пропускная способность ниже, чем в тарельчатых аппаратах. Они также не нашли широкого распространения. Для равномерного распределения



сырья и пропана по сечению колонны используются трубчатые распределители с большим числом отверстий. Колонна оснащена внутренними подогревателями, выполненными в виде нескольких параллельных змеевиков либо в виде пучков труб, закреплённых в трубных решётках. В ней имеются две отстойные зоны: верхняя служит для дополнительного освобождения от смолистых веществ, захваченных потоком деасфальтизата, и нижняя, в которой из асфальтового раствора дополнительно извлекаются желательные углеводороды.

Для извлечения максимального количества желательных компонентов внизу колонны поддерживается температура 50–65 °С, а в верхней части колонны около 70–75 °С. Такой перепад температуры в колонне создаётся внутренним или внешним нагревом потока раствора масла в пропане в верхней части колонны, нагревом пропана и сырья во внешних подогревателях. Температура в верхней части колонны определяет качество деасфальтизата, а в нижней – выход. Если чрезмерно повысить температуру в верхней части колонны с целью улучшения качества и снизить в нижней с целью увеличения выхода деасфальтизата, то колонна может захлебнуться из-за избытка внутреннего орошения. Процесс деасфальтизации очень чувствителен к изменению температуры. С повышением температуры вверху колонны выход деасфальтизата снижается при улучшении его качества.

Нежелательные компоненты, выделяющиеся из пропанового раствора при повышении температуры, опускаются в нижнюю часть колонны и дополнительно обрабатываются встречным потоком пропана. С низа колонны выводится асфальтовый раствор, содержащий 30–50 % мас. пропана, сверху – раствор деасфальтированного масла, содержащий около 85–95 % мас. пропана.

Деасфальтизация масляного сырья осуществляется под давлением в колонне в пределах 3,5–4,5 МПа в зависимости от температуры пропана с целью поддержания растворителя в сжиженном состоянии. Большое значение в этом процессе имеет чистота растворителя.

Растворитель не должен содержать сернистые соединения, т. к. даже в небольших количествах они вызывают коррозию аппаратуры и трубопроводов. Присутствие в растворителе метана и этана не должно превышать 3 % мас., т. к. эти углеводороды требуют существенного повышения давления в процессе деасфальтизации для поддержания растворителя в сжиженном состоянии, способствуют снижению коэффициента теплопередачи. Присутствие бутана и более тяжёлых углеводородов в растворителе повышает растворяющую способность, способствует увеличению выхода деасфальтизата и ухудшению качества. Общее содержание примесей n-алкановых углеводородов в пропане не должно превышать 7 % мас. Однако применение парного растворителя пропан-бутан позволяет варьировать его растворяющую способность, что имеет значение при изменении свойств и состава используемого сырья в процессе переработки.



Эффективность деасфальтизации зависит от качества сырья. Сырьё широкого фракционного состава деасфальтируется хуже, чем сырьё, освобождённое от низкомолекулярных углеводородов, т. к. последние сами являются растворителями асфальто-смолистых соединений.

Эффективность процесса деасфальтизации оценивают по таким показателям, как коксуемость и выход деасфальтизата. По коксуемости можно приблизительно оценить выход получаемого деасфальтизата. Для этой цели Б. И. Бондаренко предложил следующее эмпирическое уравнение:

$$Y = 94 - 4X + 0,1(X - 10)^2,$$

где Y – выход деасфальтизата с коксуемостью 1,1–1,2 % мас.; X – коксуемость исходного сырья (4–18 % мас.).

Увеличить выход деасфальтизата на современных установках можно двумя путями: добавлением к пропану полярных компонентов, например ацетона, а также добавкой к сырью небольшого количества смол. Оба эти приёма позволяют разрушить внешние оболочки мицелл асфальтового раствора и облегчить переход желательных компонентов в раствор деасфальтизата. Чёткость разделения деасфальтизатного и асфальтового растворов существенно повышается при порционной подаче пропана. Использование этого приёма увеличивает производительность установки.

Принципиальная технологическая схема установки деасфальтизации остаточного сырья пропаном

Процессы деасфальтизации в современных условиях можно осуществлять в одну или две ступени. Применение двухступенчатой деасфальтизации позволяет увеличить выход целевой продукции и расширить ассортимент получаемых масел за счёт наличия двух деасфальтизатов разной вязкости. Схема установки двухступенчатой деасфальтизации приведена на рис. 11.

Остаточное сырьё (полугудрон или гудрон) насосом 1 подают через паровой подогреватель 2 в середину колонны 3. Сжиженный пропан, забираемый из ёмкости 9, насосом 10 подают в нижнюю часть колонны 3. На некоторых установках в сырьё перед входом в подогреватель 2 вводят некоторое количество пропана; во избежание гидравлического удара используют смеситель. Применяют также колонны с двумя и тремя вводами сырья и пропана. В средней части колонны пропан в восходящем потоке контактирует с опускающимся более нагретым сырьём и внутренним рециркулятом.



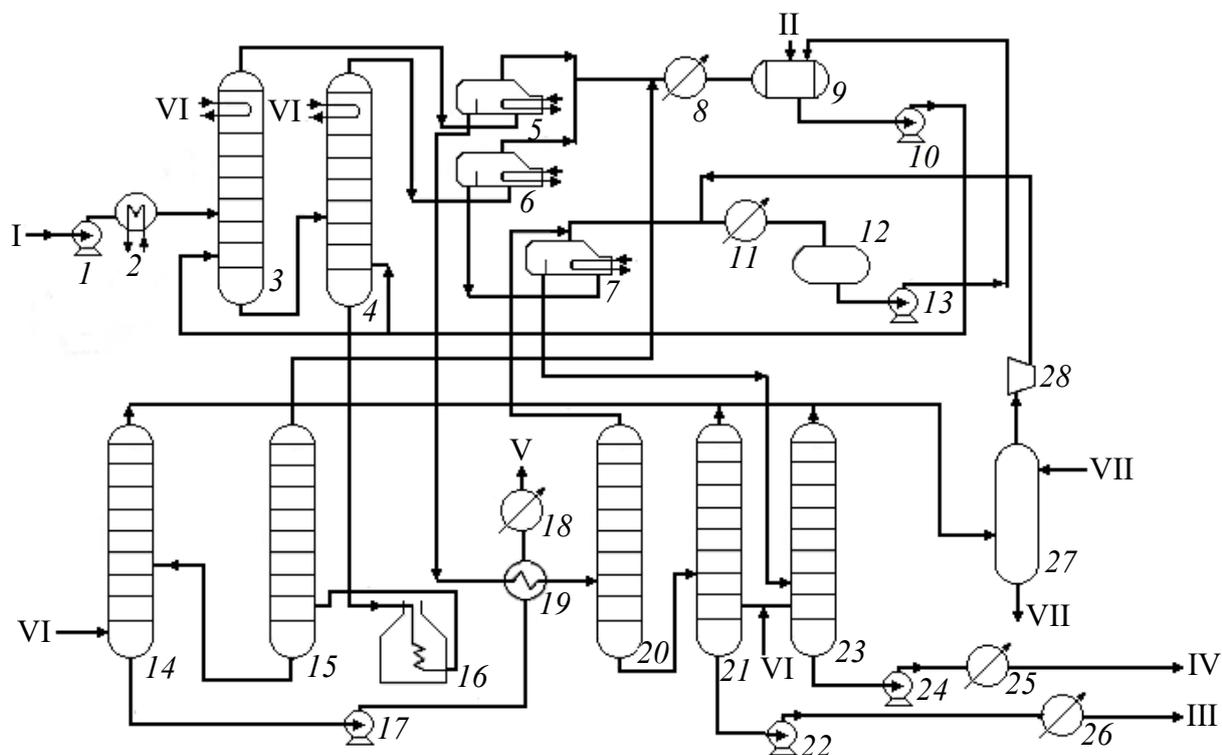


Рис. 11. Технологическая схема двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном:
 1, 10, 13, 17, 22, 24 – насосы; 2 – паровой подогреватель;
 3, 4 – экстракционные колонны; 5–7 – испарители; 8, 11, 18, 25, 26 – холодильники;
 9, 12 – ёмкости; 15, 20 – колонны; 16 – печь; 19 – теплообменник;
 14, 21, 23 – отпарные колонны; 27 – конденсатор смешения; 28 – компрессор;
 I – сырьё; II – пропан; III – деасфальтизат первой ступени;
 IV – деасфальтизат второй ступени; V – асфальт; VI – водяной пар; VII – вода

Раствор деасфальтизата первой ступени с основным количеством пропана перемешивается внутри колонны, отстаивается и выводится с верха колонны 3, а раствор асфальта с низа колонны 3 подают на вторую ступень деасфальтизации в середину колонны 4. В нижнюю часть колонны 4 также поступает сжиженный пропан. Раствор деасфальтизата второй ступени в пропане уходит с верха колонны 4, а смесь асфальта и растворителя – из нижней её части. Растворитель из растворов деасфальтизатов первой и второй ступени регенерируется отдельно, т. к. деасфальтизат второй ступени содержит значительное количество аренов. Раствор деасфальтизата первой ступени последовательно проходит испаритель 5, теплообменник 19, колонну 20 (где пропан удаляется за счёт снижения давления) и колонну 21 (где пропан отпаривается водяным паром). С низа колонны 21 деасфальтизат первой ступени забирают насосом 22 и через холодильник 26 выводят с установки. Регенерацию пропана из раствора деасфальтизата второй ступени осуществляют в испарителях 6 и 7 и отпарной колонне 23. Для удаления пропана из раствора асфальта последний выводят с низа колонны 4, подогревают в печи 16 и направляют в колонну 15, где пропан удаляется за счёт снижения давления. Окончательное удаление пропана из асфальтового раствора происходит в отпарной колонне 14.



Пары пропана под давлением 2,7 МПа из испарителей 5 и 6 и колонны 15 конденсируются в холодильнике 8 и собираются в ёмкости 9. Пары пропана из испарителя 7 и колонны 20 имеют давление 1,9 МПа, они конденсируются в холодильнике 11 и собираются в ёмкости 12, откуда жидкий пропан перекачивается в ёмкость 9. Смесь паров пропана и воды из колонн 14, 21 и 23 подвергается охлаждению в конденсаторе смешения 27, из которого пары забираются компрессором 28, сжимаются до 1,9 МПа, а затем конденсируются в холодильнике 11 и через ёмкость 12 возвращаются в систему жидкого пропана. Нагретая вода выводится с низа аппарата 27.

На многих установках имеется колонна щелочной очистки пропана (на рис. 11 не показана). Удаление сероводорода из циркулирующего на установке пропана щелочным раствором позволяет уменьшить коррозионный износ аппаратов и трубопроводов. Нередко на линии отвода асфальтового раствора из колонны 4 располагают регулятор расхода (РР). Во избежание прогара труб змеевиков печи очень важно обеспечить непрерывное поступление в них достаточного количества щелочного раствора.

Располагая двумя деасфальтизаторами с разной кинематической вязкостью (при 100 °С): на I ступени – от 18 до 23 мм²/с, на II ступени – более 40 мм²/с, можно расширить ассортимент товарных остаточных масел за счёт последующего их смешения в разных соотношениях согласно разработанным рецептурам. В колонне 4 деасфальтизации второй ступени поддерживают меньшие температуру, давление и кратность разбавления, чем в колонне 3 деасфальтизации первой ступени.

Потери технического пропана на промышленных установках деасфальтизации составляют 2–4 кг/т перерабатываемого гудрона. Расход топлива, сжигаемого в топке печи, достигает (в зависимости от качества сырья, глубины его деасфальтизации, содержания пропана в битумном растворе, вида топлива и т. д.) 15–30 кг/т гудрона. Для установок деасфальтизации характерен большой расход водяного пара, доля затрат на пар достигает нередко 50 % от общей суммы эксплуатационных расходов. Для снижения энергозатрат, количества металлоёмкого оборудования и повышения гибкости технологического процесса разработаны различные варианты деасфальтизации нефтяного остатка со сверхкритическим узлом регенерации растворителя совместно с двухступенчатой инжекторной системой компримирования газов низкого давления. Двухступенчатая инжекторная система компримирования потока газообразного растворителя низкого давления позволяет организовать абсорбционную очистку растворителя от сероводорода, который образуется при регенерации растворителя из асфальтового раствора за счёт высокотемпературного нагрева потока в печи и концентрируется в растворителе.

Принципиальная технологическая схема установки деасфальтизации гудрона с использованием узла регенерации пропана из раствора деасфальтизата в сверхкритических условиях представлена на рис. 12.



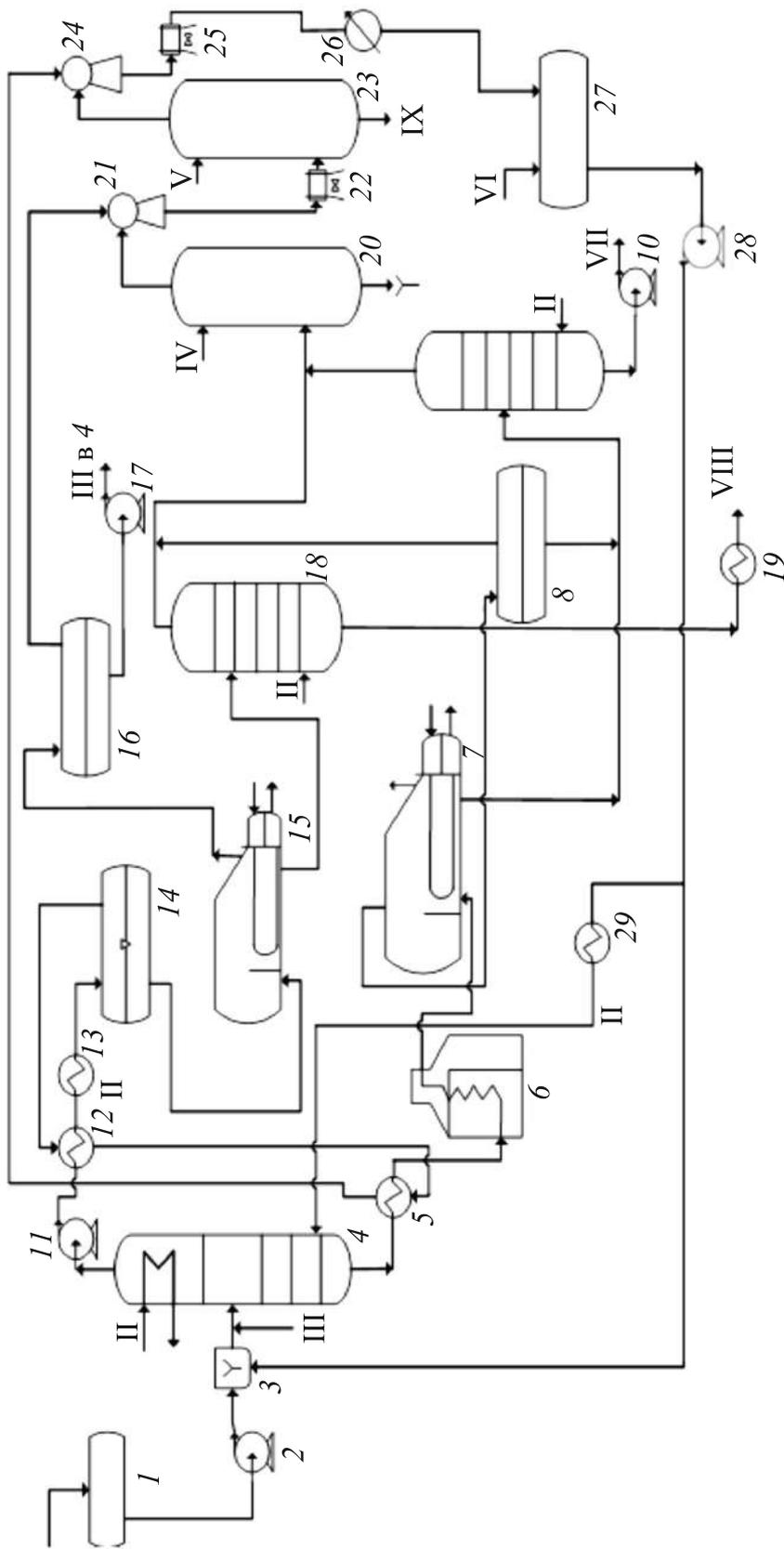


Рис. 12. Технологическая схема установки деасфальтизации гудрона со сверхкритическим узлом регенерации растворителя:

1 – ёмкость свежего сырья; 2, 10, 11, 17, 19, 28 – насосы; 3 – смеситель; 4 – деасфальтизационная колонна; 5, 12, 13, 29 – теплообменники;

6 – печь; 7, 15 – испарители; 8, 16 – каплеотбойники; 9, 18 – отпарительные колонны; 14 – сверхкритический сепаратор;

20 – конденсатор смешения; 21, 24 – струйные компрессоры; 22, 25 – аппараты воздушного охлаждения; 23 – колонна аминовой очистки газа;

26 – холодильник; 27 – ёмкость сжиженного растворителя; I – гудрон; II – водяной пар; III – рецикл; IV – вода;

V – свежий МДЭА; VI – пропан; VII – асфальт; VIII – деасфальтизаг; IX – насыщенный МДЭА на регенерацию

Гудрон из сырьевой ёмкости 1 забирается насосом 2 и через смеситель 3, где смешивается с небольшой частью циркулирующего растворителя, подаётся в деасфальтизационную колонну 4 (колонн может быть две, как на рис. 11). Сжиженный пропан подается в низ колонны 4. Выводимый с верха 4 деасфальтизатный раствор насосом 11 прокачивается через теплообменники 12, 13 в сепаратор 14, работающий в сверхкритическом режиме. В сепараторе происходит разделение раствора смеси деасфальтизата на две фазы; верхнюю – пропановую, и нижнюю – деасфальтизатную. Верхняя фаза, состоящая практически из чистого растворителя, проходит через теплообменники 12 и 5, нагревает потоки деасфальтизатного и асфальтового растворов, выходящих из деасфальтизационной колонны 4, и далее подаётся в струйный компрессор второй ступени сжатия 24, где используется повышенное давление потока для компримирования газообразного растворителя из системы регенерации низкого и среднего давления.

Нижняя фаза сверхкритического сепаратора, содержащая 90–95 % деасфальтизата и 5–10 % растворителя, направляется в испаритель 15 для отделения паров растворителя. Пары растворителя с верха испарителя 15 направляются в каплеотбойник 16, а раствор деасфальтизата с низа испарителя 15 в отпарную колонну 18, где из него водяным паром при низком давлении 0,15–0,20 МПа отпариваются остатки растворителя.

Регенерация пропана из асфальтового раствора, выводимого с низа деасфальтизационной колонны, производится путём нагрева в теплообменнике 5 и печи 6, однократного испарения в испарителе 7 и отпаривания в отпарной колонне 9.

Потоки газообразного растворителя из отпарных колонн 9, 18 соединяются и направляются через конденсатор смешения 20 в струйный компрессор первой ступени сжатия 21. При этом в качестве рабочего тела в струйном компрессоре используют потоки паров растворителя среднего давления 1,6–2,0 МПа, отделённые от деасфальтизатного и асфальтового растворов в испарителях 7 и 15. После струйного компрессора 21 пары растворителя выходят при давлении 0,55–0,60 МПа, охлаждаются воздушным холодильником 22 и направляются в абсорбционную колонну 23 на очистку. В качестве абсорбента в колонне 23 могут использоваться водные растворы моноэтаноламина (МЭА) или метилдиэтаноламина (МДЭА).

С верха колонны 23 очищенный газ подаётся в приёмную камеру струйного компрессора второй ступени сжатия 24, где в качестве рабочего тела используется поток растворителя высокого давления из сепаратора 14 (4,3–4,5 МПа).

После струйного компрессора 24 суммарный поток очищенного растворителя при давлении 1,5–2,0 МПа охлаждается, конденсируется в конденсаторах-холодильниках воздушного 25 и водяного 26 охлаждения и через ёмкость сжиженного растворителя 27 насосом 28 направляется на стадию



деасфальтизации для повторного использования. Содержание сероводорода в потоке растворителя после струйного компрессора 24 не должно превышать допустимого уровня 0,01 %.

При реализации данной технологии из состава обычной установки деасфальтизации исключаются два испарителя, поршневой двухступенчатый компрессор и ряд других связанных с ним аппаратов.

Использование схемы пропановой деасфальтизации с узлом регенерации пропана в сверхкритических условиях позволяет экономить около 40 % энергоресурсов по сравнению с обычной схемой.

При деасфальтизации гудронов значительное количество высокоиндексных компонентов даже в жёстких условиях процесса выделяется вместе с асфальто-смолистыми веществами и теряется с асфальтом. Например, в асфальте, полученном в процессе одноступенчатой деасфальтизации, может содержаться от 35 до 70 % ценных масляных компонентов.

С целью увеличения глубины выделения асфальто-смолистых веществ из гудрона, а также для повышения чёткости их выделения двухступенчатая деасфальтизация является более предпочтительной, чем одноступенчатая. Этот процесс позволяет увеличить выход высоковязких масел за счёт повышения глубины отбора масляных компонентов от их потенциального содержания в сырье и получить два различающихся по качеству деасфальтизата. Деасфальтизаты второй ступени более ароматизированы по составу, чем деасфальтизаты первой ступени. Масла из деасфальтизата после селективной очистки и депарафинизации имеют индекс вязкости 80–90 пунктов, а масла, полученные из деасфальтизата второй ступени, имеют индекс вязкости 77–80 пунктов.

Эффективность процесса деасфальтизации может быть повышена путём использования более совершенных контактных устройств, добавления к пропану некоторых полярных веществ, например ацетона, путём использования смесей растворителей, например пропан-бутановой или пропан-изобутановой смеси, применения новых приёмов регенерации растворителя, а именно регенерации растворителя из деасфальтизатного раствора в сверхкритических условиях.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные факторы, влияющие на результаты процесса деасфальтизации остаточного сырья пропаном.
2. Обоснуйте основные факторы, влияющие на результаты процесса деасфальтизации остаточного сырья пропаном.
3. Что такое критическая температура вещества?
4. Почему процесс двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном предпочтительнее, чем процесс одноступенчатой деасфальтизации?
5. Какие способы повышения эффективности процесса деасфальтизации вы знаете?



8. СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

В процессах деасфальтизации пропаном с последующей селективной очисткой фенолом в экстрактах и деасфальтизатах остаются ценные масляные компоненты: при одноступенчатой деасфальтизации – до 36 % мас., при двухступенчатой – до 27 % мас. С целью уменьшения потерь ценных масляных компонентов на некоторых заводах совмещают процессы селективной очистки и деасфальтизации. В совмещённом процессе используют смесь растворителей, а именно смесь фенола и крезолов для селективной очистки, т. е. для удаления нежелательных полициклических углеводородов, и пропан для удаления асфальто-смолистых веществ. В связи с тем, что в этом процессе используются два типа растворителей, его называют дуосол очисткой. Смесь фенола и крезолов иначе называют селекто. Селекто обладает ограниченной растворимостью в пропане. Кроме того, пропан и селекто обладают разной растворяющей способностью и разной избирательностью по отношению к составляющим компонентам масляного сырья. Пропан хорошо растворяет высокоиндексные неполярные и слабополярные углеводороды остаточного сырья, способствует осаждению асфальтенов, смол и полициклических углеводородов. Последние хорошо растворяются в смеси крезолов и фенола вследствие совместного действия дисперсионных и полярных сил. Свойства пропана и фенола рассмотрены ранее, а свойства крезолов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-химические свойства крезолов

Наименование показателей	о-Крезол	м-Крезол	п-Крезол
Молекулярная масса	108,06	108,06	108,06
Плотность при 40 °С, кг/м ³	1 034	1018	1018
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5470	1,5400	1,5400
Температура, °С:			
– кипения	190,8	202,8	201,1
– вспышки	81,0	86,0	86,0
Теплота испарения (при температуре кипения изомера), кДж/кг	393,5	421,0	421,0

Крезолы обладают высокой растворяющей способностью по отношению к ароматическим углеводородам, обуславливая низкую критическую температуру растворения, что не позволяет использовать их в чистом виде. Для повышения КТР к крезолом добавляют фенол. Состав смеси зависит от характеристики сырья: при переработке сырья с высоким содержанием



ароматических углеводородов концентрацию крезолов в растворителе повышают и, напротив, снижают при переработке парафинистого или парафино-нафтенного сырья. В обычно применяемых смесях состав селекто колеблется в пределах 45–60 % крезола и 40–55 % фенола.

Крезолы обладают высокой токсичностью, их ПДК составляет 0,05 мг/л. Токсическое действие крезолов сходно с токсическим действием фенола. Они обладают раздражающим действием на кожу, вызывая зуд, экземы и т. д. Обладая высокой полярностью, крезолы при обычных температурах хорошо растворяют ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и плохо растворяют парафины и нафтены.

Чаще всего процесс совмещённой селективной очистки и деасфальтизации используют для очистки остатков смолистых нефтей.

В этом процессе используются большие объёмы растворителей, т. к. всё масляное сырьё должно быть растворено: желательные компоненты – в пропане, а нежелательные – в селекто. Обычное соотношение сырьё пропан : селекто составляет 1 : 4 : 4. При повышении кратности пропана к сырью увеличивается выход рафината и, напротив, с увеличением кратности селекто выход рафината сокращается, его вязкость снижается. Процесс чувствителен к воде, поэтому допустимая концентрация воды в растворителе не должна превышать 0,5 % мас.

Обычно дуосол очистку проводят при температуре 50–60 °С и давлении 2–2,4 МПа, содержании крезола в селекто 49–51 % мас.

При очистке парными растворителями получают рафинаты с большим выходом и меньшей коксуемостью по сравнению с рафинатами, полученными с последовательным применением деасфальтизации пропаном и селективной очистки. Побочным продуктом в этом процессе является либо асфальт, либо смесь асфальта и экстракта. Процесс осуществляется методом противоточной экстракции в 5–9 горизонтальных экстракторах путём перекачки экстрактного раствора насосами. Схема горизонтального экстрактора приведена на рис. 13.

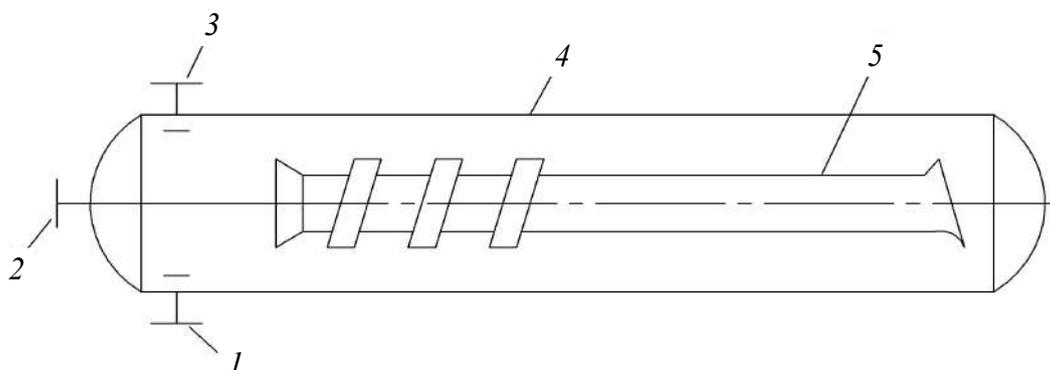


Рис. 13. Схема горизонтального экстрактора:

- 1, 3 – штуцеры для вывода экстрактного (1) и рафинатного (3) растворов;
2 – штуцер для ввода сырьевого раствора; 4 – корпус; 5 – камера смешения



Сырьевой раствор вводится в горизонтальный экстрактор через штуцер в камеру смешения, имеющую сквозные отверстия, соединяющие верхнюю и нижнюю части аппарата. Камера смешения имеет ширину, равную внутреннему диаметру аппарата, и разделяет экстрактор на две части: верхнюю и нижнюю. Такая конструкция способствует разделению исходного сырья на верхний рафинатный и нижний экстрактный растворы при его продвижении через камеру смешения. Рафинатный раствор выводится из аппарата через верхний штуцер, а экстрактный раствор – через нижний штуцер.

***Технологическая схема установки очистки
масляного сырья смесью пропана, фенола и крезола***

Установка деасфальтизации и селективной очистки масляного сырья смесью пропана, фенола и крезола состоит из 4 секций:

- 1) экстракции и деасфальтизации сырья растворителями;
- 2) регенерации растворителя из рафинатного раствора;
- 3) регенерации растворителя из экстрактного раствора;
- 4) обезвоживания смеси фенола и крезола и регенерации растворителей из водных растворов.

Технологическая схема установки очистки нефтяных остатков парными растворителями представлена на рис. 14. Секция экстракции включает семь экстракторов со смесительными устройствами. Сырьё подаётся насосом 38 через паровой подогреватель 25 в смеситель 42. Здесь сырьё смешивается с рафинатной фазой, выходящей из экстрактора 26, и экстрактной фазой, подаваемой насосом 36 из экстрактора 22. Далее смесь после охлаждения в холодильнике 24 вводится в экстрактор 23. Предварительный нагрев сырья и последующее охлаждение смеси, выходящей из смесителя 42, зависят от характера очищаемого сырья и должны обеспечить полную однородность смеси и необходимую температуру перед экстрактором 23. Температура в экстракторе должна быть ниже температуры полной взаимной растворимости компонентов смеси, чтобы обеспечить её разделение на две фазы.

Растворители подают в концевые экстракторы. В первый экстрактор 27 насосом 40 подаётся пропан. Теплообменник 28 (может служить холодильником или подогревателем) поддерживает температуру пропана в пределах 37–47 °С. Фенолокрезольная смесь (селекто) насосом 32 через подогреватель 18 вводится при 35–52 °С в седьмой экстрактор 19. До входа в каждый экстрактор происходит смешение верхнего слоя жидкости, поступающей из предыдущей ступени, с нижним слоем из последующей ступени; в экстракторе смесь разделяется на два новых слоя измененного состава – рафинатный и экстрактный.



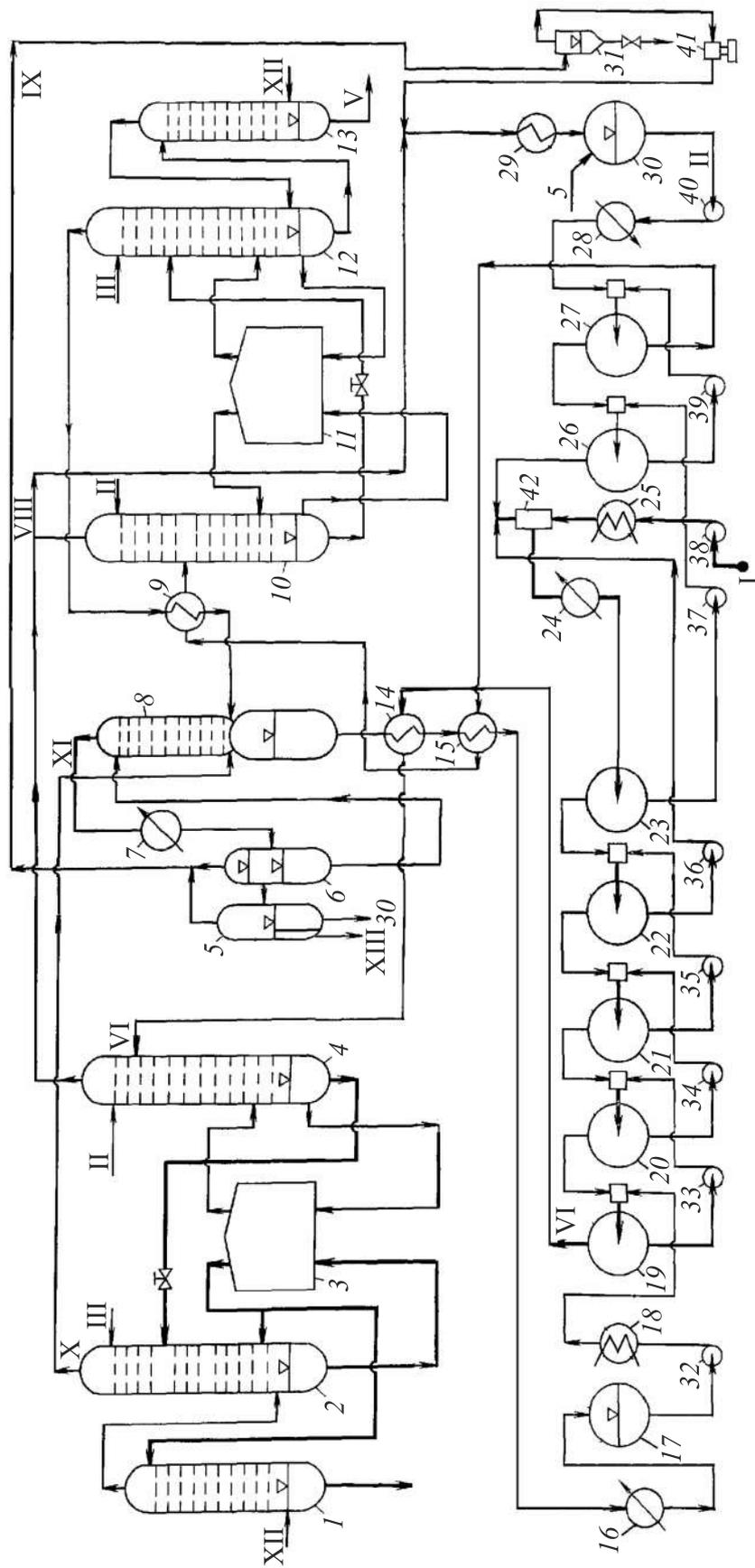


Рис. 14. Принципиальная схема совмещенного процесса деасфальтизации и селективной очистки:

1, 2, 4 – колонны для регенерации растворителей из рафинатного раствора; 3, 11 – печи; 5 – остойник; 6 – декантатор;

7, 16, 24 – холодильники; 8 – колонна для обезвоживания селекто; 9, 14, 15, 28, 29 – теплообменники;

10, 12, 13 – колонны для регенерации растворителей из экстрактного раствора; 17, 30 – ёмкости; 18, 25 – паровые подогреватели;

19–23, 26, 27 – экстракторы; 31 – брызгоуделитель; 32–40 – насосы; 41 – пропановый компрессор;

42 – смеситель сырья с рафинатным и экстрактным растворами;

I – сырьё; II – пропан; III – селекто; IV – рафинаг; V – экстракт; VI – рафинатный раствор; VII – экстрактный раствор;

VIII – пары пропана высокого давления; IX – пары пропана низкого давления; X – пары селекто;

XI – пары азетропной смеси селекто с водой; XII – водяной пар; XIII – вода

Верхний слой – рафинатный раствор – движется от экстрактора 23 к последнему экстрактору 19. В экстракторах 26 и 27 жидким пропаном обрабатываются только экстрактные слои. Нижний слой – экстрактный раствор – перекачивается насосами в обратном направлении. Конечными продуктами экстракции являются: верхний слой (рафинатный раствор), образующийся в экстракторе 19, и нижний слой (экстрактный раствор), уходящий из экстрактора 27. Каждый раствор под давлением, поддерживаемым в экстракторах, направляется в свою систему регенерации растворителя.

Рафинатный раствор из экстрактора 19 проходит через теплообменник 14, где нагревается до 125 °С теплом селекто, выходящего из колонны 8, и поступает в верхнюю часть пропановой рафинатной колонны 4. Давление в колонне 4 составляет 1,5–1,9 МПа. На верхнюю тарелку этой колонны в качестве орошения подаётся пропан из ёмкости 30. С верха колонны отводятся пары пропана, которые конденсируются в конденсаторе-холодильнике 29, и жидкий пропан стекает в сборник 30, откуда вновь возвращается в экстрактную систему. Температура внизу колонны 4 поддерживается около 300 °С, для чего часть рафинатного раствора забирают с низа колонны 4, прокачивают через змеевики печи 3 и возвращают в колонну с температурой 330–340 °С.

Рафинатный раствор с низа колонны 4, содержащий 0,2–0,3 % мас. пропана, под действием разности давлений поступает в селектовую колонну 2. Давление в ней составляет 0,17 МПа. С верха этой колонны выводят пары селекто и остатков пропана, которые направляют в колонну 8. Тепло, необходимое для отгонки растворителя в колонне, вносится рафинатом, циркулирующим по схеме: низ колонны 2 → печь 3 → середина колонны 2. Температура в колонне 2 поддерживается таким образом на уровне 330–340 °С. Часть рафината снизу колонны 2 поступает на верх колонны 1, в низ которой подаётся перегретый водяной пар. Пары из колонны 1 вводятся в нижнюю часть колонны 2, а рафинат с низа колонны 1 направляется через трубчатый паровой генератор, служащий для получения перегретого водяного пара, и холодильник (на схеме не показаны) в резервуар целевого продукта. Водяной пар, получаемый в парогенераторе, вводится в низ колонны 1.

Экстрактный раствор, уходящий из экстрактора 27, направляется через теплообменник 15, где подогревается горячим селекто, и теплообменник 9, где нагревается теплом конденсации паров селекто, в пропановую экстрактную колонну 10. В ней поддерживается давление 1,95–2,1 МПа; температуры: вверху 60–80 °С, внизу 270–305 °С, поступающего раствора около 150 °С. На верхнюю тарелку колонны 10 подаётся орошение – жидкий пропан. Температурный режим колонны поддерживается циркуляцией части остатка через один из змеевиков печи 11, где раствор нагревается до 310–320 °С.

Балансовое количество экстрактного раствора с низа колонны 10 передавливается (за счёт разности давлений) в верхнюю часть феноло-крезольной колонны 12; орошением является селекто из колонны 8. Давление в колон-



не 12 составляет 0,17 МПа, температура вверху и внизу колонны 190–205 и 270–340 °С соответственно. Смесь паров фенола, крезол, остатков пропана и воды, выходящая с верха колонны 12, поступает в теплообменник 9, где используется основное количество тепла их конденсации; парожидкостная смесь растворителя, паров воды и пропана направляется в нижнюю часть колонны 8 для обезвоживания.

Остаток колонны 12 частично циркулирует через второй змеевик печи 11, а основное его количество выводится в отпарную колонну 13. Используемый для отпарки растворителя в колонне 13 перегретый водяной пар вырабатывается в генераторе за счёт тепла горячего экстракта. Пары фенола, крезол и воды, выходящие из колонны 13, поступают под нижнюю тарелку колонны 12. Экстракт откачивают через холодильник в резервуар (на схеме не показано). Колонна 13 работает под давлением 0,15–0,17 МПа.

Смесь (пары и жидкость) фенола и крезол, паров воды и пропана, выходящая из теплообменника 9, и пары смеси фенола и крезол из колонны 2 поступают в колонну обезвоживания 8. В ней под действием избыточного тепла паров фенола и крезол поступающая смесь разделяется на обезвоженную смесь фенола и крезол, выводимую с низа колонны, и на пары азеотропной смеси фенола и крезол с водой, выходящие с верха этой колонны вместе с газообразным пропаном. Технологический режим осушительной колонны приведён в табл. 5.

Таблица 5

Технологический режим колонны обезвоживания

Наименование показателей	Значение показателей
Температура растворителя, подаваемого с верха колонны, °С	120–140
Температура паров, подаваемых с низа колонны, °С	210
Температура орошения, °С	35–40
Температура верха колонны, °С	100–105
Температура низа колонны, °С	180–190
Давление в колонне, МПа	0,13–0,25

Пары с верха колонны 8 проходят через конденсатор-холодильник 7, где фенол, крезол и водяной пар полностью конденсируются. Смесь поступает в декантатор 6, с верха которого выводится газообразный пропан, поступающий через брызгоотделитель 31 на приём компрессора 41. После сжатия до 1,4–1,6 МПа и сжижения в холодильнике-конденсаторе 29 пропан поступает в приёмник 30. В декантаторе 6 смесь расслаивается на две фазы: нижнюю, представляющую собой раствор воды в смеси фенола и крезол, и верхнюю, состоящую из раствора последних в воде.



Нижний слой возвращается на верхнюю тарелку колонны 8 в качестве орошения, а верхний перетекает в отстойник 5, откуда подаётся также в колонну 8. Вода из аппарата 5, почти полностью отмытая от растворителей направляется для получения перегретого пара. Обезвоженная в колонне 8 фенолокрезольная смесь, содержащая не более 0,6 % мас. воды, подаётся через теплообменники 14, 15, и холодильник 16 в приёмник 17 растворителя, циркулирующего в системе. Все насосы и аппараты установки связаны со спецканализационной системой, не имеющей связи с общей заводской канализацией. По мере накопления жидкости в сборнике, имеющемся в составе этой системы, содержащее его сбрасывается в колонну 12.

Примерный технологический режим комбинированного процесса деасфальтизации фенол-крезольной смесью и селективной очистки приведён в табл. 6.

Таблица 6

Технологический режим комбинированного процесса деасфальтизации и селективной очистки

Наименование показателей	Значения показателей
Температура, °С:	
– деасфальтизации	40–60
– экстракции	50–58
– верха 1,7	65–85
– низа 1,7	300–325
– верха 2,8	270–280
– низа 2,8	280–320
– верха 3,9	230–250
– низа 3,9	280–310
– верха 4	200–210
– низа 4	300–320
Давление, МПа:	
– деасфальтизации	2,2–2,5
– экстракции	2,1–2,4
– регенерации пропана (1 ступень)	1,8
– регенерации фенол-крезольной смеси	
– 2 ступень	
– 3 ступень	0,5–0,6
– 4 ступень	0,13
– кратность растворителя к сырью	0,09
– пропана	(3 : 1)–(5 : 1)
– селекто	(2,5 : 1)–(5 : 1)
Содержание крезолола в селекто, % мас.	49–51

При высоком содержании в исходном сырье асфальто-смолистых веществ проводят предварительную неглубокую деасфальтизацию сырья, а затем осуществляют обработку сырья парными растворителями. Использование



такой схемы позволяет существенно улучшить качество получаемых остаточных масел. Кроме того, появляется возможность перерабатывать сырьё практически любого состава.

В табл. 7 представлен примерный материальный баланс комбинированного процесса деасфальтизации и селективной очистки.

Таблица 7

Материальный баланс комбинированного процесса селективной очистки и деасфальтизации

Поступило		Получено	
Гудрон	100	Рафинат	30,4
		Экстракт	33,8
		Асфальт	35,8
Всего	100	Всего	100

Мощность установок очистки масел парными растворителями достигает 600 тыс. т в год. Применение совмещенного процесса селективной очистки и деасфальтизации позволяет снизить потери масляных компонентов до 12–13 % мас. Основным недостатком предложенного процесса является громоздкость установки, применение значительного количества единиц оборудования, токсичность фенола и крезолов.

Контрольные вопросы

1. Какие растворители используются в дуосол процессе?
2. Что такое селекто?
3. Чем обусловлено применение двойного растворителя селективной очистки в дуосол процессе?
4. Какими преимуществами обладает дуосол процесс по сравнению с одноступенчатой деасфальтизацией?
5. В чём состоят основные недостатки дуосол процесса?



9. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Депарафинизацией называют процесс удаления твёрдых углеводородов из нефтяных фракций. Депарафинизация является наиболее затратным процессом при производстве масел из-за необходимости использования глубокого охлаждения. По этой причине, как правило, депарафинизации подвергают масляное сырьё, из которого уже удалены асфальто-смолистые вещества и полициклические углеводороды, т. е. рафинаты селективной очистки. Твёрдые углеводороды, содержащиеся в масляных рафинатах, способствуют застыванию их даже при положительных температурах, что не позволяет использовать эти нефтепродукты для смазывания деталей машин и механизмов в зимнее время.

К числу углеводородов, выделяющихся из масляных рафинатов в твёрдом кристаллическом состоянии, относятся парафиновые, нафтеновые углеводороды и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями нормального и изостроения. При этом в составе кристаллизирующихся углеводородов в низкокипящих фракциях содержатся преимущественно нормальные парафиновые углеводороды. С повышением температур выкипания фракций содержание нормальных парафиновых углеводородов снижается и увеличивается количество парафинов изостроения, а также циклических углеводородов с длинными алкильными цепями. В составе твёрдых углеводородов в высококипящих (остаточных) фракциях содержатся циклические углеводороды (главным образом нафтеновые и в незначительном количестве ароматические) с длинными алкильными цепями.

При кристаллизации из масляных рафинатов выделяются смешанные кристаллы. Это может быть смесь парафиновых, нафтеновых, а также ароматических углеводородов с длинными алкильными цепями. Выделяющиеся кристаллы имеют орторомбическую структуру и по форме напоминают ромбы. Если твёрдый осадок состоит из парафиновых углеводородов, то крупные ромбические кристаллы имеют острые углы и слоистую структуру, кристаллизация каждого следующего слоя происходит на основе предыдущего. Если в кристаллическую фазу выпадают нафтены с длинными алкильными цепями, то под микроскопом они будут иметь вид усечённых ромбов меньших размеров, чем кристаллы парафиновых углеводородов.

При кристаллизации ароматических углеводородов с длинными алкильными цепями выделяются мелкие ромбические кристаллы. Твёрдый продукт, получаемый при депарафинизации дистиллятных фракций, называют гачем, при депарафинизации остаточного сырья – петролатумом.

Монокристаллические образования соединяются в кристаллическую сетку, т. е. образуют скопления монокристаллов, которые имеют рыхлую структуру и задерживают много трудноудаляемой жидкой фазы. Такие образования характерны для плохо очищенного сырья, содержащего смолы.



Чем крупнее и компактнее кристаллы, образующиеся в процессе депарафинизации, тем легче происходит их отделение от жидкой фазы.

Процесс кристаллизации начинается с образования зародышей кристаллов (центров кристаллизации). На образовавшихся центрах кристаллизации и происходит последующее выделение твёрдой фазы. Если число первоначально образовавшихся центров кристаллизации невелико, то на них образуются крупные кристаллы с легко отделяемой от них жидкой фазой. Напротив, при образовании большого количества центров кристаллизации образуется много мелких кристаллов неправильной формы, между которыми скапливается трудноудаляемая жидкая масляная фаза. Обычно такие кристаллы образуются при резком снижении температуры. Наличие мелких кристаллов неправильной формы способствует большим потерям масла при депарафинизации, а также получению низкосортного парафина при обезмасливании. Образование кристаллов с благоприятной кристаллической структурой зависит от скорости их роста.

Скорость роста кристаллов можно описать уравнением Андреева:

$$V = \frac{dx}{dt} = kS(x - x_1),$$

где $\frac{dx}{dt}$ — количество вещества, выкристаллизовавшегося в единицу времени;

k — коэффициент, зависящий от диффузии молекул (D) и длины диффузионного пути (δ); $k = D / \delta$; S — поверхность выкристаллизовавшейся твёрдой фазы; x — концентрация пересыщенного раствора; x_1 — растворимость зародышей кристаллов при данной степени дисперсности.

По уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура кристаллизации; N — число Авогадро; η — вязкость среды; r — средний радиус молекулы твёрдого углеводорода.

В таком случае скорость роста кристаллов можно описать уравнением:

$$V = \frac{R}{6\pi N} \frac{ST}{NR\delta} (x - x_1).$$

Из анализа этого уравнения следует, что на скорость роста кристаллов влияет вязкость среды. Чем она выше, тем меньше скорость продвижения молекул к центрам кристаллизации, тем выше вероятность того, что не дойдя до центра кристаллизации молекулы вещества образуют новые центры кристаллизации. В этом случае уменьшаются конечные размеры кристаллов. Следовательно, для образования крупных кристаллов твёрдых углеводородов необходимо поддерживать оптимальную вязкость сырьевой суспензии.



Для обеспечения оптимальной вязкости сырья в процессах депарафинизации разбавляют различными растворителями. Количество добавляемого растворителя должно быть оптимальным, т. к. при добавлении слишком больших объёмов растворителя увеличивается диффузионный путь, а выделяющиеся молекулы твёрдой фазы не успевают продиффундировать к уже имеющимся зародышам. В результате образуются новые центры кристаллизации, что способствует измельчению кристаллов.

При проведении депарафинизации важно, чтобы в сырье, направляемом для отделения твёрдой фазы, изначально не было кристаллов, способных стать дополнительными центрами кристаллизации, поэтому смесь сырья с растворителем предварительно подвергают нагреву до температуры, на 10–15 °С превышающей температуру полной растворимости кристаллов в растворителе. Эта ступень называется термообработкой.

В качестве растворителей для процессов депарафинизации предложено более 300 различных веществ. Однако идеального растворителя до настоящего времени не найдено. В идеальном случае растворитель должен отвечать следующим требованиям:

- а) полностью смешиваться с жидкой фазой сырья во всём диапазоне температур охлаждения при относительно невысоких кратностях разбавления;
- б) обладать минимальной растворяющей способностью по отношению к твёрдым углеводородам;
- в) обеспечивать малую разность между температурой депарафинизации и температурой застывания получаемого масла, т. е. иметь малый температурный эффект депарафинизации;
- г) ограниченно смешиваться с водой, легко поддаваться осушке и регенерации из водных растворов;
- д) иметь не слишком высокую и не слишком низкую температуру кипения;
- е) обладать малой вязкостью;
- ж) иметь низкую температуру застывания;
- з) характеризоваться взрывобезопасностью, нетоксичностью, низкой испаряемостью, низкой коррозионной агрессивностью;
- и) быть дешёвыми и доступными.

На практике в процессах депарафинизации получили использование ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, метилизопропилкетон, сернистый ангидрид, сжиженный пропан, узкая фракция бензина (нафта).

Из вышеприведённых растворителей сжиженный пропан и нафта являются неполярными растворителями, поэтому наряду с жидкими они растворяют и твёрдые углеводороды нефти. Для снижения растворяющей способности этих растворителей по отношению к твёрдым углеводородам требуется существенное понижение температуры депарафинизации. Это обстоятельство и стало препятствием для широкого распространения указанных растворителей в промышленности.



Полярные растворители не растворяют твёрдые углеводороды, но при пониженных температурах они не способны полностью растворить всю масляную фазу. По этим причинам полярные растворители используются в смеси с неполярными, например с толуолом. При добавлении толуола к полярному растворителю растворимость в нём парафиновых углеводородов несколько повышается и составляет примерно 0,1–0,2 г на 100 г растворителя.

Изучение растворяющей способности растворителей показало, что по возрастанию растворяющей способности по отношению к парафину их можно расположить в ряд:

Спирты < Кетоны < Альдегиды < Хлорпроизводные.

Для каждой группы углеводородов характерно повышение растворяющей способности с увеличением молекулярной массы. Например, в ряду кетон-ов растворяющая способность возрастает в следующей последовательности:

Ацетон < Метилэтилкетон < Метилпропилкетон < Метилбутилкетон.

Высшие кетоны с числом атомов углерода 7 и выше не могут быть использованы в процессе депарафинизации из-за высокой вязкости.

В зависимости от растворяющей способности применяемых растворителей, свойств исходного сырья, а также от требуемой температуры застывания масла подбирают температуру депарафинизации масляной фракции.

Для достижения требуемой температуры застывания масла в различных растворителях необходима разная глубина охлаждения сырья. Разность между температурой застывания масла и температурой депарафинизации называется температурным эффектом депарафинизации (ТЭД). Чем меньше ТЭД, тем эффективнее растворитель. Значения температурных эффектов депарафинизации некоторых растворителей приведены в табл. 8.

Таблица 8

Значения температурного эффекта депарафинизации для наиболее часто применяемых растворителей при депарафинизации дистиллятного рафината фракций 350–420 °С

Растворители	Температурный режим депарафинизации	Выход масла, % мас.	Температура застывания масла, °С
Метилэтилкетон : толуол			
40 : 60	13	75	-7
50 : 50	7	72	-13
60 : 40	6	72	14
80 : 20	5	68	-15

Чем выше температура конечного охлаждения суспензии при обеспечении достаточно высокого выхода депарафинированного масла с требуемой температурой застывания, тем экономичнее процесс депарафинизации.



Понижение температуры застывания масел не может быть безграничным. Оно лимитируется выделением при охлаждении в среде растворителя ценных масляных компонентов. Это может произойти при температурах ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сопровождается резким снижением выхода масла.

На эффективность процесса депарафинизации рафинатов оказывает влияние кратность разбавления сырья растворителем. Количество растворителя, применяемого в процессах депарафинизации, зависит от фракционного состава сырья, его вязкости, требуемой глубины процесса, природы растворителя, числа ступеней фильтрации, технологической схемы процесса. Чем выше пределы выкипания сырья, тем большей должна быть кратность растворителя к сырью. Большая экономия растворителя наблюдается при применении многоступенчатого процесса депарафинизации и использовании для разбавления суспензии промежуточных растворов.

Для обеспечения нормального роста компактных, не связанных между собой кристаллов необходимо поддерживать оптимальные значения концентраций твёрдых углеводов в растворе и вязкости последнего. Это обеспечивается за счёт порционности подачи растворителя.

Порционное разбавление сырья растворителем наиболее эффективно для широких фракций, содержащих всю гамму углеводов – как высоко-, так и низкоплавких.

При первом разбавлении рекомендуется подать такое количество растворителя, чтобы он мог удержать в растворе низкоплавкие твёрдые углеводороды до подачи следующей порции. При дальнейшем охлаждении смеси до заданной температуры произойдёт самостоятельная кристаллизация низкоплавких углеводов. Считается, что при переработке дистиллятных рафинатов следует снижать первоначальную кратность разбавления, а при переработке остаточного сырья основное количество растворителя следует вводить в начале кристаллизации. Температура начального разбавления должна быть как можно ниже.

Скорость охлаждения сырьевого раствора до температуры начала кристаллизации не оказывает никакого влияния на показатели процесса, поэтому она может поддерживаться на любом сколь угодно высоком уровне.

Влияние этого фактора сказывается на начальной стадии кристаллообразования. На промышленных установках скорость охлаждения сырьевого раствора обычно составляет $40\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Заметное влияние на результаты депарафинизации (выход депарафинированного масла, скорость фильтрования сырьевой суспензии) оказывают модифицирующие добавки, применяемые на разных НПЗ. В качестве таких добавок могут быть использованы смолы, различные полимерные вещества, высокомолекулярные *n*-алканы. Их количество, как правило, не превышает $0,01\text{--}0,005\text{ \%}$ мас. от сырья. Эти добавки меняют кинетику и характер процесса образования кристаллов.



С целью обеспечения образования крупных компактных кристаллов, отделяющихся с высокой скоростью от раствора масла, были предложены различные технологические приёмы: обработка исходной сырьевой суспензии ультразвуком, кристаллизация в среде барботирующего инертного газа, добавление к сырью инертных несжимаемых материалов, воздействие на исходную суспензию магнитными, электрическими, электромагнитными полями разных параметров, гидрооблагораживание рафинатов.

Исходя из вышеизложенного, основными факторами процесса депарафинизации рафинатов являются следующие.

1. Качество сырья: чем уже пределы выкипания сырья, тем однороднее образующиеся кристаллы, тем лучше твёрдая фаза отделяется от жидкой.

2. Природа растворителя. Она влияет как на микрокристаллическую структуру образующегося осадка, так и на величину температурного эффекта депарафинизации.

3. Состав кетон-ароматического растворителя. Чем выше содержание кетонов, тем лучше кристаллическая структура образующегося твёрдого осадка. Обычно содержание метилэтилкетона в смеси растворителей колеблется в пределах 30–75 % мас. Чем тяжелее сырьё, тем меньше кетонов должно быть в смеси.

4. Кратность разбавления сырья растворителем должна обеспечивать его прокачиваемость и поддерживаться на уровне от 1 : 3 до 1 : 5.

5. Температура фильтрации. Эта температура определяет выход и качество масла, она зависит от ТЭД.

6. Скорость охлаждения. До температуры начала помутнения раствора скорость охлаждения сырьевой суспензии может быть сколь угодно высокой. При дальнейшем понижении температуры скорость охлаждения не должна быть выше 100 °С/ч.

7. Порционность подачи растворителя. Порционное разбавление сырья растворителем позволяет поддерживать оптимальную вязкость раствора и обеспечивать формирование благоприятной кристаллической структуры твёрдых углеводородов. Оно применяется, как правило, при депарафинизации дистиллятных рафинатов широкого фракционного состава.

8. Использование различных технологических приёмов.

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масляных рафинатов

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масляных рафинатов с применением растворителей одна практически для всех процессов (рис. 15). Депарафинируемое сырьё перемешивается в определённом соотношении с растворителем в смесительной ёмкости, затем подогревается водяным паром в паровом теплообменнике до температуры не ниже 70 °С, далее после термообработки охлаждается в водяном холодильнике, а затем



в регенеративном кристаллизаторе посредством холодного отходящего раствора. Конечное доохлаждение сырьевой смеси проводят в аммиачном кристаллизаторе, после чего она направляется в фильтрационное отделение, где происходит отделение твёрдой фазы от жидкой. Отсюда гач (петролатум) в смеси с растворителем поступает в отделение регенерации растворителя, а раствор депарафинированного масла, пройдя регенеративные кристаллизаторы, поступает в отделение регенерации растворителя из раствора депарафинированного масла. Регенерированный растворитель направляют на смешение с сырьём, а гач (петролатум) и депарафинированное масло – в ёмкости хранения.

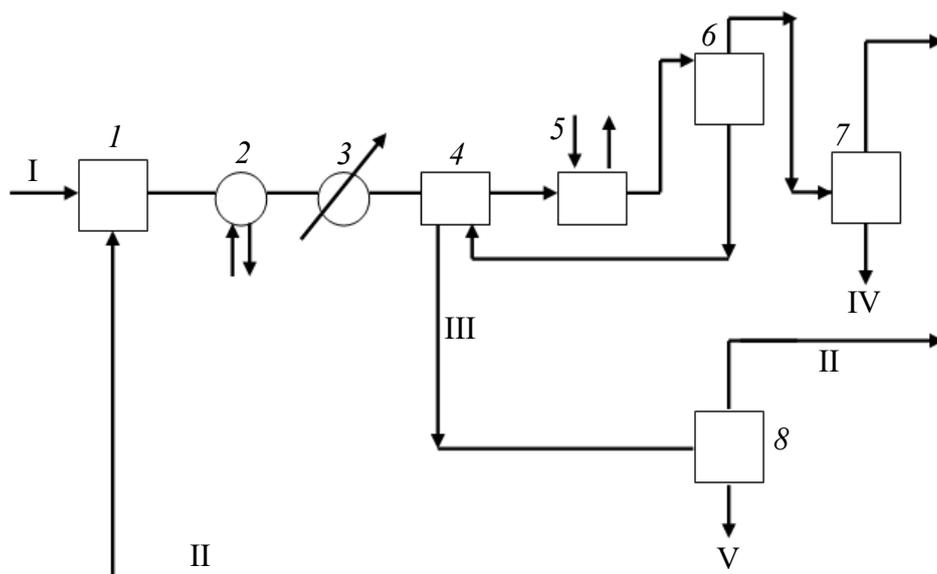


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации:
 1 – смешительная емкость; 2 – паровой подогреватель; 3 – водяной холодильник;
 4 – регенеративный кристаллизатор; 5 – аммиачный кристаллизатор;
 6 – фильтрационное отделение; 7 – отделение регенерации растворителя из раствора гача;
 8 – отделение регенерации из раствора депарафинизированного масла;
 I – сырьё; II – растворитель; III – раствор депарафинизированного масла;
 IV – гач; V – депарафинизированное масло

Контрольные вопросы

1. Для чего необходим процесс депарафинизации масляных рафинатов?
2. Для чего в процессах депарафинизации применяют порционное разбавление сырья растворителем и в каких случаях этот приём является обоснованным?
3. Каков механизм образования кристаллов твердых углеводородов при их кристаллизации из рафинатов?
4. Перечислите основные факторы, влияющие на результаты процесса депарафинизации рафинатов.
5. Какие функции выполняет каждый из компонентов смешанного растворителя депарафинизации?
6. Почему депарафинизацию осуществляют, как правило, после процессов деасфальтизации и селективной очистки масляного сырья?



10. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФИЛЬТРОВАНИЯ

10.1. Кристаллизационное оборудование

На современных установках депарафинизации в качестве холодильного оборудования используют горизонтальные кристаллизаторы типа «труба в трубе» и вертикальные кристаллизаторы смешения.

Для охлаждения растворов масляного сырья в полярных растворителях (кетоны, дихлорэтан) наиболее распространены горизонтальные кристаллизаторы типа «труба в трубе». Сырьё или его раствор прокачивается по внутренним трубам, а хладагент движется противотоком по межтрубному кольцевому пространству.

Для предотвращения образования корки твёрдых углеводородов на стенках внутренних труб, по которым движется суспензия рафината, внутри аппарата имеются скребки, насаженные на вал (рис. 16) Они соскребают отложения твёрдых углеводородов со стенок внутренних труб и, таким образом, предотвращают снижение коэффициента теплопередачи.

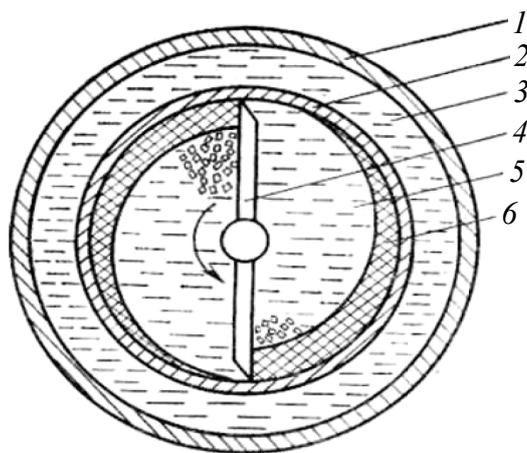


Рис. 16. Схема сечения скребкового кристаллизатора:
1 – наружная труба; 2 – внутренняя труба; 3 – хладагент;
4 – скребок; 5 – суспензия сырья; 6 – слой твёрдой фазы

Скребки изготавливают из полосового железа с пружинящим соединением с валом, проходящим внутри трубы и приводимым в движение электромотором при помощи втулочно-роликовых цепей и зубчатых передач от мотора, либо при помощи зубчатых колёс и червячных передач. Скорость вращения скребков 10–12 об/мин. Кристаллизаторы указанного типа могут состоять из любого числа секций. Обычно их 10, 12, 14.

Каждая секция состоит из одной внутренней и одной наружной трубы. Поверхность охлаждения от 70 до 84 м². Для снижения потерь холода кристаллизаторы покрыты слоем пробковой изоляции.



В зависимости от типа применяемого хладагента различают кристаллизаторы регенеративные (рис. 17), по межтрубному пространству которых движется охлаждающая жидкость – фильтрат, и аммиачные (рис. 18) либо пропановые, в которых охлаждение осуществляется за счёт испарения аммиака или пропана. Существует множество типоразмеров кристаллизаторов, но наиболее популярны следующие регенеративные кристаллизаторы: КРСН-100-70, КРСН-100-85. Первая цифра характеризует поверхность теплообмена, вторая – самую низкую температуру в наружных трубах аппарата.

Регенеративный кристаллизатор КРСН-100-70 состоит из 14 горизонтальных секций, каждая из которых представляет собой элемент теплообменника типа «труба в трубе» (рис. 17). Внутренние трубы соединены между собой передними и задними переходниками. Отличительными особенностями аммиачных, пропановых и этановых кристаллизаторов являются наличие двухсекционного резервуара 2 для сбора газообразного и хранения жидкого хладагента (рис. 18), а также обязательное размещение аппарата под углом 7° к фундаменту для обеспечения более плотного испарения жидкого хладагента.

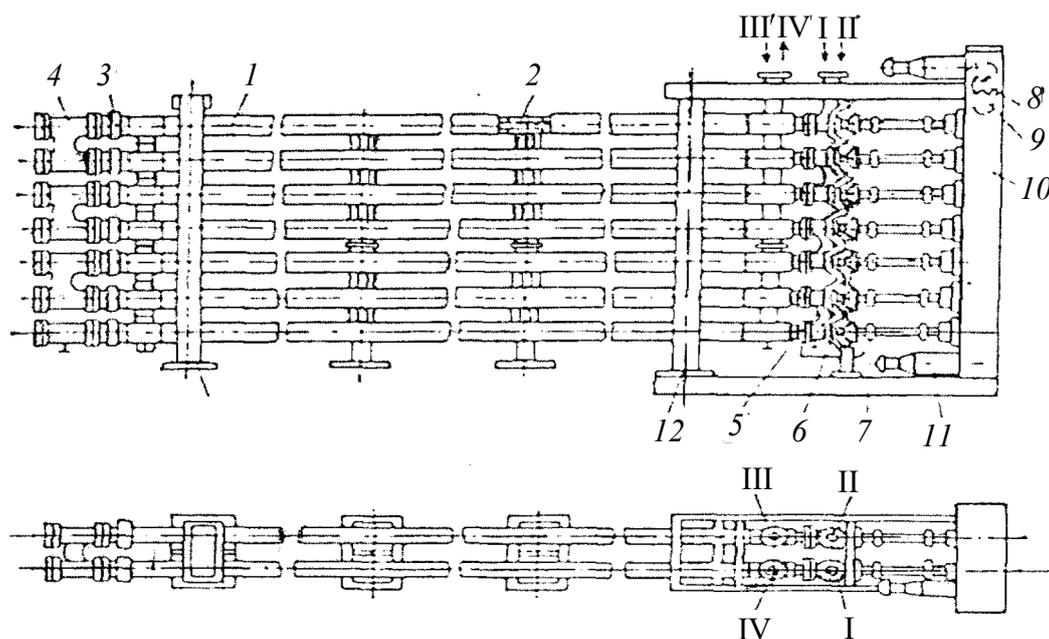


Рис. 17. Кристаллизатор регенеративный с вращающимися скребковыми устройствами типа КРСН-100-70:

- 1 – трубная горизонтальная секция; 2 – скребковое устройство;
- 3 – волнистый компенсатор; 4 – переходник задний; 5 – переходник передний;
- 6 – уплотнение вала; 7 – промежуточный валик; 8 – ведущая звездочка;
- 9 – роликовая цепь; 10 – герметизированный корпус привода; 11 – мотор-редуктор;
- 12 – вертикальная передняя стойка привода для крепления секций; 13 – задняя стойка;
- I – ввод раствора рафината; II – вывод суспензии твёрдых углеводородов;
- III – ввод раствора депарафинированного масла (фильтрата);
- IV – вывод раствора депарафинированного масла

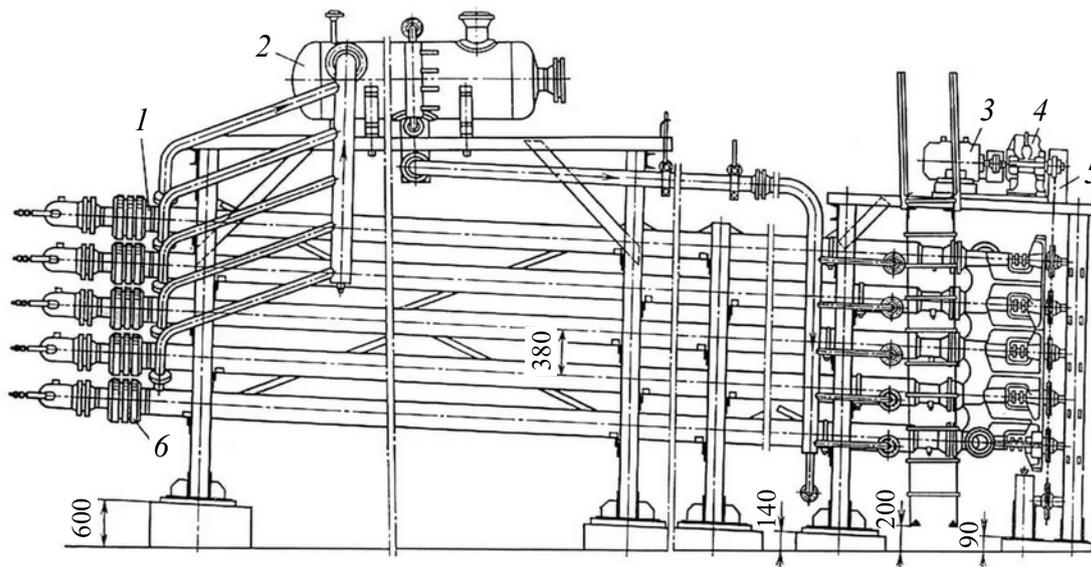


Рис. 18. Аммиачный кристаллизатор:

1 – трубы для аммиака (внешние); 2 – двухсекционный резервуар для аммиака;
3 – электродвигатель; 4 – редуктор; 5 – муфта привода вала; 6 – компенсатор

Помимо скребковых кристаллизаторов возможно использование кристаллизатора смешения (рис. 19).

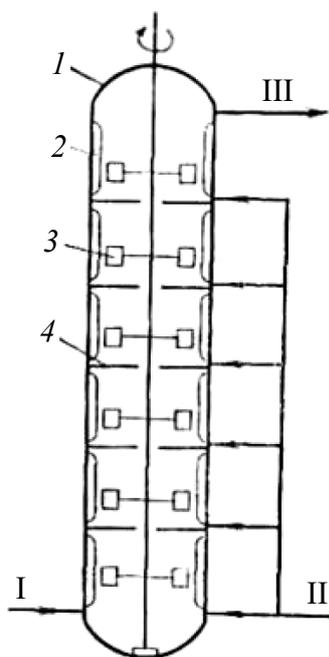


Рис. 19. Схема кристаллизатора смешения:

1 – корпус; 2 – отражатель; 3 – перемешивающее устройство; 4 – перегородка;
I – сырьё, II – холодный растворитель; III – суспензия

Стандартный кристаллизатор смешения представляет собой аппарат колонного типа высотой 17 м. В аппарате охлаждение суспензии осуществляется за счёт ввода холодного растворителя несколькими порциями



по высоте аппарата. За счёт интенсивного перемешивания холодного растворителя с поступающим в аппарат сырьём происходит быстрое выравнивание температур в каждой секции. При охлаждении образуются крупные компактные кристаллы твёрдых углеводов, которые легко отделяются на фильтрах от жидкой фазы.

Такая форма кристаллов твёрдых углеводов позволяет снизить время фильтрования образующейся суспензии на 15–20 % и снизить содержание масла в гаче на 7–10 %. Аппарат снабжён вращающимся валом со скребками в виде лопастей. Подвод сырья осуществляется с низа аппарата, а его вывод – из верхней части аппарата. Один кристаллизатор смешения заменяет три регенеративных кристаллизатора. Скорость охлаждения суспензии в таком кристаллизаторе превышает в 1,5–2 раза скорость охлаждения суспензии в горизонтальном кристаллизаторе. Недостатком такого кристаллизатора является частая поломка движущихся частей. С целью устранения этого недостатка предложен пульсационный кристаллизатор смешения с вводом внутрь аппарата пульсирующего охлаждённого инертного газа, который заменяет вал со скребками. Использование такого аппарата позволяет на 3–5 % мас. увеличить выход депарафинированного масла.

10.2. Аппараты для отделения кристаллов парафина и церезина от раствора депарафинированного масла

Для отделения кристаллов твёрдых углеводов от масла используют метод фильтрования или центрифугирования.

Центрифуги используются в процессе депарафинизации, когда применение фильтрации затруднено или невозможно вследствие недостаточной величины кристаллов, низкой скорости фильтрации, быстрого засорения фильтрующей ткани. Наиболее распространены центрифуги с числом оборотов 15–17 тыс. и 6–7 тыс. об/мин. Первые используются при депарафинизации остаточных рафинатов в бензиновой фракции, а вторые – при депарафинизации рафинатов в дихлорэтаноле.

Наиболее распространённым видом оборудования для отделения кристаллов твёрдых углеводов от масла являются фильтры. Различают фильтры, работающие под давлением, и фильтры, работающие под вакуумом. Схема барабанного вакуумного фильтра представлена на рис. 20.



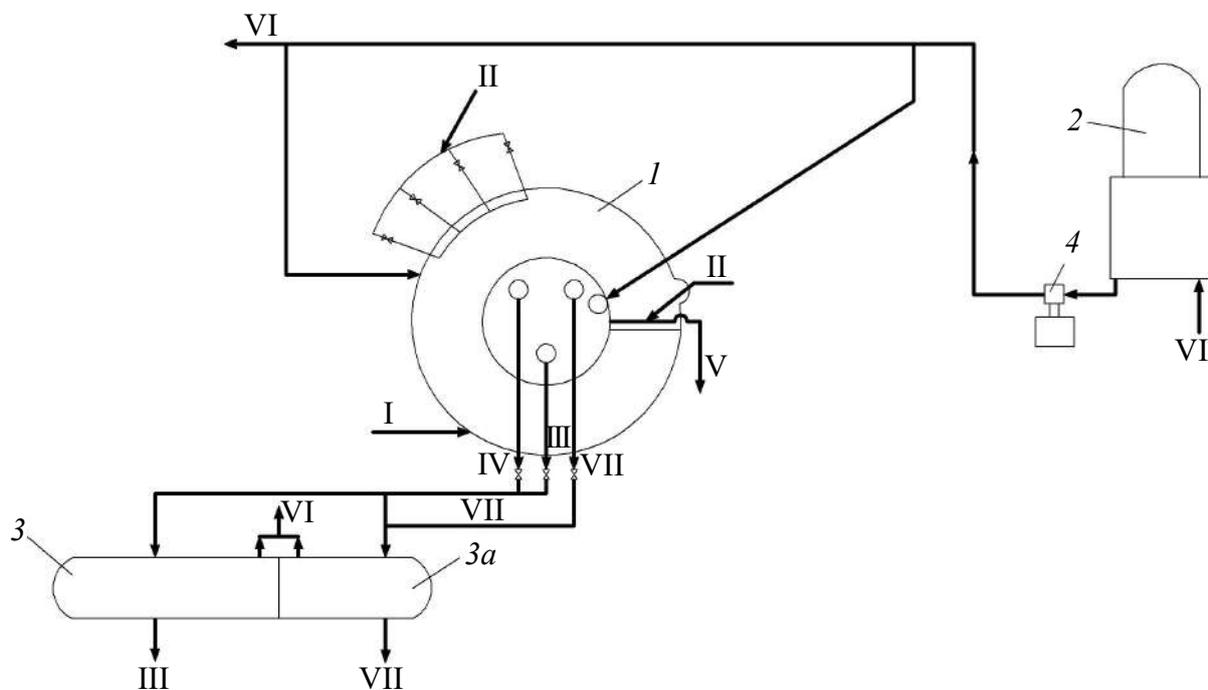


Рис. 20. Схема вакуумного фильтра непрерывного действия:
 1 – вакуумный фильтр; 2 – газгольдер;
 3 – вакуумный приёмник раствора депарафинированного масла;
 3а – вакуумный приёмник фильтрата горячей промывки; 4 – вакуумный компрессор;
 I – суспензия сырья в растворителе; II – растворитель;
 III – раствор депарафинированного масла;
 IV – промывной раствор (фильтрат от холодной промывки осадка);
 V – раствор гача или петролатума; VI – инертный газ; VII – фильтрат горячей промывки

Вакуумный барабанный фильтр состоит из цилиндрического вращающегося барабана, обтянутого фильтровальной тканью, и особого распределительного устройства. Барабан находится внутри корпуса фильтра. Между тканью и поверхностью барабана имеется кольцевая полость, разделённая по окружности продольными перегородками на 30 секций, не соединяющихся между собой. Каждая секция соединена несколькими трубками с распределительным устройством. При помощи последнего осуществляется смена циклов фильтрования. Между барабаном и тканью уложено два слоя сетки с крупными и мелкими ячейками. Фильтровальная ткань закреплена в специальных пазах, по окружности она прижата к барабану прочной проволокой. Корпус барабана тщательно изолирован пробкой.

10.3. Принцип работы вакуумного барабанного фильтра

Охлаждённая суспензия сырья с низа барабанного вакуум-фильтра через три штуцера подаётся в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости поддерживается таким, чтобы в неё была погружена небольшая часть поверхности барабана. Во время эксплуатации фильтра его барабан вращается, фильтрующая поверхность последовательно погружается в сырьевую суспензию.



При этом погруженная в раствор часть барабана начинает работать на фильтрацию под действием вакуума, который создается в секциях барабана. Фильтрат проходит через ткань, а лепёшка остаётся на ткани. При продвижении через сырьевую суспензию слой осадка увеличивается, отфильтрованный раствор депарафинированного масла собирают в ёмкости. После выхода из суспензии лепёшка промывается растворителем. Промывной растворитель подается через специальные коллекторы, расположенные в корпусе фильтра. Промывной раствор прокачивается через фильтровальную ткань и направляется в ёмкость для сбора растворителя. Промытая лепёшка поступает в зону сушки, где из неё отдуваются остатки раствора депарафинированного масла. В фильтре предусматривается возможность отдельного сбора раствора депарафинированного масла, промывного раствора, раствора, поступающего из зоны сушки. Эти фильтраты иначе называют фильтратом верхнего, среднего и нижнего вакуума соответственно. При дальнейшем вращении барабана лепёшка входит в зону отдувки. Отдувка твёрдого осадка применяется для того, чтобы облегчить его снятие с поверхности фильтровальной ткани с помощью скребка (ножа). Снятый твёрдый осадок переваливается через скребок в желоб, где подхватывается шнеком и транспортируется в приёмник для раствора гача или петролатума. После скребка ткань некоторое время не работает, а затем снова погружается в раствор.

Время от времени ткань засоряется, что видно по снижению производительности фильтра. После этого подачу сырья прекращают, по коллектору пропускают горячий растворитель, который промывает поры фильтровальной ткани, а затем его направляют в специальную ёмкость. Такая промывка требуется через 30–35 ч работы. Предусмотрен отдельный сбор горячего растворителя промывки и холодных растворов, что позволяет снизить энергетические затраты на установке. Промышленностью выпускаются стандартные вакуум-фильтры нескольких типоразмеров: Б-40 3,0/4,4; Б-30 3,0/3,4; Б-100 4,0/8; Б100-3,0/10,6. В маркировке фильтра первая цифра обозначает поверхность, вторая – диаметр, третья – длину барабана.

Контрольные вопросы

1. Какое оборудование применяют на установках депарафинизации для кристаллизации твёрдых углеводородов?
2. Для чего внутренние трубы кристаллизаторов оснащены скребками?
3. Для чего кристаллизаторы, охлаждение в которых происходит за счёт испарения хладагента, устанавливают под наклоном?
4. Какие аппараты используют для отделения твёрдой фазы от жидкой?
5. Как устроен и как работает барабанный вакуумный фильтр?
6. Для чего на фильтре промывается фильтровальная ткань и с какой периодичностью?



11. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ КЕТОНОВ

Наиболее распространенным является процесс депарафинизации масляных рафинатов в растворах кетонов. Преимущественное использование кетонов в качестве растворителей для процессов депарафинизации обусловлено следующими причинами.

1. Возможностью использования смешанного растворителя, состоящего из кетона и ароматического углеводорода. Это позволяет регулировать растворяющую способность растворителя, применять его для депарафинизации различных видов сырья при различных температурных условиях.

2. Температурный эффект депарафинизации в этих процессах низок и составляет от 0 до 10 °С.

3. Выход масла в этих процессах достаточно высок.

4. При охлаждении масляного сырья в растворах кетонов образуются кристаллы твёрдых углеводородов, обладающие хорошей кристаллической структурой даже при высоких скоростях охлаждения (100 °С/ч). При этом обеспечивается высокая скорость фильтрации суспензии (от 70 до 140 литров на 1 м³/ч).

5. Температура кипения кетонов невысока (свойства растворителей, применяемых в процессах депарафинизации, приведены в табл. 9).

Таблица 9

Характеристика растворителей, применяемых в процессах депарафинизации

Наименование показателей	МЭК	МПК	МИБК	Толуол	Пропан
Молекулярная масса	72,1	86,13	100,16	92,13	44,09
Плотность при 25 °С, кг/м ³	799,7	812	–	862,3	497,7
Температура, °С:					
– кипения	79,6	101,7	116,9	110,6	–42,06
– плавления	–86,3	–77,8	–84,7	–95,0	–187,6
Скрытая теплота испарения, кДж/кг·К	443,5	–	353,0	361,8	50,1
Теплоёмкость при 20 °С, кДж/кг·К	2,3	–	–	1,26	–
Характеристики азеотропной смеси с водой:					
– температура кипения, °С	73,45	–	87,9	84,1	–
– содержание растворителя, % мас.	89,0	–	75,7	84,4	–

В качестве растворителей в заводской практике используют смеси метилэтикетона и толуола. Содержание кетонов в смеси колеблется от 30 до 75 % мас. Соотношение между растворителем и маслом колеблется от 1 : 3 до 1 : 6 (в массовых соотношениях).



Поскольку в процессе депарафинизации очень важно обеспечить условия для формирования крупных однородных кристаллов, то следует поддерживать достаточно низкие скорости его охлаждения. Использование в качестве растворителей метилэтилкетона или его смесей с толуолом позволяет поддерживать скорость охлаждения порядка 100 °С/ч.

Чем выше содержание кетонов в растворителе, тем лучше структура образующихся кристаллов парафинов, тем легче происходит отделение твёрдой фазы от жидкой при фильтрации. Скорость фильтрации охлаждённой смеси в процессе депарафинизации зависит не только от условий проведения кристаллизации, но и от вязкости растворителя. Высокомолекулярные растворители обладают более высокой вязкостью, поэтому с ростом молекулярной массы кетона снижается скорость фильтрации суспензии.

В процессах депарафинизации с применением кетон-ароматических растворителей серьёзное внимание уделяется обезвоживанию, т. к. присутствие воды не только снижает растворяющую способность растворителя, но вызывает обледенение трубопроводов, коллекторов при пониженных температурах, засорение фильтровальной ткани в процессе фильтрации.

11.1. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации со смешанным растворителем

Установка депарафинизации состоит из двух технологических отделений:

- 1) кристаллизации и фильтрования;
- 2) регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача (петролатума).

Отделение кристаллизации и фильтрования (рис. 21). Сырьё 1 подвергают термообработке в паровом подогревателе 2. Если температура сырья, подаваемого на установку, выше 60 °С, то термообработку не проводят. Далее сырьё охлаждается сначала в водяном холодильнике 3, потом в регенеративных кристаллизаторах 4, где хладогентом служит раствор депарафинированного масла (фильтрат), и, наконец, в аммиачном кристаллизаторе 5, в котором хладогентом является аммиак. Если температура конечного охлаждения раствора сырья ниже минус 30 °С, то в качестве хладогента на последней стадии охлаждения используют этан. Сырьё после кристаллизаторов 4 и 5 каждый раз разбавляют холодным растворителем. Сырьевая суспензия поступает в ёмкость первой ступени фильтрования 6, откуда перетекает в барабанный фильтр первой ступени 7. Твёрдые углеводороды осаждаются в виде лепёшки на поверхности фильтровальной ткани, намотанной на барабан фильтра, а фильтрат просачивается с поверхности барабана через трубу, соответствующей секции барабана.



Трубы собраны в пучок и вращаются вместе с барабаном, далее фильтрат собирается в ёмкости депарафинированного масла 17, откуда через теплообменник 15, кристаллизаторы 4 и 12, теплообменники 10, 11 поступает в отделение регенерации растворителя. Лепёшку гача или петролатума промывают на барабане фильтра 7 от увлечённого масла порцией обезвоженного растворителя, а фильтрат подают в ёмкость 20.

Гач или петролатум отдувают с поверхности ткани барабана фильтра инертным газом и шнеком продавливают в ёмкость 18, куда также подаётся порция растворителя. Раствор гача или петролатума из ёмкости 18 направляется в ёмкость фильтра второй ступени 8, а затем на фильтр второй ступени 9. Твёрдые углеводороды остаются в виде лепёшки на барабане фильтра 9, а фильтрат – некондиционный депарафинизат – собирается в ёмкости 20. Лепёшка промывается порцией растворителя, раствор гача с фильтра второй ступени после смешения с порцией сухого растворителя направляется в ёмкость 23, а затем через кристаллизатор 14 в отделение регенерации растворителя, а некондиционный депарафинизат добавляется к свежему сырью перед кристаллизатором 5.

Отделение регенерации растворителя (рис 22). Удаление растворителя из раствора депарафинированного масла проводится в четыре ступени, т. к. объём растворителя, как правило, значителен. Сначала раствор депарафинированного масла нагревается в теплообменниках 18–20 и паровом подогревателе 22, а затем последовательно проходит колонны 24, 4, 7, 28. В колоннах 24 и 4 поддерживается давление выше атмосферного, что позволяет контролировать объём испарения растворителя. В колонне 7 поддерживается пониженное давление с целью максимального удаления сухого растворителя. Для окончательной отгонки растворителя из раствора депарафинированного масла и доведения содержания растворителя в масле до нормы в низ колонны 28 подаётся водяной пар. Депарафинированное масло выходит с низа колонны 28 и через теплообменник 19 и холодильник 1 отводится с установки. Пары обезвоженного растворителя уходят с верха колонн 4, 24 и 7, конденсируются и охлаждаются в соответствующих конденсаторах-холодильниках и подаются в ёмкость сухого растворителя 3, из которой насосом 2 сухой растворитель возвращается в отделение кристаллизации.

Отгон растворителя из раствора гача может быть организован по трёх- или четырёхступенчатой схеме, как показано на рис. 22 (в колоннах 11, 36, 13 и 41). С верха колонн 11, 36 и 13 отводятся пары влажного растворителя, после конденсации и охлаждения они собираются в ёмкости 9, из которой возвращаются в отделение кристаллизации. С верха колонн 28 и 41 уходит смесь паров растворителя и водяного пара, которая после конденсации и охлаждения поступает в ёмкость 43, где происходит сепарация воды от растворителя. Верхний слой – влажный растворитель – перекачивается в ёмкость 9. Нижний слой, который содержит 15 % МЭК, подаётся в кетоновую колонну 16. С низа колонны 16 выводится в канализацию вода, а с верха уходит азеотропная смесь МЭК и воды, направляемая через конденсатор 15 обратно в ёмкость 43.



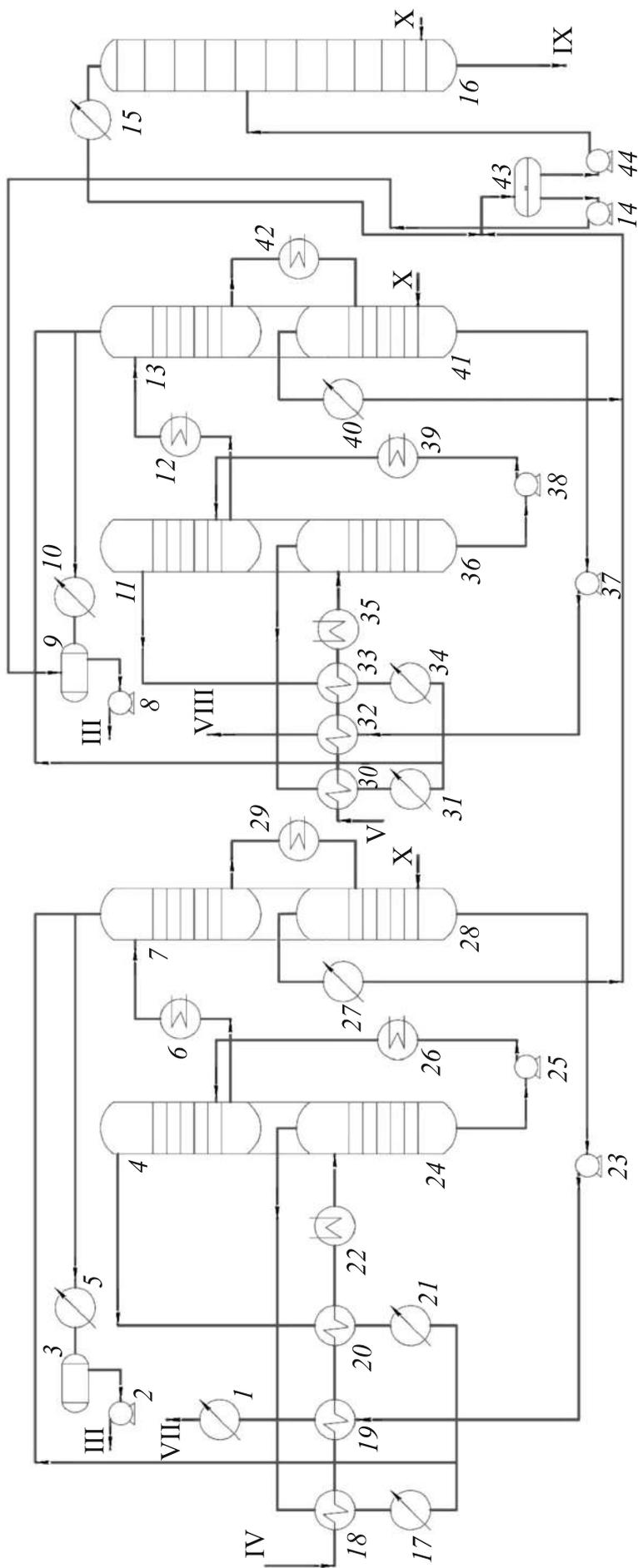


Рис. 22. Технологическая схема установки низкотемпературной депарафинизацирафинагов в кетонсодержащем растворе (отделение регенерации растворителя):

1, 5, 10, 15, 17, 21, 27, 31, 34, 40 – холодильники; 2, 8, 14, 23, 25, 37, 38, 44 – насосы; 3, 9, 43 – ёмкости; 4, 7, 11, 13, 16, 24, 28, 36, 41 – колонны; 6, 12, 22, 26, 29, 35, 39, 42 – пароподогреватели; 18–20, 30, 32, 33 – теплообменники; I – сырьё; II – влажный растворитель; III – сухой растворитель; IV – раствор депарафинированного масла; V – раствор гача или петролагума; VI – аммиак; VII – депарафинированное масло; VIII – гач или петролагум; IX – вода; X – водяной пар

Контрольные вопросы

1. В чём состоят преимущества депарафинизации с использованием кетон-ароматического растворителя?
2. Для чего на установках депарафинизации в отделении кристаллизации и фильтрования исходное сырьё сначала нагревают в пароподогревателе 2, а затем охлаждают в холодильнике 3 (рис. 21)?
3. Почему для промывки парафиновой лепёшки на фильтрах используют только сухой растворитель?
4. Для чего на последней стадии регенерации растворителя как из раствора депарафинированного масла, так и из раствора гача используют подачу водяного пара?



12. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ УСТАНОВКИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ

Принципиальные технологические схемы холодильного отделения

На большинстве установок депарафинизации в качестве хладагента применяют аммиак, а в последнее время – пропан, циркулирующий по замкнутой системе холодильной установки.

Принципиальная схема холодильного отделения с использованием аммиака приведена на рис. 23. Пары аммиака, выходящие из кристаллизатора (испарительная система), через аккумулятор поступают в отделитель жидкости (попадание жидкости в цилиндры компрессора может вывести его из строя), а затем в компрессор, и под давлением 0,25–0,3 МПа нагнетаются в промежуточный сосуд, в котором они доохлаждаются за счёт испарения жидкого аммиака, подаваемого из рабочего ресивера. Из промежуточного сосуда пары аммиака поступают в цилиндр высокого давления компрессора, где сжимаются до давления конденсации (1–1,2 МПа). После этого пары через маслоотделитель вводят в вертикальный кожухотрубчатый водяной конденсатор-холодильник.

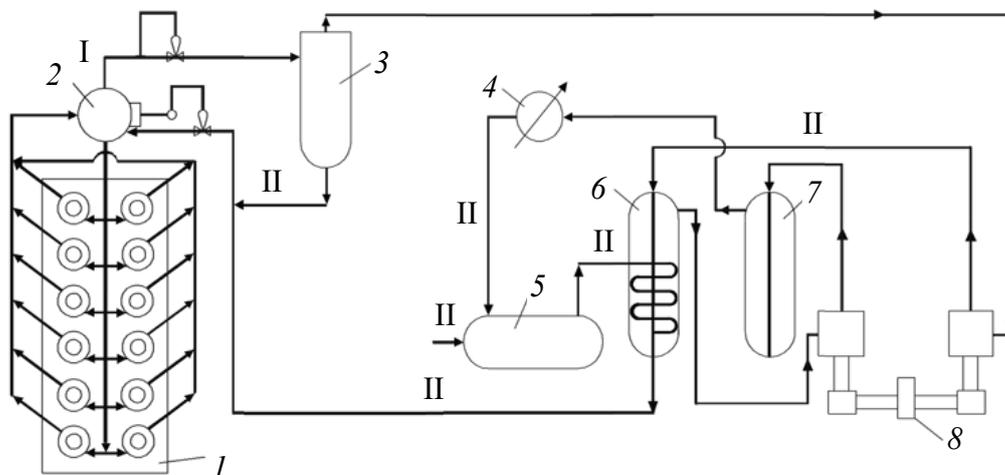


Рис. 23. Принципиальная схема аммиачного

холодильного отделения установки депарафинизации :

- 1 – кристаллизатор; 2 – аккумулятор; 3 – отделитель жидкости;
- 4 – конденсатор-холодильник; 5 – ресивер; 6 – промежуточный сосуд;
- 7 – маслоотделитель; 8 – компрессор; I – пар аммиака; II – жидкий аммиак

Сконденсировавшийся аммиак стекает в ресивер, откуда поступает в змеевик промежуточного сосуда, где переохлаждается от 34–36 °С (температура конденсации) до 0–5 °С за счёт испарения аммиака, содержащегося в сосуде. Переохлажденный аммиак поступает в аккумулятор через клапан, связанный с регулятором уровня, а затем в кристаллизатор, где за счёт его



испарения происходит охлаждение суспензии углеводородов в растворе масла. Температура охлаждаемой смеси на выходе из кристаллизатора регулируется при помощи клапана на линии отсоса паров аммиака из аккумулятора.

Если необходимо увеличить производительность и снизить температуру на линии паров, направляемых на компрессию, то устанавливают дополнительный компрессор. При давлении на приёме 30 кПа и на выходе 90 кПа можно снизить температуру паров аммиака до $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для обеспечения нормальной работы любой аммиачной холодильной установки необходимо герметизировать сальники компрессора и всасывающих магистралей, чтобы воздух не попадал в систему. Все холодные части холодильной установки снабжают пробковой изоляцией.

Принципиальная схема холодильного отделения с использованием жидкого пропана представлена на рис. 24.

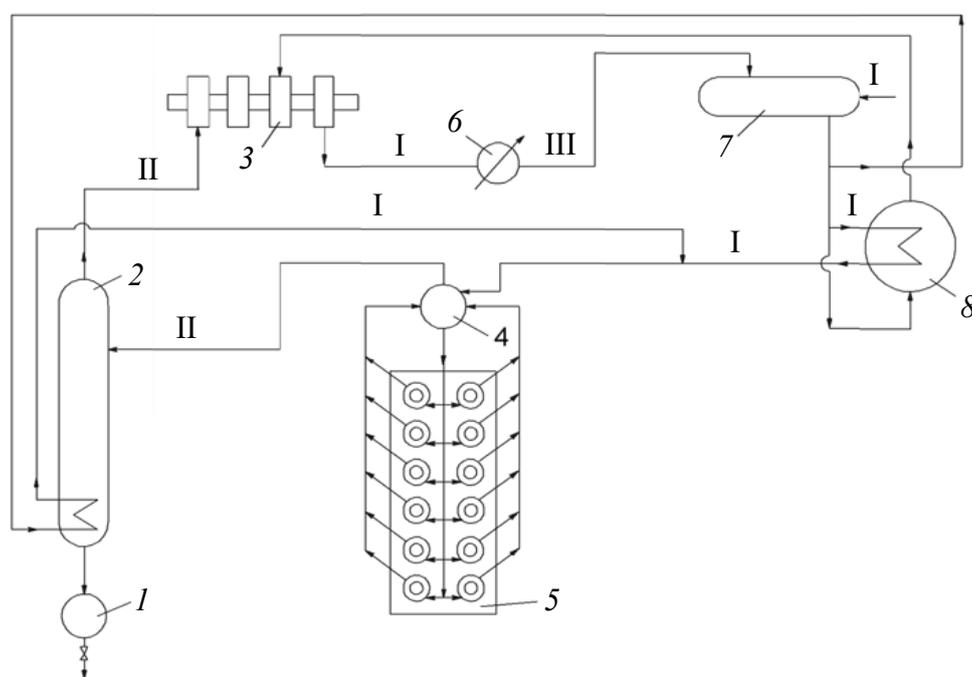


Рис. 24. Принципиальная схема

пропанового холодильного отделения установки депарафинизации:

- 1 – дренажная ёмкость; 2 – отделитель жидкости; 3 – турбокомпрессор;
- 4 – аккумулятор; 5 – кристаллизатор; 6 – водяной конденсатор-холодильник;
- 7 – приёмник жидкого пропана; 8 – промежуточный сосуд (переохладитель);
- I – жидкий пропан; II – пары пропана; III – вода

Пары пропана из аккумулятора через отделитель жидкости поступают в турбокомпрессор, далее в конденсатор-холодильник, где конденсируются, после чего жидкий пропан стекает в приёмник, откуда поступает в трубное пространство промежуточного сосуда, где переохлаждается за счёт испарения пропана, подаваемого в межтрубное пространство и отсасываемого турбокомпрессором. Часть жидкого пропана из приёмника напрямую поступает



в змеевик отделителя жидкости, где охлаждается за счёт испарения жидкого пропана. Далее охлажденный жидкий пропан из отделителя жидкости смешивается с потоком жидкого пропана, поступающего из промежуточного сосуда, после чего поступает в аккумулятор кристаллизатора. При использовании пропанового охлаждения необходимо предъявлять более высокие требования по соблюдению техники безопасности, чем при использовании аммиака. Это связано с низкими пределами взрываемости смесей пропана с воздухом, отсутствием запаха у пропана.

Аммиачное охлаждение обычно используется, если на установках депарафинизации требуется охлаждение до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. к. температура кипения аммиака при атмосферном давлении составляет $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для достижения более глубокого охлаждения требуется создание вакуума. Пропановое охлаждение используется при температурах до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. к. температура кипения пропана при атмосферном давлении составляет $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. На установках глубокой депарафинизации для достижения температуры до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют этановое охлаждение. Аммиачное охлаждение в этих условиях невозможно поскольку аммиак имеет температуру застывания $-77,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. В каких случаях на установках депарафинизации в качестве хладагента используют аммиак, пропан и этан?
2. Чем отличается холодильное отделение для подготовки пропана от отделения для подготовки аммиака в качестве хладагента установок депарафинизации?



13. ПРОИЗВОДСТВО ПАРАФИНОВ И ЦЕРЕЗИНОВ

Отходы производства дистиллятных масел – гачи, и остаточных масел – петролатумы, являются сырьём для производства таких ценных продуктов, как парафины и церезины.

В органической химии парафины – это предельные углеводороды алканового ряда (жирные, алифатические) с общей формулой C_nH_{2n+2} .

В технике понятие парафин означает продукт, который представляет собой массу, состоящую из углеводородов предельного ряда и имеющую белый или желтоватый цвет, в зависимости от наличия в них масел и смол.

Основными показателями, по которым отличаются парафины разных сортов, являются: температура плавления, содержание масла (% мас.).

В соответствии с ГОСТ 23683-89 различают:

- высокоочищенные пищевые парафины марок П-1, П-2;
- высокоочищенные парафины марок В₂, В₃, В₄, В₅;
- очищенные парафины марок Т-1, Т-2, Т-3, С.

Парафины марки П-1 применяют для изготовления тары и упаковочных материалов жёсткой конструкции, клеев, расплавов, имеющих соприкосновение с пищевыми продуктами.

Парафины марки П-2 используют для покрытия и пропитки гибкой упаковки для покрытия деревянных, бетонных, металлических ёмкостей для хранения пищевых продуктов, в производстве восков, косметических препаратов, медицинских изделий.

Парафины марок В₂, В₃, В₄, В₅ применяют для различных отраслей промышленности (В₂ – для производства резинотехнических изделий).

Парафины марки Т-1 применяются для производства свечей, Т-2 – в нефтехимической и химической промышленности, Т-3 – для пропитки бумаги, картона, текстиля, в нефтехимической промышленности.

Парафин марки С используют в нефтехимической промышленности для производства синтетических жирных кислот.

Товарные парафины в зависимости от марки имеют температуру плавления от 45 до 62 °С, а содержание масла от 0,45 до 3,00 % мас.

Церезины – это чаще пластичные, чем твёрдые вещества, выделенные из остаточных продуктов с температурой каплепадения от 60–65 до 80–94 °С с содержанием масла менее 1 % от белого до светло-коричневого цвета.

Церезины применяются для изготовления паро-, водо- и жиронепроницаемых тканей и картона, а также в производстве пластичных смазок. Различают 5 марок церезинов (65, 70, 75, 80, 80Э), отличающихся в основном по температурам каплепадения.



Наиболее распространённым методом получения твёрдых парафинов является метод обезмасливания с применением избирательных растворителей. Этот метод может применяться для любого вида сырья: от дистиллятов дизельного топлива до тяжёлых остаточных продуктов.

Чаще всего в процессе обезмасливания в качестве растворителя используется смесь кетона с толуолом или бензолом.

Сырьём для производства твердых парафинов и церезинов служат гачи и петролатумы, получаемые при депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов.

Контрольные вопросы

1. Где используются твёрдые парафины?
2. Какие марки парафинов выпускаются в РФ?
3. Что является сырьем для производства товарных парафинов и церезинов?



14. ПРИНЦИПАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ ГАЧА

Сырьё-гач из резервуара при 70–90 °С подаётся в тройник смешения, где смешивается со свежим растворителем (рис. 25). Температура растворителя 30–40 °С. Содержание растворителя в смеси 35–37 % мас. Из тройника смешения смесь проходит через паровой подогреватель 1, где нагревается до 70–80 °С и далее под давлением 1,0–1,2 МПа прокачивается последовательно через водяной холодильник 2 и скребковые регенеративные кристаллизаторы типа «труба в трубе» 3. По мере охлаждения сырьевой суспензии в неё вводится растворитель порциями, чтобы обеспечить нормальную прокачиваемость суспензии. Очередная порция растворителя суспензии должна быть на 2–4 °С выше температуры сырья. Хладоагентом в регенеративных кристаллизаторах является отходящий с установки фильтрат первой ступени. После регенеративных кристаллизаторов суспензия поступает в аммиачные кристаллизаторы 4. На выходе из предпоследнего кристаллизатора сырьевую смесь разбавляют раствором охлаждённого фильтрата, поступающего со второй ступени фильтрации. Этот фильтрат обычно на 90–97 % мас. состоит из растворителя. Из последнего кристаллизатора суспензия выходит с температурой 0–(–5) °С. С этой температурой смесь направляется в сборник сырьевой суспензии 11, откуда самотёком поступает в фильтры первой ступени фильтрации 12. На фильтрах первой ступени происходит отделение основной части масла из раствора гача. Фильтрат направляют в приёмник 13, откуда его откачивают на блок регенерации растворителя из фильтрата первой ступени, а частично обезмасленный парафин с фильтров 12 в ёмкость 15. В корыто шнека фильтров первой ступени вводится растворитель для разбавления парафина перед второй ступенью фильтрации в соотношении 4 : 1–8 : 1. Смесь из ёмкости 14 перекачивается в напорную ёмкость 15, откуда суспензия подаётся в фильтры второй ступени 16. Температура фильтрации на второй ступени поддерживается на уровне от 5 до 10 °С. Фильтрат второй ступени отводится в ёмкость 17, откуда подаётся на разбавление сырья перед первой ступенью фильтрации. Лепёшка парафина-сырца после промывки растворителем отдувается с барабана фильтра инертным газом, шнеком направляется в приёмник 18, откуда подаётся на блок регенерации растворителя из раствора парафина.



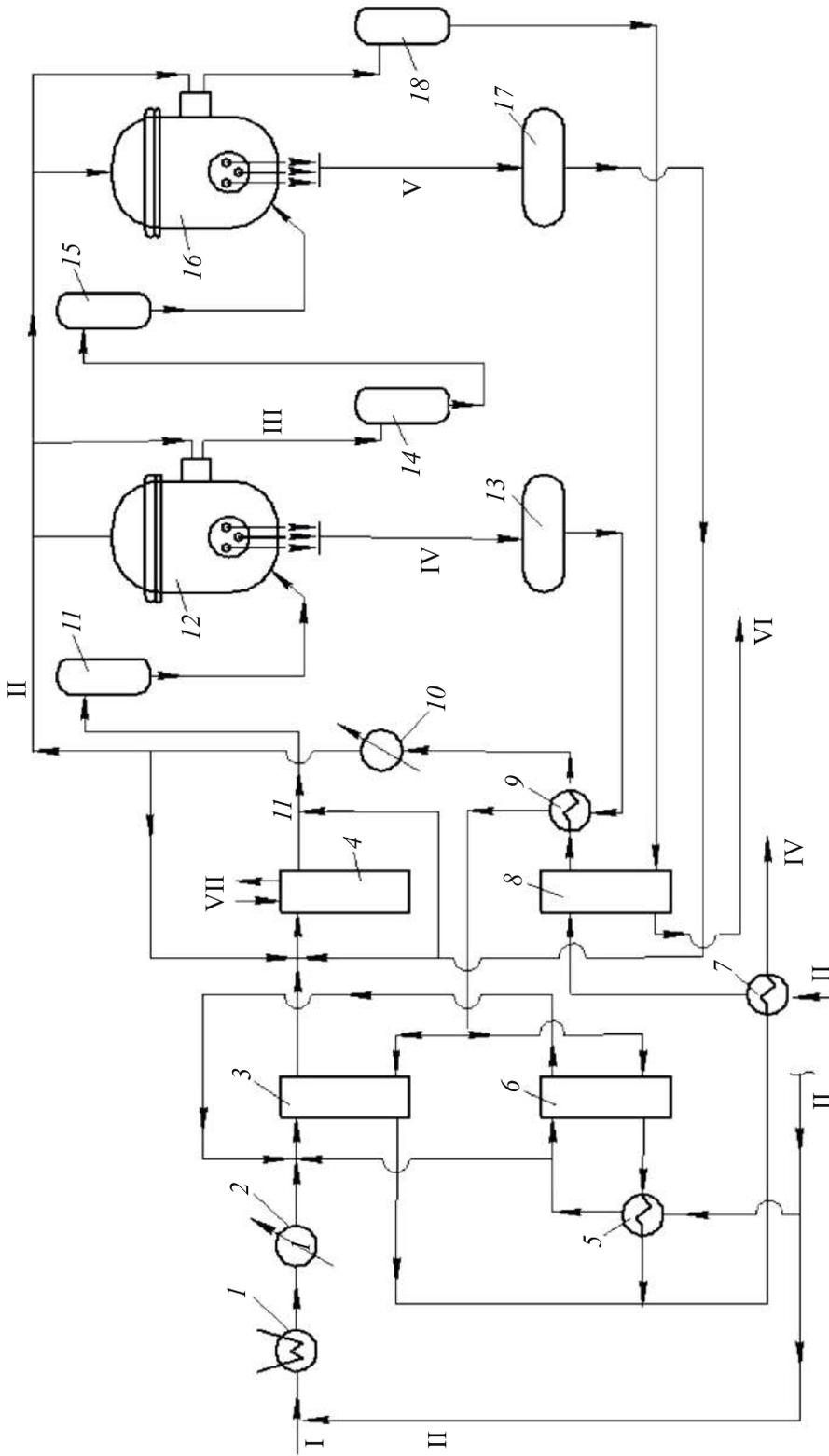


Рис. 25. Принципиальная технологическая схема кристаллизационного

и фильтровального отделений установки обезмасливания в кетонароматическом растворе:

1 – подогреватель; 2 – холодильник; 3, 6, 8 – регенеративные кристаллизаторы; 4 – аммиачный кристаллизатор;

5, 7, 9 – теплообменники; 10 – аммиачный холодильник; 11 – приёмник суспензии для фильтра первой ступени; 12, 16 – фильтры; 13 – сборник раствора фильтра первой ступени; 14 – сборник суспензий парафина первой ступени; 15 – приёмник суспензии для фильтра второй ступени; 17 – сборник раствора фильтра второй ступени; 18 – сборник суспензий парафина второй ступени;

I – сырьё; II – растворитель; III – суспензия твердых углеводородов; IV – раствор фильтра первой ступени;

V – раствор парафина на регенерацию растворителя; VII – аммиак

Регенерация растворителя осуществляется на двух блоках (аналогично установке депарафинизации масляного сырья): блоке регенерации растворителя из фильтрата первой ступени, она обычно осуществляется в трёх колоннах, и блоке регенерации растворителя из раствора парафина – в трёх колоннах. Первые колонны – испарительные, в них происходит отделение основной части растворителя, а последние колонны – отпарные, в них происходит удаление остатков растворителя при помощи водяного пара. Растворитель, выходящий из этих колонн, содержит значительное количество влаги, подлежащей удалению. Для удаления влаги служит блок обезвоживания растворителя. Этот блок аналогичен блоку обезвоживания растворителя в процессе депарафинизации. Примерный материальный баланс установки обезмасливания гача приведён в табл. 10.

Таблица 10

Сводный материальный баланс установки обезмасливания гача

Взято		Получено	
Гач, %	100	Раствор парафина, в том числе:	
Растворитель, %	500	– парафина, %	56
		– растворитель, %	132
		Всего	188
		Раствор масла:	
		– отходы масла (слоп – вокс), %	44
		– растворитель, %	368
		Всего	412
Итого	600	Итого	600

Отличие процессов депарафинизации от процессов обезмасливания состоит в том, что на стадии обезмасливания температуры выше, чем на стадии депарафинизации, кратность разбавления гача растворителем тоже выше, чем при депарафинизации. В связи с тем, что аппаратное оформление процессов обезмасливания гачей и применяемые растворители аналогичны оборудованию и растворителям, используемым в процессах депарафинизации рафинатов, на ряде предприятий было предложено объединить эти процессы в один. При этом депарафинированное масло и парафин получают в три, а на некоторых предприятиях в четыре ступени. Комбинирование этих процессов существенно сокращает общее количество оборудования, снижаются затраты на регенерацию растворителя, появляется возможность расширить ассортимент получаемых продуктов. На таких установках можно получать масла нескольких сортов и несколько сортов парафина. Однако процесс становится менее гибким, и для получения планируемых показателей требуется чёткое соблюдение всех норм технологического режима. Другим недостатком совмещённых процессов является громоздкость установок.



Комбинирование установок возможно по нескольким вариантам (рис. 26–31). Чаще всего это процессы осуществляются в три ступени фильтрации. При этом возможны варианты изменения температуры (T) фильтрования по ступеням.

1. Вариант с одинаковыми температурами фильтрации на всех ступенях (рис. 26).

Фильтрат первой ступени используется в производстве масел, а фильтраты последующих ступеней возвращаются на разбавление сырья предыдущих ступеней. Первая ступень – это ступень депарафинизации сырья, а последующие – обезмасливание гачей. Доочистка парафина на третьей ступени происходит за счёт разбавления и промывки осадка.

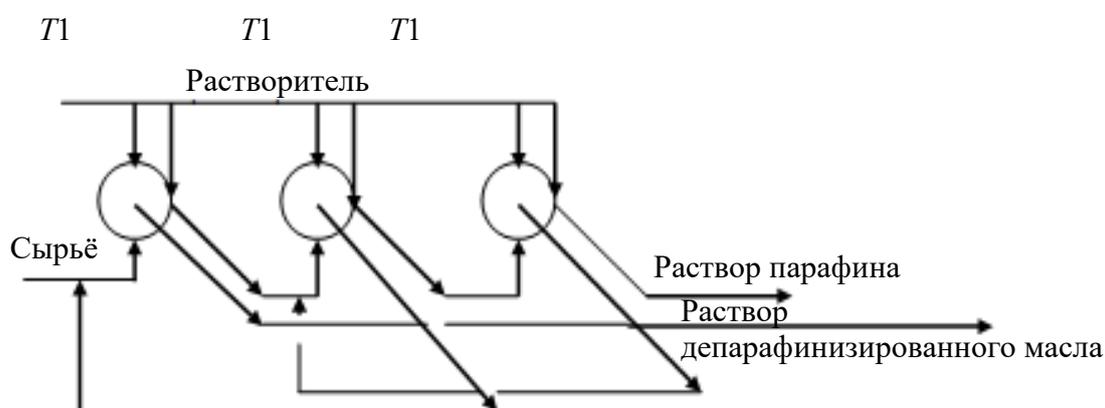


Рис. 26. Вариант с одинаковыми температурами фильтрации на всех ступенях

2. Доочистка парафина может осуществляться не только за счёт разбавления и промывки осадка, но и за счёт повышения температуры обезмасливания на третьей ступени, т. е. $T_2 > T_1$ (рис. 27).

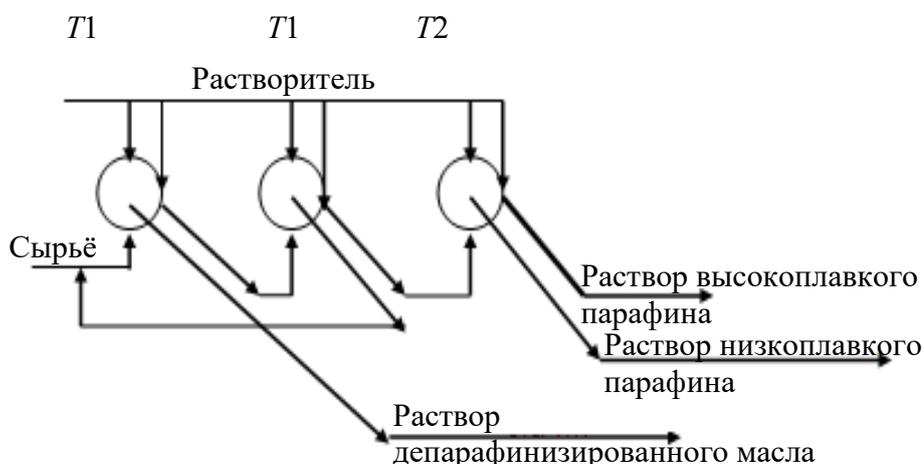


Рис. 27. Вариант с повышением температуры обезмасливания на третьей ступени



3. Температура на второй и третьей ступенях выше, чем на первой, т. е. $T_2 > T_1$. Парафин, полученный по этому варианту, чище, чем в предыдущем (рис. 28).

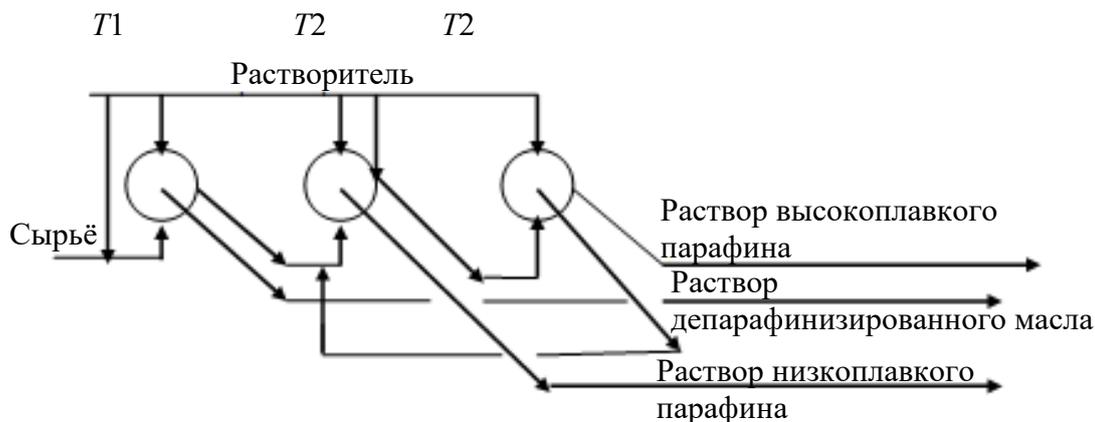


Рис. 28. Вариант с температурой на второй и третьей ступенях выше, чем на первой

4. В этом варианте первая и вторая – ступени обезмасливания гача, третья ступень – депарафинизация. По этой схеме можно получить три продукта: депарафинированное масло и два сорта парафина ($T_2 > T_1$).

Перед ступенью депарафинизации фильтрат доохлаждается до T_1 (рис. 29).

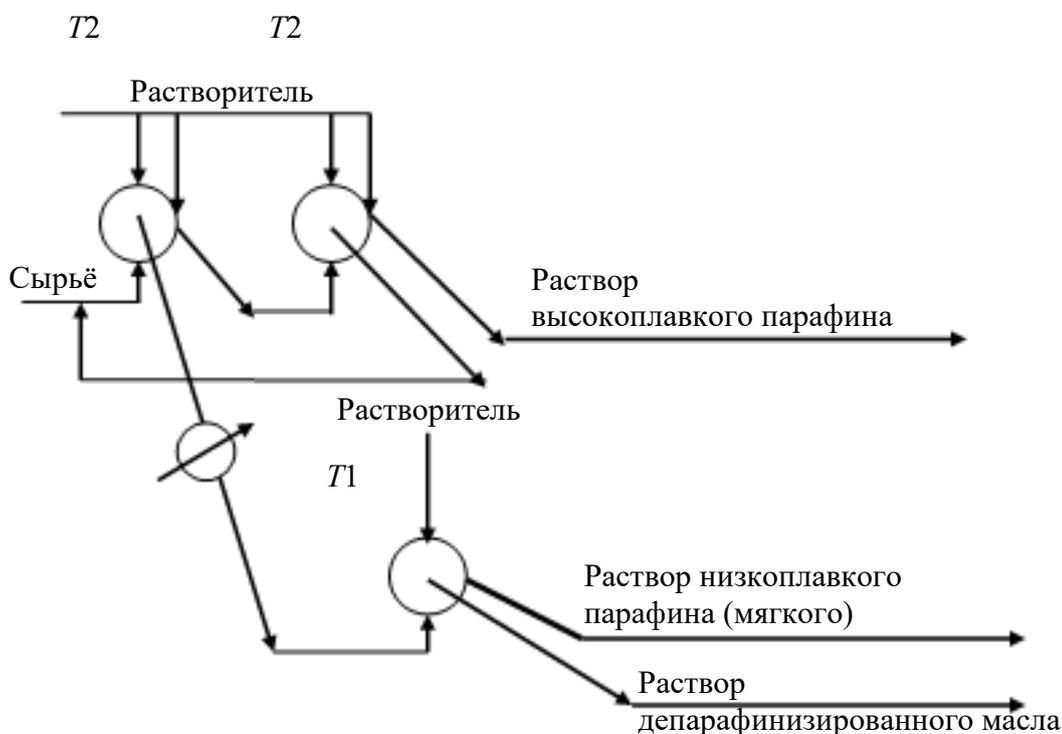


Рис. 29. Вариант, где первая и вторая – ступени обезмасливания гача, третья ступень – депарафинизация



5. В представленном варианте температура на первой ступени (T_2) выше, чем на последующих (рис. 30).

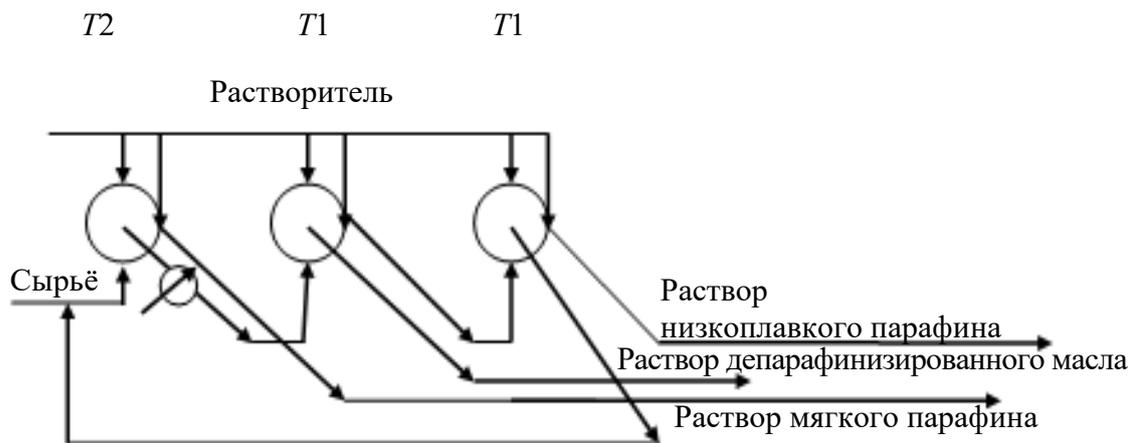


Рис. 30. Вариант с температурой на первой ступени выше, чем на последующих

При этом с первой ступени выводится раствор низкоплавкого мягкого парафина и фильтрат, который доохлаждается до температуры T_1 и поступает на фильтрацию на вторую ступень. Со второй ступени выводится раствор депарафинированного масла и раствор гача, поступающий после разбавления растворителем на третью ступень, где выделяется низкоплавкий парафин и фильтрат третьей ступени. Фильтрат третьей ступени, содержащий небольшое количество масла, возвращается на разбавление исходного сырья, что позволяет снизить объём свежего растворителя.

6. В приведённом варианте температура первой ступени фильтрования ниже, чем температура на второй ступени. Это ступень депарафинизации, и основным продуктом этой ступени является депарафинированное масло (рис. 31).

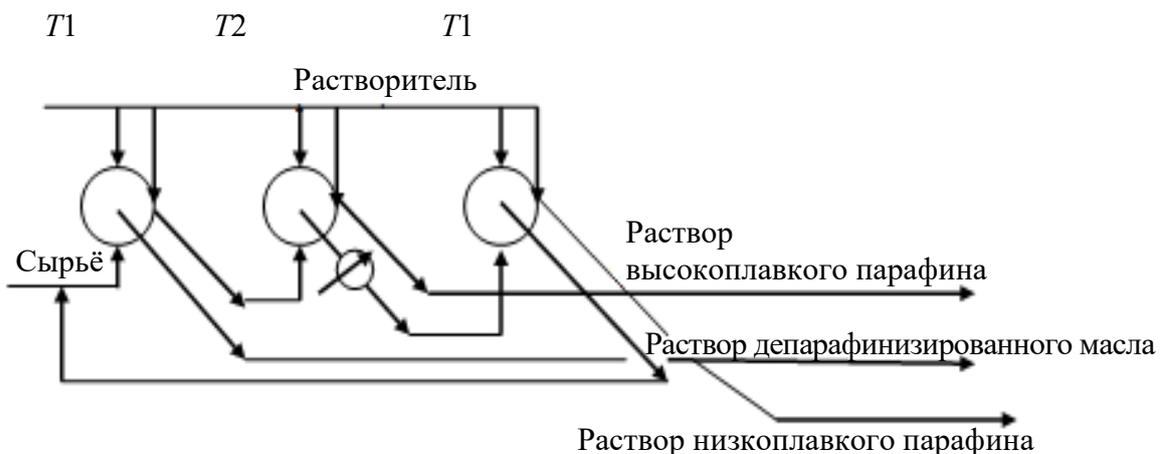


Рис. 31. Вариант с температурой первой ступени фильтрования ниже, чем температура на второй ступени



Полученный раствор гача с первой ступени направляют на вторую ступень фильтрования, температура которой выше, чем на предыдущей ступени за счёт подачи растворителя в шнек фильтра первой ступени с соответствующей температурой. На второй ступени выделяют раствор высокоплавкого парафина и фильтрат. Последний доохлаждают и направляют на третью ступень фильтрования. На третьей ступени фильтрования дополнительно выделяют раствор низкоплавкого парафина и раствор фильтрата. Раствор фильтрата возвращают на разбавление исходного сырья. Это позволяет экономить свежий растворитель, поступающий на разбавление.

Контрольные вопросы

1. В чём состоит отличие процессов обезмасливания гачей от процессов депарафинизации рафинатов?
2. Что являлось предпосылкой комбинирования процессов депарафинизации и обезмасливания?
3. Какие варианты комбинирования процессов депарафинизации и обезмасливания вы знаете?



15. ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАФИНА МЕТОДОМ ФИЛЬТРПРЕССОВАНИЯ И ПОТЕНИЯ

Метод фильтрпрессования и потения – это метод получения парафиновых углеводородов без применения растворителей. Он используется при переработке высокопарафинистых дистиллятов (содержание парафина от 30 до 40 % мас. и выше) с вязкостью порядка 9–11 сСт при 50 °С, с температурой застывания от 20 до 30 °С. Дистиллят получают тщательной ректификацией масляных фракций, не допуская попадания высококипящих компонентов. Для этого процесса желательно использование узких дистиллятных фракций.

Процесс, как следует из его названия, состоит из двух стадий. Первая стадия процесса заключается в охлаждении предварительно нагретого парафинистого дистиллята. Парафинистый дистиллят из ёмкости хранения с температурой 70 °С прокачивают насосом через оросительный холодильник, затем через регенеративный кристаллизатор, охлаждаемый отходящим фильтратом, а далее хладоагентом – водным раствором хлористого кальция.

Используют два варианта процесса: двухступенчатый и одноступенчатый.

По первому варианту на первой ступени дистиллят охлаждают до 12–16 °С. Выделившийся гач отфильтровывают. Фильтрат охлаждают до –2–2 °С, а гач снова отфильтровывают. Смесь гачей направляют на ступень обезмасливания.

По второму варианту дистиллят предварительно разбавляют отеками от обезмасливания гача и фильтруют при 2–3 °С (иногда разбавляют и фильтратом, и отеками), затем расплавляют, охлаждают до более высокой температуры и вновь фильтруют. Фильтрацию проводят на рамочных фильтрах через плотную ткань (бельтинг) под давлением 2,0–3,0 МПа в ряде конических тарелок (рис. 32), имеющих размеры в поперечнике 3 × 12 м и глубину 0,20–0,40 м. Тарелки находятся в теплоизолированных помещениях одна над другой. Каждая тарелка разделена на 4 секции. Дно тарелки представляет собой перевернутую пирамиду, из вершины которой по трубам сливается так называемый отёк. В каждой тарелке имеется горизонтальная решётка, на неё положены два ряда сетки из оцинкованной проволоки с ячейками размером 25 мм. Над сетками смонтирован змеевик для нагрева и охлаждения гача и парафина. Под решёткой располагается маточник для подачи водяного пара.



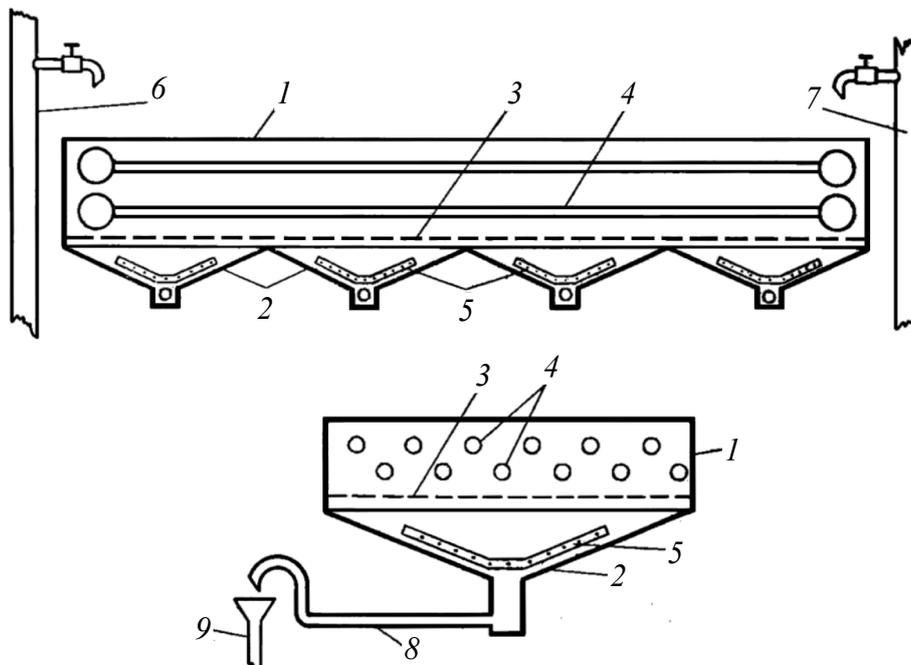


Рис. 32. Схема камер потения:

- 1 – корпус тарелки; 2 – пирамидальное днище тарелки; 3 – сетка; 4 – змеевики;
 5 – маточник для острого водяного пара; 6 – стояк для залива воды в тарелку;
 7 – стояк для залива гача в тарелку; 8 – отвод отёка; 9 – воронка для вывода отека

Перед началом проведения процесса очистки гача, названного потением, тарелки заполняют водой чуть выше сетки, а затем на тарелки закачивают нагретый жидкий гач. Присутствие воды предотвращает засорение маточника парафином и гачем. После заполнения тарелок через змеевики, расположенные над тарелками, пропускают холодную воду, с помощью которой гач охлаждают до температуры на 6–8 °С ниже температуры его плавления. Затем камеру закрывают, воду, скопившуюся под гачем, сливают, а через змеевики пропускают воду, которую медленно нагревают со скоростью 1 °С в минуту. При таком нагреве масло постепенно выплавляется из гача и стекает по трубам в ёмкости для сбора отёка. В этом процессе масло выделяется на поверхности парафина в виде капелек, поэтому процесс называют потением.

Процесс потения продолжается до 40 ч, пока анализ парафина на содержание масла не достигнет требуемого значения. После этого через маточник подают водяной пар, парафин расплавляют и направляют в специальный резервуар. Готовый товарный белый парафин содержит 1–2 % мас. масла, имеет температуру плавления 50–56 °С.

Контрольные вопросы

1. Почему процесс получения парафина без использования растворителей называют процессом фильтпрессования и потения?
2. Для чего перед загрузкой парафина в тарелки наливают холодную воду?
3. С какой целью на установке применяют водяной пар?



16. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ

Жидкие парафиновые углеводороды (C_{10} – C_{12}) находят применение для производства синтетических моющих средств, белковых веществ и других продуктов нефтехимического синтеза. Для промышленного производства жидких парафинов предложено несколько методов:

- депарафинизация и обезмасливание лёгких дистиллятных фракций методом кристаллизации с применением растворителей;
- карбамидная депарафинизация;
- адсорбция на цеолитах.

Депарафинизация и обезмасливание легких дистиллятных фракций методом кристаллизации с применением растворителей осуществляется по той же технологии, что и получение твёрдых парафинов, но при этом в каждом конкретном случае необходимо подбирать состав и кратность разбавления сырья растворителем и глубину конечного охлаждения.

Процесс карбамидной депарафинизации получил широкое распространение в мировой практике в 70-е гг. XX в. Полученный в этом процессе парафин предполагалось использовать преимущественно для производства белковых веществ и зимних дизельных топлив.

16.1. Депарафинизация при помощи карбамида

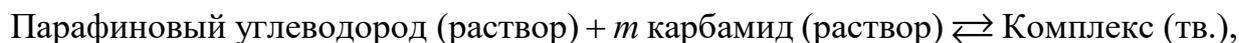
Процесс депарафинизации с применением селективных растворителей связан с необходимостью поддерживать отрицательные температуры, а это вызывает существенное удорожание конечных продуктов. Поэтому перед исследователями всегда стоял вопрос о создании такого процесса удаления парафиновых углеводородов, который не требовал бы охлаждения исходного сырья и растворителя.

В 1940 г. немецкий химик Бенген установил, что карбамид, или мочеви́на (NH_2CONH_2), образует комплексы с парафиновыми углеводородами даже при комнатной температуре, при повышении температуры комплекс разрушается. Это открытие легло в основу принципиально нового процесса – карбамидной депарафинизации. Учёные всего мира взялись за разработку различных вариантов технологии проведения этого процесса, и в 1951 г. в США была введена в эксплуатацию первая установка карбамидной депарафинизации.

Исследование свойств карбамида показало, что чистый карбамид имеет тетрагональную структуру, его молекулы плотно упакованы и свободные пространства, где могут разместиться молекулы другого вещества, отсутствуют. В присутствии парафиновых углеводородов, способных к образованию комплекса, структура карбамида преобразуется из тетрагональной



в гексагональную. Молекулы карбамида используют прямую цепь парафинового углеводорода в качестве основания, закручиваясь вокруг него в виде спирали и образуя структуру, напоминающую пчелиные соты. Вокруг молекулы *n*-алкана закручиваются три взаимопроникающие спирали молекул карбамида. Эти спирали связаны водородными связями и образуют стенки гексагональных каналов. В гексагональной структуре установлено укорочение двух водородных связей с $2,99 \cdot 10^{-10}$ до $2,93 \cdot 10^{-10}$ м, что делает её энергетически более прочной. Молекулы карбамида повёрнуты относительно друг друга на 120° (рис. 33). В узкой части поперечник канала составляет $4,9 \cdot 10^{-10}$ м, а в широкой $6 \cdot 10^{-10}$ м. Поперечное сечение цепочки парафинового углеводорода составляет от $3,8 \cdot 10^{-10}$ до $4,2 \cdot 10^{-10}$ м. Углеводороды с сечением больше $4,2 \cdot 10^{-10}$ м комплекс с карбамидом не образуют. Комплексы карбамида в основном возникают с соединениями, имеющими прямую или малоразветвленную цепь углеродных атомов. Требуется некоторая длина цепи для образования комплекса. Минимальная длина цепи нормального парафинового углеводорода, вступающего в комплекс с карбамидом, составляет 6 углеродных атомов. При наличии в молекуле *n*-алкана боковой группы требуется, чтобы прямая часть содержала 10–13 атомов углерода, а при наличии этильной группы – не менее 24 углеродных атомов. Для образования комплекса с замещёнными бензола или циклогексана число атомов углерода в прямой цепи должно быть не менее 18. Явление комплексобразования можно записать в виде следующего уравнения:



где m – число молей карбамида на 1 моль углеводорода, обычно $m = 0,65n + 1,51$, где n – число атомов углерода в цепи.

Чем длиннее цепь *n*-алкана, тем легче образуется комплекс.

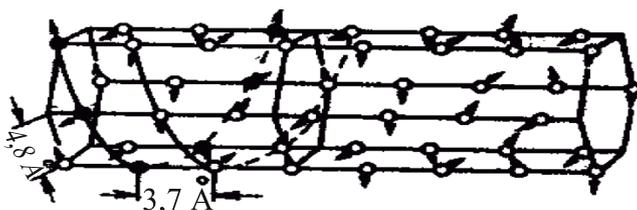


Рис. 33. Схема решётки комплекса карбамида

Образование комплексных соединений с карбамидом – процесс экзотермический. Теплота реакции складывается из трёх составляющих:

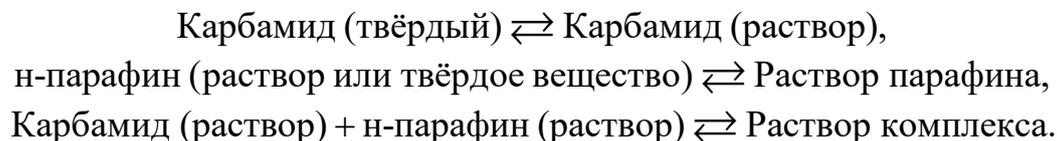
- 1) преодоление сил межмолекулярного сцепления молекул парафина. Этот эффект численно равен теплоте испарения;
- 2) тепло, выделяемое при ориентации молекул карбамида относительно молекул парафина (экзотермический процесс);
- 3) тепло, поглощаемое при переходе карбамида из тетрагональной в гексагональную модификацию (эндотермический процесс).



Суммарная теплота образования комплекса может быть рассчитана по уравнению Редлиха:

$$\Delta H = -6,5 + 2,37m.$$

Образование комплекса зависит от строения и физического состояния, в котором находится карбамид. При образовании комплексов наблюдаются следующие равновесия:



Равновесие сдвигается вправо, в сторону разложения комплекса при повышении температуры, при добавлении растворителей карбамида и парафина. Низкомолекулярные нормальные углеводороды образуют менее стабильный комплекс, чем высокомолекулярные.

На рис. 33 светлыми кружками показаны кислородные атомы молекул карбамида. Шесть атомов кислорода одной элементарной ячейки карбамида затемнены. Стрелками показаны углы, под которыми молекулы карбамида располагаются относительно друг друга.

Комплексообразование имеет характер как химического, так и физического процесса: с одной стороны, карбамид и парафин вступают во взаимодействие в строгих пропорциях, образуя новое соединение, обладающее собственным набором характеристик и свойств, с другой стороны, возможность образования комплекса определяется пространственными параметрами реагирующих с карбамидом молекул в большей степени, чем их химической природой. По этим признакам комплексообразование парафина с карбамидом можно отнести к физико-химическим процессам.

Основные факторы, влияющие на процесс образования комплекса карбамида n-алканами

На процесс образования комплекса карбамида с углеводородами оказывают влияние следующие факторы: качество сырья, давление, температура, количество и качество карбамида, природа применяемых растворителей, кратность разбавления растворителем, природа и количество применяемого активатора, длительность и интенсивность контакта.

Качество сырья. Метод выделения парафинов комплексообразованием обычно применяют для дизельных фракций. Использование более тяжёлых фракций в этом процессе нежелательно, т. к/ в этом случае в процесс образования комплекса вступают не только парафиновые, но и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями и изопарафины. При этом выделенные парафины не обладают необходимыми товарными качествами. Сырьё, содержащее в своём составе смолы и механические примеси, труднее подвергается комплексообразованию.



Давление. Комплексообразование протекает при атмосферном давлении. Повышение давления способствует вовлечению в комплекс низкомолекулярных углеводородов и повышению стабильности этих комплексов.

Температура. Одним из достоинств процесса карбамидной депарафинизации является возможность проведения его при невысоких температурах от 20 до 40 °С. Повышение температуры приводит к увеличению взаимной растворимости реагирующих продуктов, понижению вязкости их смеси, улучшению условий контакта и, как следствие, к разложению комплекса и уменьшению отбора n-алканов от потенциала.

Для большинства дизельных фракций, выкипающих в пределах от 200 до 350 °С, изменение температуры комплексообразования от 20 до 30 °С не вызывает существенных изменений выхода n-алканов и изменения температуры застывания дизельных топлив.

При повышении температуры до 60–75 °С происходит разложение комплекса.

Агрегатное состояние карбамида. В процессе карбамидной депарафинизации можно использовать карбамид в кристаллическом состоянии в виде насыщенных растворов в кетонах, спиртах, эфирах и воде, а также в виде пульпы (смеси воды и карбамида). Наиболее активен кристаллический карбамид с размером частиц 0,2–0,3 мм. Процесс депарафинизации на таком карбамиде заканчивается через 10–15 мин. Активность циркулирующего карбамида по мере его загрязнения снижается, поэтому его чистят активированным углем.

Исследованиями процесса карбамидной депарафинизации было установлено, что на скорость образования комплекса оказывает влияние степень измельченности исходного карбамида: чем более измельчен исходный карбамид, тем быстрее образуется комплекс.

Длительность и интенсивность контакта. Длительность контакта сырья, карбамида, активатора и растворителя оказывает существенное влияние на выход комплексообразующих углеводородов и температуру застывания депарафинизата. Как правило, при депарафинизации дизельных фракций длительность контакта не превышает 20 мин. Наиболее распространённым методом создания контакта между реагирующими продуктами является перемешивание. С увеличением времени контакта и частоты вращения мешалки увеличивается выход парафина и снижается температура застывания депарафинируемого дизельного топлива.

Растворители. В процессах карбамидной депарафинизации применяют два типа растворителей: 1 – растворители карбамида; 2 – растворители нефтяного сырья. Применение растворителей позволяет понизить вязкость растворов, облегчить контакт между карбамидом и углеводородами.

В качестве растворителя карбамида может быть использована вода. При этом концентрация карбамида должна быть достаточной для насыщения раствора. В качестве растворителя депарафинируемого продукта можно ис-



пользовать спирты (метиловый, изопропиловый и т. д.), кетоны (метилэтилкетон, метипропилкетон), бензиновые фракции, дихлорметан.

Активаторы. Действие активатора сводится к растворению смол и ингибиторов комплексообразования, присутствующих в сырье, что способствует превращению кристаллической решётки карбамида из тетрагональной в гексагональную. В качестве активаторов можно применять спирты, кетоны, фенол, ацетон и др. При добавлении к активаторам малых количеств воды их действие усиливается.

Существует множество разновидностей процесса карбамидной депарафинизации. В России в 70-х гг. XX в. были внедрены установки карбамидной депарафинизации, выполненные по следующим технологиям:

– процесс карбамидной депарафинизации дизельного топлива кристаллическим карбамидом с использованием в качестве разбавителя прямогонного бензина или бензина «галоша» (процесс Г-64, разработан в ГрозНИИ);

– процесс карбамидной депарафинизации в спирто-водном растворе карбамида (процесс разработан Институтом нефтехимических процессов Академии наук Азербайджанской ССР);

– процесс карбамидной депарафинизации дизельного топлива водным раствором карбамида в среде хлористого метилена (процесс Эделеану).

Во всех процессах соблюдается одна и та же последовательность отдельных стадий и операций.

1. Образование комплекса перемешиванием нефтяной фракции или раствора с кристаллическим карбамидом или его насыщенным раствором.

2. Отделение от продукта реакции кристаллического комплекса и жидкой фазы, промывка комплекса бензином или другим растворителем.

3. Разложение комплекса на углеводороды и карбамид.

4. Регенерация карбамида и растворителей.

16.2. Принципиальная технологическая схема депарафинизации с использованием водного раствора карбамида

Сырьё, хлористый метилен и водный раствор карбамида, насыщенный при 70 °С, подают в реактор 1, в который в качестве затравки, сокращающей индукционный период комплексообразования, поступает небольшая часть комплекса IV (рис. 34). Для поддержания в реакторе требуемой температуры (25–40 °С) часть смеси взаимодействующих компонентов при помощи насоса циркулирует через холодильник 8. Смесь комплекса и раствора депарафинированного продукта подаётся на барабанный фильтр 2, где после отделения и промывки комплекс VI подаётся в аппарат 3 для его разрушения острым водяным паром или водой, поступающей из испарительной колонны 5 через холодильник 9.



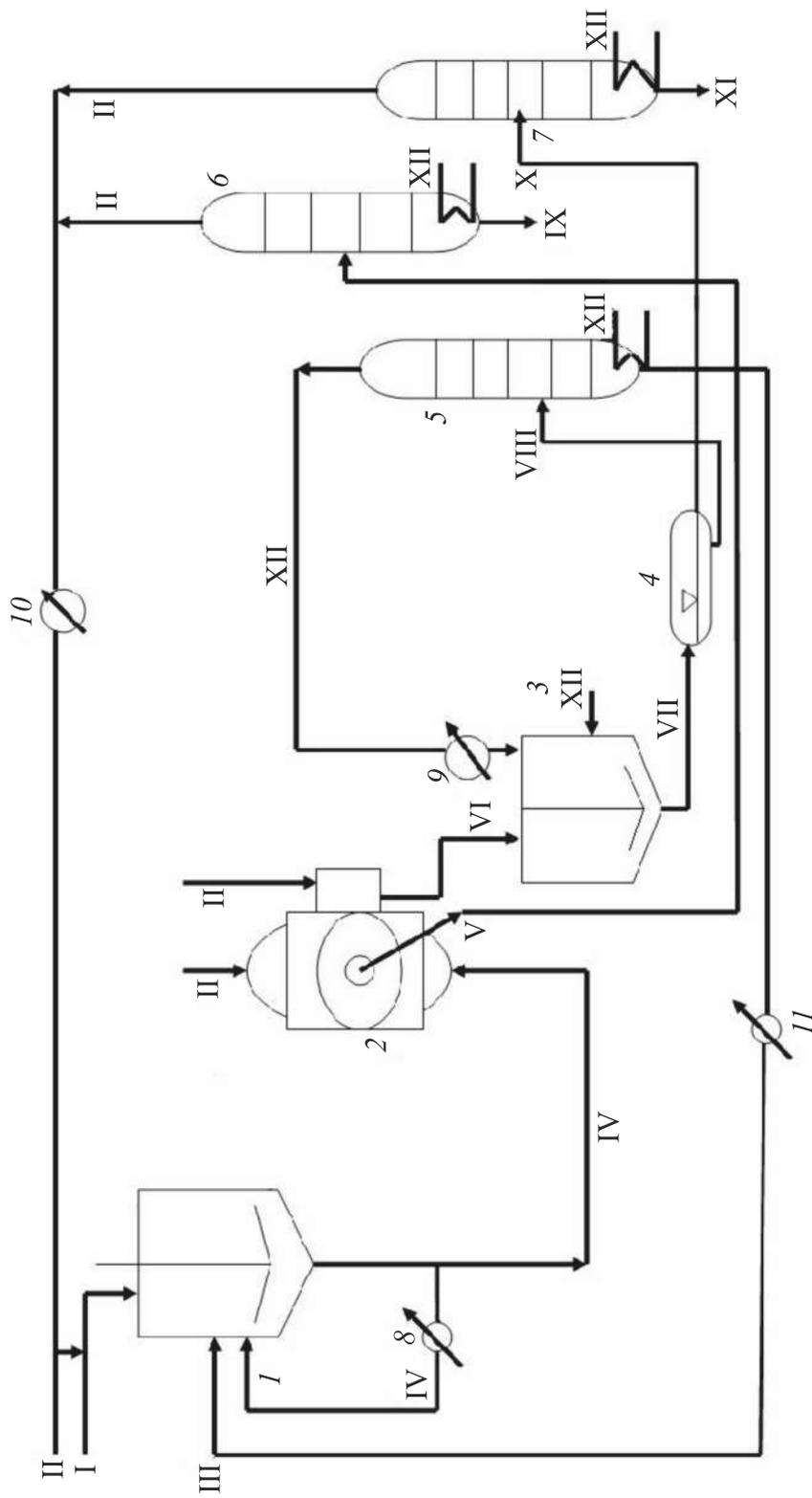


Рис. 34. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации раствором карбамида в присутствии хлористого метилена:
 1 – реактор; 2 – вакуумный фильтр; 3 – аппарат для разрушения комплекса; 4 – отстойник;

5 – испарительная колонна для насыщения раствора карбамида; 6, 7 – испарительные колонны для регенерации растворителя из растворов депарафинированного продукта и парафина; 8–11 – холодильники;

I – сырьё; II – растворитель; III – насыщенный раствор карбамида; IV – смесь раствора депарафинированного продукта и комплекса; V – реактор депарафинированного продукта; VI – комплекс; VII – раствор разрушенного комплекса; VIII – водный раствор карбамида;

IX – депарафинированный продукт; X – парафин; XI – парафин; XII – водяной пар



Смесь растворов карбамида и парафина из аппарата 3 поступает в отстойник 4 для отделения водного раствора карбамида от раствора парафина, содержащего хлористый метилен. Водный раствор карбамида (нижний слой) направляется в испарительную колонну 5, в которой поддерживается необходимая концентрация карбамида в водном растворе. Затем насыщенный водный раствор карбамида, пройдя холодильник 11, возвращается в реактор 1. Раствор депарафинированного масла из фильтра 2 и парафин с некоторым количеством хлористого метилена (верхний слой) из отстойника 4 подаются соответственно в испарительные колонны 6 и 7 для регенерации растворителя, который затем направляют на смешение с сырьём. С низа колонн 6 и 7 отбирают депарафинированное масло и парафин.

Ниже приведены примерные технологические показатели процесса депарафинизации водным раствором карбамида с использованием хлористого метилена в качестве растворителя масляного сырья:

- содержание карбамида в водном растворе – 50–60 % мас.;
- температура насыщения 70 °С;
- соотношение сырьё : карбамид : водный раствор карбамида – 1 : 1 : 1 об.;
- температура комплексообразования – 40 °С;
- выход депарафинированного масла – 75 % мас.;
- температура застывания депарафинированного продукта – 21–24 °С.

Процесс карбамидной депарафинизации пригоден для удаления парафинов из фракций лёгкого масла и фракций дизельного топлива с целью получения зимних дизельных топлив.

В настоящее время установки карбамидной депарафинизации в Российской Федерации законсервированы из-за низкого качества получаемых на них жидких парафинов, несмотря на серьёзный дефицит в производстве зимних и арктических дизельных топлив.

16.3. Адсорбционное выделение жидких парафинов.

Процесс «Парекс»

Процессы адсорбционного выделения парафинов используют для извлечения жидких n-алканов из керосиновых и бензиновых фракций. Известно множество модификаций процессов адсорбционного выделения n-алканов (Парекс, Молекс, Энсорб, МС-1 и др.) для нужд нефтехимии. В России реализован процесс «Парекс». Его особенностями являются использование водородсодержащего газа в процессе адсорбции и аммиака в процессе десорбции. В качестве сырья процесса используются гидроочищенные керосиновые и газойлевые фракции, содержащие не более 0,01 % мас. серы и не более 2,0 % мас. олефинов. В качестве адсорбента используют цеолиты типа цеосорб Са 5АМ.



Принципиальная технологическая схема установки «Парекс»

На рис. 35 представлена принципиальная технологическая схема установки «Парекс».

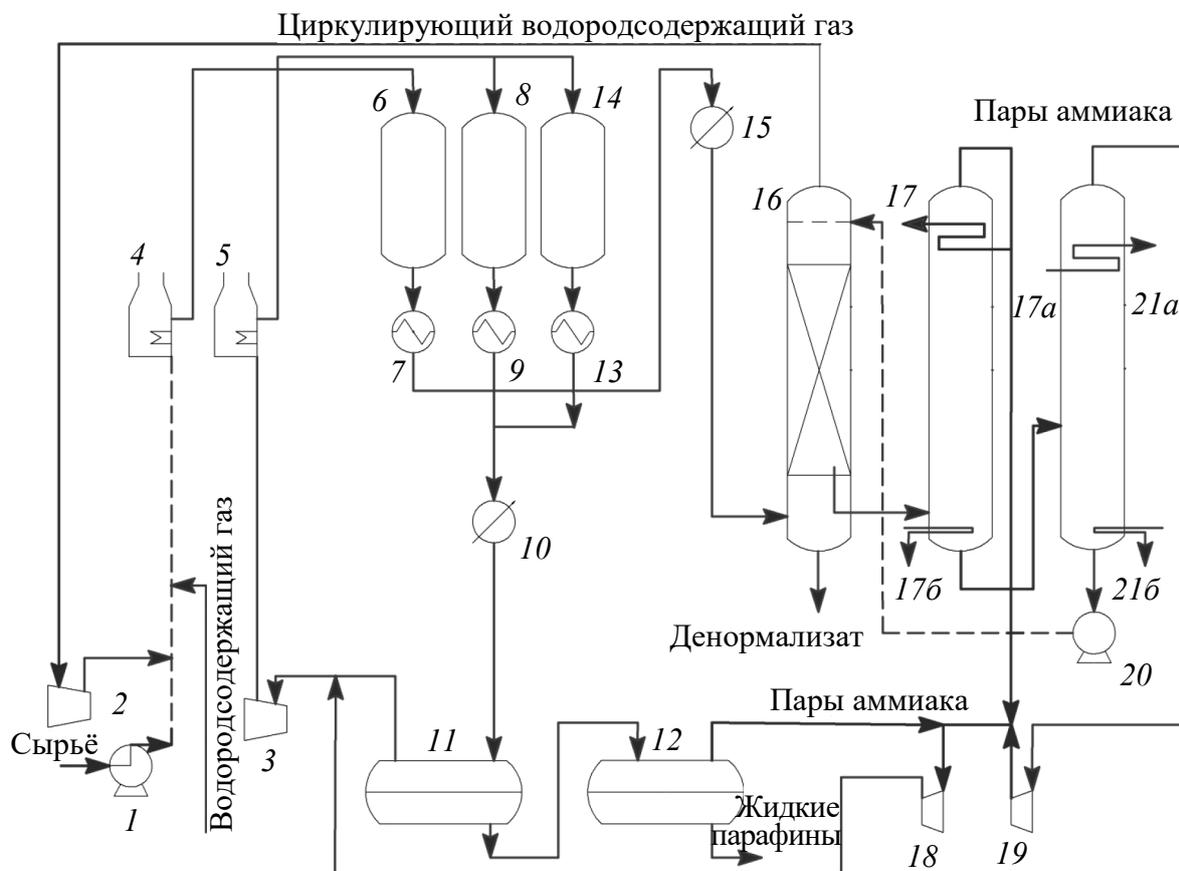


Рис. 35. Принципиальная технологическая схема установки «Парекс»:

- 1 – насос; 2, 3, 18, 19 – компрессоры; 4, 5 – трубчатые печи;
6, 8, 14 – переключаемые адсорберы-десорберы; 7, 9, 13 – теплообменники;
10, 15 – конденсаторы-холодильники; 11, 12 – сепараторы; 16 – промывная колонна;
17, 21 – колонны дегазации; 17а, 21а – встроенные холодильники;
17б, 21б – встроенные подогреватели; 20 – водяной насос

Сырьё насосом подают в узел смешения со свежим и циркулирующим водородсодержащим газом. Полученная смесь через сеть теплообменников (показаны пунктиром) и трубчатую печь 4 поступает в адсорбер 6, заполненный цеолитами. В это время в адсорберах 8 и 14 проводится десорбция. Смесь денормализата (депарафинированной фракции), водородсодержащего газа и аммиака, оставшегося на адсорбенте после стадии десорбции, поступает через теплообменник 7 и конденсатор-холодильник 15 в промывную колонну 16. В этой колонне денормализат отделяется от водородсодержащего и аммиака, основная часть которого поглощается водой, подаваемой на верхнюю тарелку колонны 16. Водородсодержащий газ с верха колонны 16 компрессором 2 нагнетается в циркуляционную систему для смешения с исходным сырьём



и свежим водородсодержащим газом. Насыщенная аммиаком вода с глухой тарелки промывной колонны подвергается двухступенчатой дегазации в колоннах 17 и 21, после чего возвращается на верхнюю тарелку колонны 16. Снизу промывной колонны отводится денормализат. Аммиак с верха колонн 17, 21 поступает в компрессоры 19, 18, 3 где сжимается до требуемого давления, после чего через печь 5 нагнетается в десорберы 8, 14. С помощью аммиака жидкий парафин вытесняется из пор адсорбента и через теплообменники 9, 13 и холодильник 10 поступает в сепаратор высокого давления 11 для отделения аммиака, частично освобождённые от аммиака жидкие парафины перетекают в сепаратор низкого давления 12 для отделения остатков аммиака. С низа сепаратора 12 жидкие парафины выводятся в парк, а пары аммиака с верха сепаратора высокого давления 11 подаются на приём компрессора, а с верха сепаратора низкого давления 12 сначала на приём компрессора 18, а затем на приём компрессора 3. В секции адсорбции-десорбции коммуникации системы автоматического переключения аппаратов с одной операции на другую не показаны. Водородсодержащий газ в этом процессе не вступает в химические взаимодействия, а служит вытеснителем аммиака. Аммиак применяется для вытеснения жидких парафинов.

Температура процесса парофазной адсорбции составляет 300–400 °С, давление 0,5–1,0 МПа. Длительность адсорбции примерно в два раза меньше продолжительности десорбции. Кратность аммиака к сырью в этом процессе по объёму составляет 4 : 1, водорода к сырью 5 : 1.

Степень извлечения н-алканов составляет 90–95 %. Чистота полученных н-алканов 99 % мас., а выход жидких парафинов от потенциального содержания в сырьё – 90 % мас. В Российской Федерации установка «Парекс» работает на Киришском НПЗ Ленинградской области.

Контрольные вопросы

1. Каков механизм образования комплекса карбамида с парафиновыми углеводородами?
2. Какие факторы влияют на результаты процесса депарафинизации нефтяной фракции с использованием карбамида?
3. Почему процесс образования комплекса карбамида с углеводородами относят к физико-химическому?
4. Для чего предназначен процесс «Парекс»?
5. Для чего в процессе «Парекс» предназначен аммиак?
6. Какова роль водородсодержащего газа в этом процессе?
7. Каким способом из смеси с жидкими парафинами и водородсодержащим газом удаляется аммиак?



17. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ДЕПАРАФИНИРОВАННЫХ МАСЕЛ И МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Для очистки и доочистки депарафинизированных масел от незначительных количеств нежелательных компонентов предложены адсорбционные методы:

- контактная доочистка депарафинированных масел высокодисперсным адсорбентом (отбеливающей глиной) при повышенных температурах;
- перколяция (очистка и доочистка фильтрованием через неподвижный или подвижный слой адсорбента).

Метод адсорбционной очистки основан на применении полярных адсорбентов, в частности – природных или синтетических алюмосиликатов с определённым размером пор, соответствующих размерам молекул извлекаемых веществ. В наибольшей степени эти адсорбенты извлекают смолы и полициклические углеводороды. Наличие гетероатомов в молекулах увеличивает их адсорбируемость. На результаты адсорбционной очистки оказывают влияние природа адсорбента, степень его измельчения, кратность по отношению к сырью, температура очистки, состав и количество используемого растворителя. Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, снижение температуры адсорбционной очистки способствует повышению её эффективности. Как правило, эта температура не ниже 30–35 °С, что обеспечивает растворение парафинов в очищаемом продукте. В процессе адсорбционной очистки желательные компоненты практически полностью остаются в очищаемом продукте.

Контактная доочистка. Сырьём служат депарафинированные масла, из которых получают дочищенное базовое масло, а побочным продуктом является отгон. На рис. 36 приведена технологическая схема установки контактной доочистки базовых масел.

Сырьё в смеси с растворителем (бензиновым алкилатом) насосом 1 через теплообменник 2 подаётся в смеситель 4, где смешивается с адсорбентом – молотой глиной, при помощи турбомешалки. Далее смесь поступает в печь 6, где нагревается до температуры 70–170 °С, после чего направляется в испарительную колонну 7, в низ которой подаётся острый пар. Для повышения эффективности перемешивания при помощи насоса 9 осуществляется циркуляция суспензии. Пары отгона с верха колонны 7 через конденсатор 8 поступают в сепаратор 11, где происходит разделение смеси: с низа часть отгона возвращается на орошение колонны 7, а остаток выводится с установки. Водяные пары после конденсации в холодильнике 21 сбрасываются в канализацию. Суспензия масла и адсорбента с низа колонны 7 через теплообменник 2 направляется в пневматический смеситель 12. Из смесителя 12 насосом 13 смесь подаётся на дисковый фильтр 14, где происходит грубое отделение масла от адсорбента.



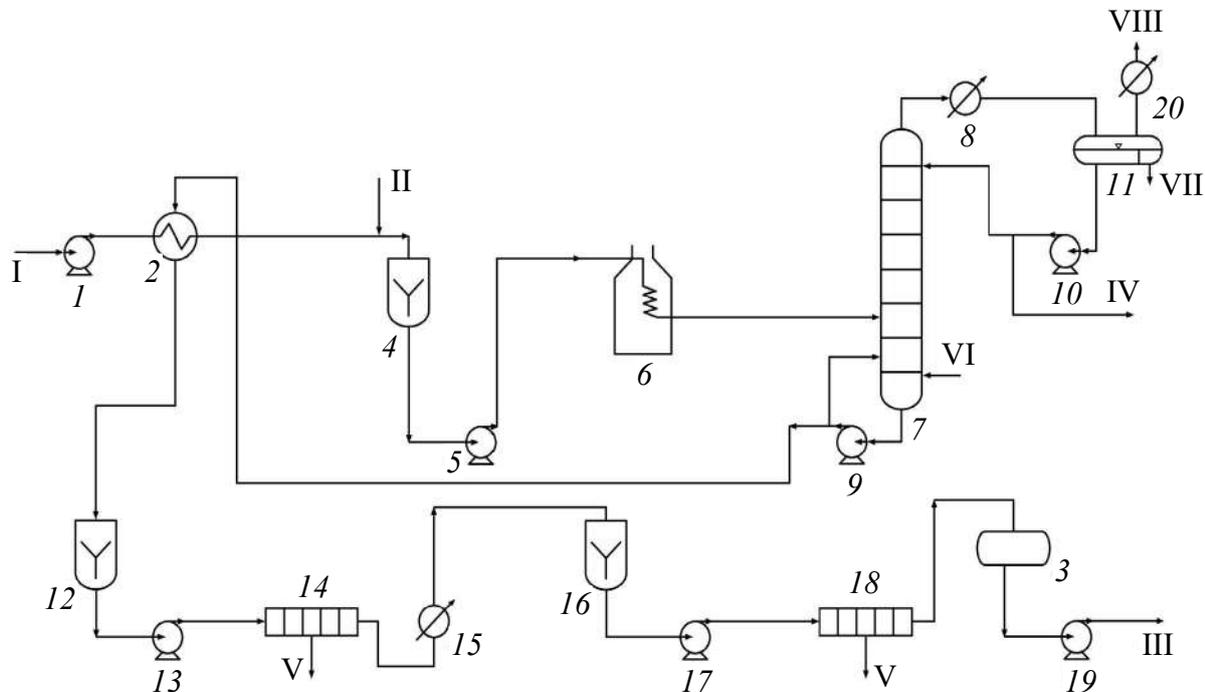


Рис. 36. Технологическая схема

установки контактной доочистки депарафинизированных масел:

1, 5, 9, 10, 13, 17, 19 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – ёмкость; 4, 12, 16 – смесители;
6 – печь; 7 – колонна; 8, 15, 20 – холодильники; 11 – сепаратор; 14, 18 – фильтры;

I – сырьё; II – адсорбент; III – очищенное масло; IV – отгон;

V – отработанный адсорбент; VI – водяной пар; VII – вода; VIII – несконденсированные газы

Масло через холодильник 15 поступает в пневматический смеситель 16. А затем насосом 17 продавливается через фильтр тонкой очистки 18, откуда через ёмкость 3 выводится с установки. Адсорбент периодически удаляется из фильтров 14 и 18 и направляется на регенерацию или в отвал. Перед подачей масла в товарные резервуары из ёмкости 3 отбирают пробы, которые анализируют, определяя следующие показатели: содержание механических примесей, цвет, температуру вспышки, разность температур вспышки в открытом и закрытом тиглях, прозрачность и содержание влаги. При несоответствии хотя бы одного из показателей базовое масло направляют на повторную очистку.

К недостаткам процесса относят большое количество отработанного адсорбента, представляющего существенную экологическую опасность, разложение части желательных компонентов в присутствии алюмосиликатных адсорбентов при повышенной температуре. Из-за этих недостатков данный процесс практически не применяется. Он заменён на более эффективный – процесс гидроочистки.

Перколяция – это процесс адсорбционной доочистки депарафинированного масла путём его фильтрования через стационарный слой адсорбента при температуре не выше 100 °С в зависимости от вязкости сырья. Высоковязкие продукты перед фильтрованием разбавляют лёгкими растворителями (бензином или нефтой). В качестве адсорбента используют алюмосиликат



с размерами частиц от 0,2 до 2,0 мм. Основным аппаратом установки является адсорбер. Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный рядом внутренних устройств. Очищаемый продукт может подаваться как сверху вниз, так и снизу вверх. Последний способ подачи является предпочтительным, т. к. обеспечивает лучшее контактирование жидкости с адсорбентом. Процесс периодический. Непрерывность обеспечивается увеличением количества фильтров, один из которых работает на регенерацию адсорбента (проводится при температурах 500–600 °С). Способ имеет ряд недостатков:

- громоздкость и периодичность;
- высокая трудоёмкость и продолжительность циклов загрузки и разгрузки адсорбентов, их регенерации;
- большое количество циркулирующих потоков сырья, растворителя, адсорбента.

Непрерывный процесс адсорбционной очистки масляного сырья.

Непрерывная очистка в движущемся слое адсорбента была рекомендована для разных целей: для доочистки масел от малых количеств полярных нежелательных веществ в поточных схемах масляного производства; взамен селективной очистки; для получения масел узкого углеводородного состава – нафтеновых, ароматических и т. д. При глубокой очистке этим методом можно получать белые масла. Эффективность процесса непрерывной адсорбционной очистки зависит от качества исходного сырья и уменьшается с увеличением его коксуетости. В присутствии смол и асфальтенов полнота извлечения нежелательных компонентов существенно снижается. Чем выше вязкость исходного сырья, тем больше расход адсорбента. При очистке высоковязкого сырья кратность адсорбента к сырью возрастает в 5–8 раз по сравнению с очисткой маловязкого. По этой причине непрерывная адсорбционная очистка рекомендована для очистки трансформаторных, гидравлических и некоторых технологических масел. Кроме основного в этом процессе могут быть получены побочные продукты: мягчители резин, наполнители каучуков. В качестве адсорбента предложены синтетические алюмосиликатные катализаторы – мелкосферические и молотые; а для облегчения условий очистки – растворитель (нефрас или бензин-алкилат).

Сырьём установки непрерывной адсорбционной очистки являются маловязкие масляные дистилляты и деасфальтизаты, а продукцией рафинаты I и II. Рафинат I – очищенный продукт, а рафинат II – продукт, десорбированный с поверхности адсорбента обессмоленный ароматизированный концентрат (ароматизированное масло). Из рафината I получают трансформаторные и специальные электроизоляционные масла, а из рафината II – наполнители каучуков и мягчители резин.

Технологическая схема установки непрерывной адсорбционной очистки представлена на рис. 37.



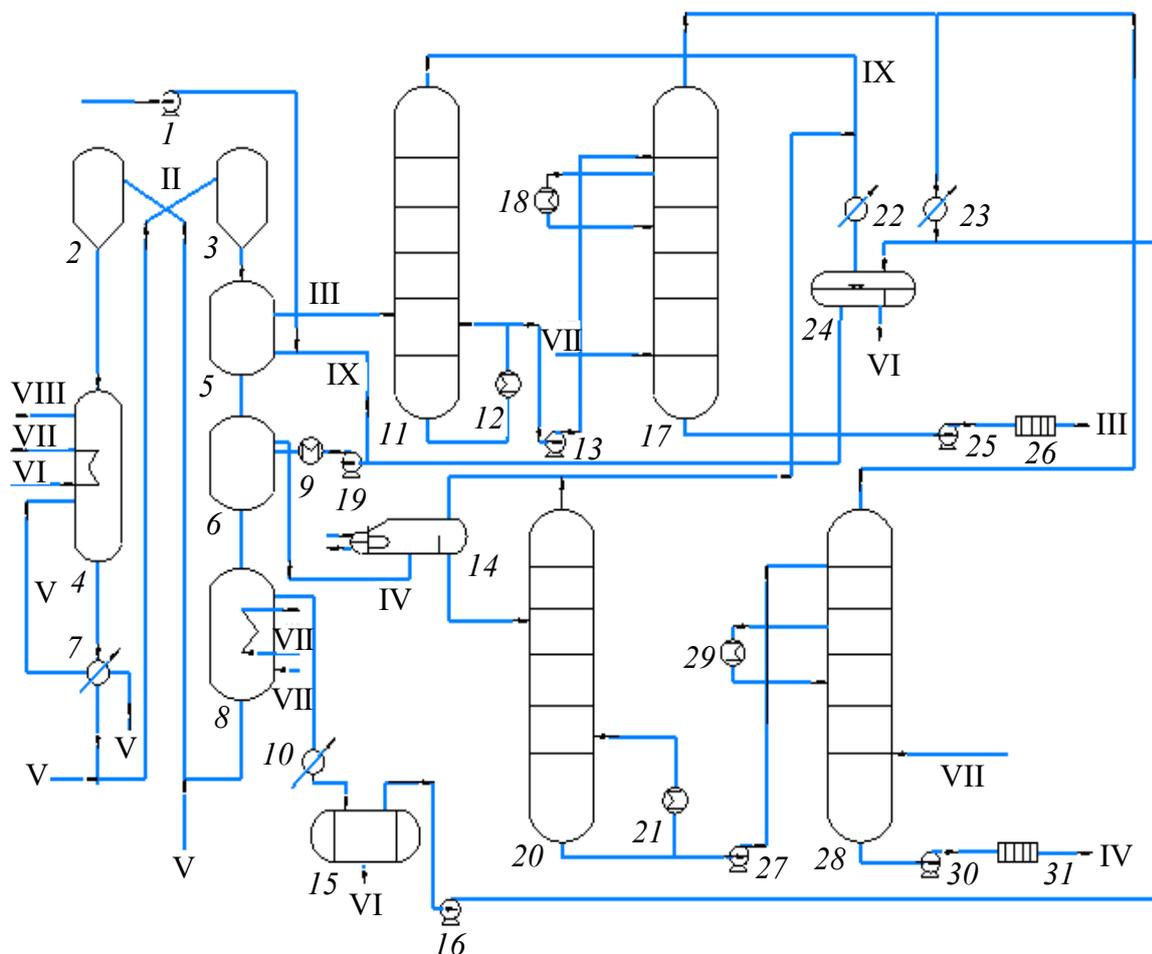


Рис. 37. Технологическая схема установки

непрерывной адсорбционной очистки масляного сырья:

- 1, 13, 16, 19, 25, 27, 30 – насосы; 2, 3 – бункеры-сепараторы; 4 – регенератор;
 5 – адсорбер; 6 – десорбер; 7, 10, 22, 23 – холодильники; 8 – сушилка адсорбента;
 9, 18, 21, 29 – подогреватели; 11, 17 – колонны для отгона растворителя от рафината I;
 12, 14, 21 – кипятильник; 15, 24 – ёмкости;
 20, 28 – колонны для отгона растворителя от рафината II; 26, 31 – фильтры;
 I – сырьё; II – адсорбент; III – рафинат; IV – рафинат II; V – воздух;
 VI – вода; VII – водяной пар; VIII – дымовые газы; IX – растворитель

Сырьё и растворитель (нефрас или бензин-алкилат) смешиваются на входе в нижнюю часть адсорбера 5. При этом раствор движется снизу вверх, а циркулирующий твёрдый адсорбент опускается с верха аппарата противотоком. Адсорбент извлекает из сырья смолы и полициклические арены. Раствор очищенного масла (раствор рафината I) с верха адсорбера 5 направляется на регенерацию растворителя, осуществляемую последовательно в двух колоннах 11 и 17. Суспензия адсорбента, насыщенного извлечёнными веществами нисходящим потоком поступает в десорбер 6, где промывается восходящим потоком тёплого растворителя, который вытесняет с поверхности адсорбента ароматизированный рафинат II. Раствор рафината II с верха десорбера 6 поступает в кипятильник 14, колонны 20 и 28, где происходит



удаление растворителя. С низа десорбера 6 суспензия адсорбента, насыщенного смолами, перетекает в сушилку адсорбента 8, где в кипящем слое из адсорбента водяным паром отпаривается растворитель. Высушенный адсорбент подаётся при помощи пневмотранспорта в сепаратор 2, откуда стекает в ступенчато-противоточный регенератор 4. В регенераторе смола выжигается с поверхности адсорбента. Воздух нагнетается противотоком адсорбенту в низ регенератора, дымовые газы с верха регенератора 4 поступают в котёл-утилизатор (на схеме не показан). С низа регенератора 4 адсорбент направляется в холодильник 7, где охлаждается в результате отвода тепла водой, поступающей через змеевик, и нагрева воздуха, направляемого в регенератор 4. С низа холодильника 7 адсорбент при помощи пневмотранспорта подаётся в сепаратор 3. Откуда вновь направляется в адсорбер 5.

Процесс непрерывной адсорбционной очистки уступает по своим технико-экономическим показателям термогидрокаталитическим процессам и в настоящее время в промышленности практически не применяется.

Контрольные вопросы

1. Для чего предназначен процесс адсорбционной очистки депарафинизированных масел?
2. Какие методы адсорбционной очистки депарафинизированных масел вы знаете?
3. В чём состоит сущность метода контактной очистки депарафинизированных масел, каковы его недостатки?
4. Для чего предназначен непрерывный процесс адсорбционной очистки в движущемся слое адсорбента, каковы его недостатки?
5. В чём состоит сущность метода перколяции депарафинизированных масел, каковы его недостатки?



18. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

18.1. Гидроочистка масляного сырья

Сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения, содержащиеся в масляных фракциях, являются нежелательными компонентами в составе минеральных масел, т. к. с одной стороны, вызывают коррозию аппаратуры, а с другой стороны, образуют соединения, способные полимеризоваться и вызывать образование твёрдых осадков. Эти соединения требуют удаления.

Известно несколько способов удаления вышеуказанных соединений:

- 1) с применением избирательных растворителей;
- 2) с применением серной кислоты;
- 3) адсорбционная очистка;
- 4) гидрогенизационное каталитическое удаление.

Удаление вышеуказанных соединений с помощью избирательных растворителей неэффективно, т. к. при использовании этого способа удаляется значительное количество ценных масляных компонентов.

Применение серной кислоты сопровождается образованием большого количества трудноутилизируемого кислого гудрона.

Недостатки адсорбционной очистки описаны в предыдущей главе.

Наиболее эффективным и рентабельным способом удаления сернистых, азотистых и кислородсодержащих компонентов является гидроочистка. Различают такие разновидности гидроочистки, как гидродоочистка и гидрооблагораживание. Гидродоочистка или гидрофинишинг – это очистка депарафинированного масла, а гидрооблагораживание – это очистка рафинатов перед депарафинизацией. На практике применяют оба процесса.

Наибольшее распространение в производстве смазочных масел получила гидродоочистка в сравнительно мягких условиях: под давлением 3–7 МПа (чаще 4–5 МПа), при температуре 250–400 °С. Процесс обеспечивает очистку от соединений серы, азота, кислорода, а также смолистых и асфальтовых веществ. Расход водорода на реакцию составляет от 300 до 800 объёмов на единицу объёма сырья, объёмная скорость подачи сырья составляет от 0,5 до 3–4 ч⁻¹.

Гидродоочистку маловязких масел осуществляют при повышенных скоростях. По мере увеличения вязкости масел требуется более длительное время контакта сырья с водородом и катализатором. Остаточные масла доочищают при скоростях не более 0,5–1,0 ч⁻¹. Глубина очистки от соединений серы может достигать 70 %, глубина деазотирования 40 %. Легче всего удаляются соединения серы, сложнее удалить соединения кислорода и азота. Металлы высвобождающиеся из углеводородов, осаждаются на катализаторе, снижая его активность. При этом выход очищенного масла составляет от 95 до 99,5 % мас. от исходного сырья.



На интенсивность этих процессов оказывает влияние, помимо температуры и давления, природа катализатора. Наиболее распространёнными катализаторами гидроочистки являются окислы кобальта и молибдена на окиси алюминия.

Катализаторы гидроочистки состоят из трёх компонентов. Первый – активный компонент, обладающий гидрирующей-дегидрирующей функцией. В число активных компонентов катализаторов гидроочистки входят сульфиды и оксиды молибдена, никеля и кобальта. Количество этих компонентов колеблется в пределах от 18 до 25 % мас. Эффективность катализатора в реакциях гидрогенолиза гетерогенных соединений нефтяного сырья зависит от соотношения этих компонентов.

Вторым компонентом катализаторов гидроочистки являются соединения, выполняющие кислотные функции. Это оксид алюминия, цеолиты, аморфные алюмосиликаты.

Третьим компонентом являются соединения со связующими функциями. К ним относятся те же аморфные алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния, циркония, титана, а также цирконий – магнийсиликаты. Эти соединения обладают высокой механической прочностью и развитой поверхностью. Применение связующих и носителей позволяет снизить концентрацию дорогостоящих активных компонентов.

В мировой практике для гидроочистки нефтяных продуктов наиболее распространены алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы, а также смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС), алюмоникельвольфрамовые (АНВ).

АКМ катализаторы активны в реакциях насыщения непредельных углеводородов, гетероатомных соединений и в реакциях разрыва связей С-S, С-O. Они малоактивны в реакциях насыщения ароматических колец и в реакциях разрыва связей С-С.

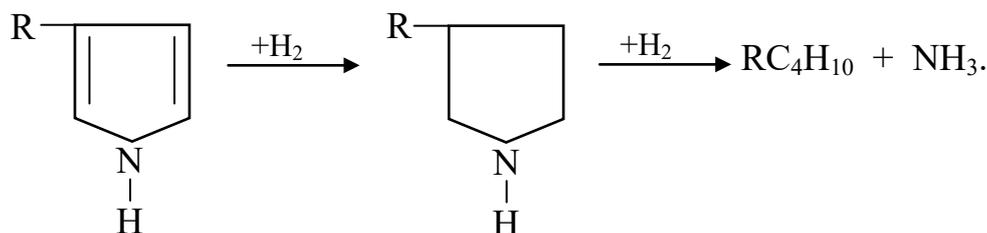
АНМ катализаторы обеспечивают глубокое гидрирование азотистых соединений и полициклических аренов, что способствует улучшению цвета и стабильности масел, однако этот катализатор по сравнению с АКМ менее активен в реакциях насыщения непредельных углеводородов и гетероатомных соединений. Катализаторы АНВ и алюмокобальтвольфрамовые (АКВ) применяют при переработке тяжелого сырья. Для повышения эффективности использования стандартных катализаторов в процессах гидроочистки при производстве масел в них вводят модифицирующие добавки, позволяющие влиять на их активность, селективность и стабильность.

С целью повышения активности катализатора АНКМ в него могут вводиться цеолиты, а также добавка – оксид магния, позволяющая снизить температуру процесса на 15 °С и уменьшить содержание ароматических углеводородов в составе масел.

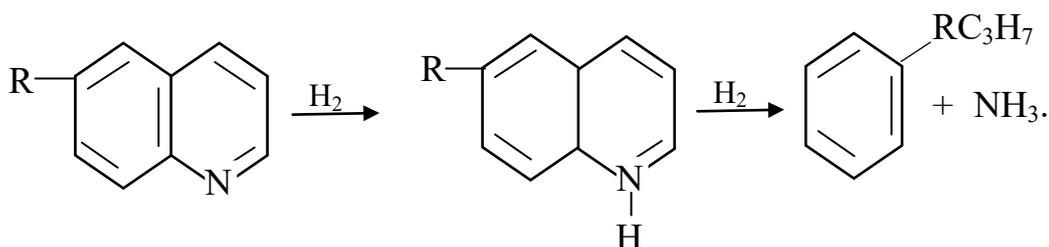


При гидрировании азотсодержащих соединений образуются углеводороды и аммиак.

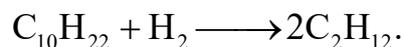
Производные пиррола:



Производные хинолина:



Кроме того, в небольших количествах может идти процесс гидрокрекинга, например:



К числу реакций, протекающих в ходе гидроочистки, относятся:

- 1) реакции изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов;
- 2) при повышении температуры и давления наблюдается гидрокрекинг углеводородов;
- 3) при высоких температурах и относительно низком давлении протекает частичное дегидрирование нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов;
- 4) при низких температурах и высоких давлениях протекает гидрирование ароматических углеводородов.

18.2. Технологическая схема установки гидроочистки депарафинированных масел

Гидроочистка депарафинированных масел осуществляют в жидкой фазе после селективной очистки и депарафинизации вместо очистки масел отбеливающими землями. Процесс гидроочистки осуществляют по следующей схеме (рис. 38).



Горячее осушенное масло, откачиваемое насосом 14 с низа колонны вакуумной осушки 15, работающей под остаточным давлением около 13,3 кПа, охлаждается в теплообменнике 2 и холодильнике 16 и через фильтр 17 и концевой холодильник 18 направляется в резервуар гидроочищенного базового масла. Фильтр 17 служит для улавливания катализаторной пыли и продуктов коррозии. Конденсат, собирающийся в сепараторе 10, проходит через дроссельный клапан в сепаратор 13. Циркулирующий газ высокого давления, уходящий из низкотемпературного сепаратора, очищается от сероводорода регенерируемым поглотителем в секции очистки газа. Часть очищенного газа (отдув) отводится в топливную сеть; основная часть по выходе из сепаратора 19 сжимается компрессором 5 и, пройдя сборник 20 и теплообменник 4, присоединяется к потоку сырья.

Основные параметры этого процесса: объёмная скорость подачи сырья 1–1,1 м³/ч, температура процесса 320–380 °С, давление 3,6–4,0 МПа, расход водорода составляет 0,2–0,3 % мас. на сырьё, при этом выход очищенного масла 98–99,5 % мас. Продолжительность рабочего пробега составляет минимум несколько месяцев. Катализатор регенерируют в течение приблизительно 1,5 суток, примерно такое же время требуется для выполнения вспомогательных операций.

Температура в реакторе гидроочистки составляет не более 400 °С, в высокотемпературном сепараторе от 210 до 250 °С, в сепараторе 10 около 40 °С. Рабочее давление в сепараторах 8 и 10 несколько ниже, чем в реакторе. Отпарная колонна 11 и сепаратор 13 работают под небольшим избыточным давлением. Абсорбентом для очистки газа от сероводорода, как правило, является водный раствор моноэтаноламина.

На промышленных установка процессы гидроочистки масел комбинируют с процессами гидроочистки парафинов, получаемых при обезмасливании гачей. При этом в парафинах снижается содержание смолистых веществ, сероорганических соединений, алкенов, улучшаются показатели цвета, стойкость к воздействию света. Гидроочистку парафинов, церезинов и петролатумов проводят при давлении 3,6–4,0 МПа, температуре 200–350 °С, объёмной скорости подачи сырья 0,5–1,0 м³/ч, кратности циркуляции водородсодержащего газа 600–800 нм³/м³ сырья с использованием катализаторов АКМ, АНМ, алюмохромомолибденовых и др.

18.3. Гидрирование масляного сырья

При получении промышленных, турбинных, моторных, гидравлических, веретенных, белых масел из сырья вторичного происхождения применяется гидрирование, позволяющее в одном каталитическом процессе получать такие же результаты, как при сочетании селективной очистки и гидроочистки.



Процесс осуществляют под давлением 15–30 МПа, при температуре 340–420 °С, скорости подачи сырья 0,5–1,5 ч⁻¹, объёмном соотношении водородсодержащего газа к сырью – 500–1 500 нм³/м³ сырья. В этом процессе используются катализаторы, содержащие до 70 % гидрирующих металлов, таких как сульфид вольфрама, соединения никеля и хрома или никеля и вольфрама на оксиде алюминия. Для повышения активности катализатора применяют добавки – двуокись кремния, галогены. Введение такой добавки способствует гидрированию конденсированных ароматических углеводородов и азотсодержащих соединений.

Благодаря применению высокого давления и активных катализаторов реакции гидрирования протекают глубоко – практически все компоненты, удаляемые при селективной очистке в виде экстракта, превращаются в целевые продукты. Гидрированием в промышленности получают высококачественные масла. Выход масла при этом либо равен, либо выше, чем при использовании селективной очистки. Широкое внедрение процесса сдерживается потребностью в дорогостоящем оборудовании и больших количествах водорода. Одна из таких установок действует в России в составе Ангарского нефтехимического комплекса. В небольших количествах этим способом получают масла для ракетных комплексов, парфюмерии и медицины.

18.4. Гидрокрекинг масляного сырья

Развитие гидрокрекинга началось в 60-х гг. XX в. Процесс предназначен для получения высококачественных базовых масел и осуществляется почти при тех же режимах, что и гидрирование: давление 10–20 МПа, температура 360–420 °С, скорость подачи сырья 0,4–1,2 ч⁻¹, т. е. давление несколько ниже.

Для достижения необходимых химических превращений сырья требуются катализаторы, обладающие гидрирующей, расщепляющей и изомерирующей активностью.

В качестве гидрирующих компонентов применяют металлы подгруппы хрома (хром, молибден, вольфрам), их окислы и сульфиды одни или в смеси с металлами группы железа (железо, кобальт, никель), их окислами или сульфидами. Их наносят в количестве 5–40 % мас.

Гидрирующий компонент может состоять из металлов подгруппы палладия (рутений, родий, палладий) или платины (осмий, иридий, платина) в количестве 0,05–5 % мас. или их окислов. Можно применять смеси металлов группы железа, их окислов и сульфидов с металлами, окислами или сульфидами группы палладия или платины. Чаще используют сульфиды никеля или вольфрама или никеля и молибдена на алюмосиликатах или окиси алюми-



ния. Состав носителей может быть разнообразным: это могут быть смеси двух или более групп окислов элементов подгрупп алюминия (бериллия, магния, кальция), кремния (титана, циркония). Чаще всего применяют аморфные или кристаллические алюмосиликаты. Активность и селективность катализатора повышается при введении в его состав галоидов.

При использовании таких катализаторов происходят глубокие превращения в сырьё, резко снижается содержание ароматических углеводородов и сернистых соединений, возрастает количество несконденсированных циклоалканов и алканов, вследствие чего значительно повышается индекс вязкости.

В процесс гидрокрекинга обычно вовлекаются тяжелые вакуумные дистилляты, деасфальтизаты, т. е. высоковязкое сырьё с индексом вязкости 50–75 пунктов.

Процесс гидрокрекинга сопровождается образованием газов, бензиновых и керосиновых фракций, поэтому на этих установках имеются секции фракционирования.

При переработке парафинистого сырья происходит изомеризация парафиновых углеводородов, что способствует улучшению вязкостно-температурных свойств.

С повышением температуры интенсифицируются реакции дециклизации и изомеризации. При достаточно высоких температурах начинаются реакции распада, ароматизации, уплотнения, поэтому процесс ведут при температурах не выше 420 °С. Углублению превращений способствует также уменьшение скорости подачи сырья.

Большое влияние на показатели процесса гидрокрекинга оказывает расход водорода. Увеличение расхода водорода до 2 000–3 000 об. на один объём сырья способствует углублению реакций гидрокрекинга, а чрезмерное увеличение расхода водорода снижает длительность контакта и ухудшает экономические показатели процесса. Малый расход водорода (менее 800 об. на один объём сырья) отрицательно сказывается на стабильности работы катализатора. Обычно процесс гидрокрекинга осуществляют при расходе водорода от 1 000 до 2 000 объёмов на один объём сырья.

Результаты процесса гидрокрекинга, а именно выход масла, существенно зависят от качества используемого сырья. Чем ниже качество исходного сырья, тем более глубоко необходимо его перерабатывать, тем хуже технико-экономические показатели процесса. При получении высококачественного масла совмещают процессы селективной очистки и гидрокрекинга.

Обычно процесс гидрокрекинга включают в процесс получения масел по следующей схеме: сначала исходное сырьё подвергают гидрокрекингу, затем гидрогенизат направляют на атмосферно – вакуумную перегонку. Выделенные целевые фракции подвергают депарафинизации. Доочищать такие масла не требуется.



Выход масла при этом составляет 35–65 % мас. на сырьё, расход водорода 1–3 % мас.

На основе продуктов гидрокрекинга получают масла очень высокого качества, с индексом вязкости 115–125 пунктов.

18.5. Гидроизомеризация

Процесс гидроизомеризации предназначен для получения масел из высокопарафинистого сырья: парафинов, отходов обезмасливания, гачей, петролатумов, то есть из сырья, которое считается непригодным для получения масла. В ходе процесса гидроизомеризации парафины превращаются в изопарафины.

Режим процесса: давление 4–7 МПа, температура 360–440 °С, скорость подачи сырья 0,5–1,5 ч⁻¹, кратность водородсодержащего газа 1 000–2 000 об/ч сырья, расход водорода 0,5–1 % масс.

Наиболее активные катализаторы платиновые, алюмоплатиновые (АП-56). Катализатор очень чувствителен к сере, поэтому сырьё предварительно очищают от сернистых соединений в процессе гидроочистки.

Выход масел в этом процессе составляет от 40 до 60 % мас.

На базе гидроизомеризации получают высококачественные масла с индексом вязкости до 160 пунктов. Продукты гидроизомеризации – это концентраты изопарафинов, обладающие исключительными вязкостно-температурными свойствами.

18.6. Каталитическая депарафинизация

Процесс предназначен для переработки парафинистых дистиллятов и деасфальтизатов взамен процесса низкотемпературной депарафинизации. Он основан на селективном превращении парафиновых углеводородов под действием катализаторов, содержащих от 0,5 до 2 % мас. платины или палладия на носителе. В качестве носителя используют окись алюминия или алюмосиликаты с размером пор $4 \cdot 10^{-10}$ м. Такая структура катализатора обеспечивает избирательную адсорбцию парафиновых и малоразветвленных изопарафиновых углеводородов. Кроме структуры большое значение имеет химический состав носителя. Депарафинизация углубляется при увеличении содержания SiO₂ и снижении содержания Al₂O₃ в алюмосиликате.

Парафиновые углеводороды в процессе каталитической депарафинизации подвергаются крекингу и изомеризации. Если доминирует крекинг парафинов, получают продукты с меньшим индексом вязкости и выходом на сырьё; причем, чем ниже температура застывания продукта, тем ниже его индекс вязкости. При повышении температуры процесса или уменьшении скорости подачи сырья температура застывания снижается.



Процесс осуществляется при следующем режиме: давление водорода поддерживается на уровне 2,5–10,5 МПа, температура 360–420 °С, скорость подачи сырья 0,5–4 ч⁻¹.

Процесс каталитической депарафинизации тормозится в присутствии ароматических углеводородов, поэтому сырьё предварительно необходимо очистить от ароматики путём селективной очистки, гидрокрекинга или гидрирования.

Процесс каталитической депарафинизации дает возможность создать технологию производства высококачественных масел целиком основанную на каталитических процессах, исключая дорогостоящую низкотемпературную депарафинизацию.

Контрольные вопросы

1. В чём состоит отличие процессов гидроочистки от процессов гидрооблагораживания?
2. Каково назначение процесса гидроочистки?
3. Какие превращения углеводородов происходят в процессе гидроочистки масел?
4. В каких условиях осуществляется процесс гидроочистки депарафинированных масел?
5. В каких условиях осуществляется процесс гидроочистки парафинов?
6. Какие катализаторы используются в процессе гидроочистки?
7. Каков состав катализаторов гидроочистки и какие функции выполняют отдельные составляющие этих катализаторов?
8. Для чего предназначен процесс гидрирования?
9. Перечислите основные параметры процесса гидрирования.
10. Какие катализаторы используют в процессе гидрирования?
11. Какие факторы сдерживают внедрение процесса гидрирования?
12. Каково назначение процесса масляного гидрокрекинга?
13. В каких условиях осуществляется процесс масляного гидрокрекинга?
14. Что является сырьём масляного гидрокрекинга?
15. Для чего предназначен процесс гидроизомеризации в масляном производстве?
16. Каковы условия осуществления процесса гидроизомеризации в масляном производстве?
17. Для чего предназначен процесс каталитической депарафинизации?



19. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ

Масляная основа (базовое масло), получаемая путем последовательной очистки минерального сырья, не может быть использована в качестве товарного продукта, так как требования к антикоррозионным, противоокислительным, смазывающим и другим свойствам масел очень высоки. Для улучшения эксплуатационных свойств масел к ним добавляют присадки или пакеты присадок. Общее содержание присадок обычно составляет 3–8 % мас., но в некоторых случаях доходит до 17 % мас.

К основным типам присадок, добавляемых к маслам, относятся:

- 1) противоокислительные;
- 2) антикоррозионные;
- 3) моющие (уменьшающие нагарообразование и отложение лакообразующих продуктов);
- 4) ингибиторы ржавления;
- 5) депрессаторы (присадки понижающие температуру застывания масел);
- 6) улучшающие смазочные свойства масел;
- 7) противопенные;
- 8) улучшающие вязкостно-температурные свойства масел.

Крупные производители присадок в настоящее время выпускают пакеты присадок для получения масел конкретного назначения, например, моторных или трансмиссионных.

Восприимчивость масел к присадкам или приемистость зависит от степени их очистки. Чем качественнее масло, тем эффективнее действует присадка. Например, противоокислительные присадки к маслам эффективны в том случае, когда из масел в достаточной степени удалены смолистые компоненты. Действие депрессорных присадок эффективно в том случае, когда из масел максимально удалены твердые углеводороды.

Некоторые сорта масел требуют смешения дистиллятного и остаточного компонента базовых масел с последующим добавлением присадок. Так, добавление остаточного компонента, богатого ароматическими углеводородами, как правило, улучшает антиокислительные характеристики товарных масел.

Для улучшения низкомолекулярных свойств базового масла к минеральной основе иногда добавляют синтетическое масло. Такие масла принято называть полусинтетическими.

При добавлении присадок изменяются многие физико – химические показатели масел. При добавлении к маслам присадок на основе солей органических кислот, сульфокислот, фенолятов ухудшается зольность, кислотность, коксуюемость, однако наличие вышеуказанных веществ не может служить



браковочным признаком, так как в целом эксплуатационные свойства масел улучшаются. В нормативных документах для масел с присадками есть обязательно указания на допустимые величины зольности, кислотности, коксуемости.

Эффективность присадки или пакета присадок проверяется в специальных испытательных центрах, после чего делается заключение об их применимости в промышленном производстве.

Контрольные вопросы

1. В чём состоит отличие базовых масел от товарных?
2. Какие присадки применяют для улучшения эксплуатационных свойств масел?
3. Для чего при производстве масел смешивают дистиллятные фракции с остаточными?



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном учебном пособии в соответствии с учебным планом и рабочей программой дисциплины кратко изложены теоретические основы процессов получения масел и парафинов из минерального сырья, приведены описания основных факторов технологических процессов, их принципиальные схемы, материальные балансы, кратко охарактеризовано основное оборудование, указаны перспективные направления совершенствования технологии получения масел и парафинов. В конце каждой главы приведены вопросы для проверки усвоения материала студентами.

Надеюсь, что предлагаемое учебное пособие окажет помощь будущим химикам-технологам не только в освоении процессов парафино-масляного производства, но и других процессов переработки нефти.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Азнабаев, Ш. Т. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти / Ш. Т. Азнабаев, В. Р. Нигматуллин, И. Р. Нигматуллин. Уфа : Изд-во УГНТУ, 2000. 85 с.
2. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / под редакцией Б. И. Бондаренко. Москва : Химия, 1983. 128 с.
3. Гольдберг, Д. О. Контроль производства масел и парафинов / Д. О. Гольдберг. Москва : Химия, 1964. 245 с.
4. Иванов, Б. Н. Нефтепереработка и нефтехимия / Б. Н. Иванов, Х. Э. Харлампики // Научно-технический журнал. 2000. № 7. С. 19–27.
5. Казакова, Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л. П. Казакова, С. Э. Крейн. Москва : Химия, 1978. 172 с.
6. Капустин, И. М. Технология переработки нефти. Производство смазочных материалов / И. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. Москва : Химия, 2014. 325 с.
7. Мартыненко, А. Г. Производство и применение жидких парафинов / А. Г. Мартыненко. Москва : Химия, 1978. 271 с.
8. Нефтепереработка и нефтехимия / М. Р. Хайрудинов, Ф. М. Султанов, Н. Р. Сайфуллин [и др.] // Научно-технический журнал. 1999. № 5. С. 28–31.
9. Нефтепереработка и нефтехимия / С. Г. Везирова, С. Л. Ларионов, Г. Г. Теляшев, Р. Г. Нигматуллин // Научно-технический журнал. 1997. № 8. С. 64–66.
10. Нефтепереработка и нефтехимия / Ф. М. Султанов, И. Р. Хайрудинов, Ю. Г. Морошкин, Н. Р. Сайфуллин // Научно-технический журнал. 1998. № 4. С. 56–59.
11. Переверзев, А. Н. Производство парафинов / А. Н. Переверзев. Москва : Химия, 1978. 221 с.
12. Применение избирательных растворителей в процессах депарафинизации и обезмасливания / В. И. Лариков, Ю. Н. Рощин, А. Н. Переверзев, С. П. Соколова. Москва : ЦНИИТЭНефтехим, 1977. 122 с.
13. Справочник нефтепереработчика / под редакцией Г. А. Ластовкина. Ленинград : Химия, 1986. 648 с.
14. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / под редакцией В. М. Школьников. Москва : Техинформ, 1999. 596 с.
15. Химия и технология топлив и масел / В. Н. Каракуц, А. Ф. Махов, Н. Р. Сайфуллин [и др.] // Научно-технический журнал. 1995. № 6. С. 7–13.



Учебное издание

Пыхалова Наталья Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МАСЕЛ И ПАРАФИНОВ**

Учебное пособие

Издано в ФГБОУ ВО «АГТУ»,
чья система менеджмента качества в области образования, воспитания,
науки и инноваций сертифицирована DQS по международному стандарту ISO 9001:2015

Редактор З. Н. Киселева
Компьютерная вёрстка Д. А. Давлетовой
Дизайн обложки Е. С. Панюшкиной

Подписано в печать 10.08.2020. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,21. Тираж 100 экз.
Заказ 116.

Издательство АГТУ. 414056, Астрахань, Татищева, 16.

