

**АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

«ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЕЛ И ПАРАФИНОВ»

Учебное пособие

**АСТРАХАНЬ
2019г.**

Учебное пособие по дисциплине «Технология получения масел и парафинов»

Автор - к.т.н., доцент, Пыхалова Н.В.

Рецензент: к.т.н., доцент, Рамазанова А.Р.

Учебное пособие «Технология получения масел и парафинов» предназначено для изучения одноименной дисциплины студентами направления 18.03.01 «Химическая технология» при освоении программы бакалавриата «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Задача учебного пособия - дать студентам основы знаний в области технологии получения минеральных базовых масел и твердых и жидких парафинов. Обучающиеся знакомятся с составом сырья масляного производства, с влиянием каждой группы веществ на основные эксплуатационные характеристики масел. В книге кратко изложены теоретические основы процессов селективной очистки, деасфальтизации, депарафинизации, гидродоочистки и гидрооблагораживания масляного сырья, позволяющие обоснованно подбирать и корректировать технологический режим установок. В учебном пособии представлены сведения о процессах получения твердых и жидких парафинов, описано влияние каждого процесса на изменение свойств исходного сырья. Студенты могут ознакомиться с принципами работы некоторых видов специального оборудования, со свойствами растворителей, применяемых в парафино - масляном производстве, а также с принципиальными схемами и основными режимными параметрами вышеперечисленных процессов. Отдельная глава посвящена рассмотрению современных гидрогенизационных процессов, которые могут стать альтернативой процессам масляного производства с применением растворителей.

Содержание	стр.
Введение	4
1.Классификация, состав и основные эксплуатационные свойства смазочных масел	
1.1. Подвижность при низких температурах	10
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	29
3.2. Регенерация фенола из водных растворов	30
4. Селективная очистка масляного сырья фенолом	31
5. Селективная очистка масляного сырья фурфуролом	37
6. Селективная очистка масляного сырья N-метилпирролидоном	41
7. Деасфальтизация остатков от перегонки нефти. Теоретические основы процесса	45
8. Совмещенный процесс деасфальтизации и селективной очистки	57
9. Депарафинизация масляных рафинатов. Теоретические основы процесса	65
10. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масляных рафинатов	73
11. Аппаратурное оформление процессов кристаллизации и фильтрования	74
11.1. Кристаллизационное оборудование	74
11.2. Аппараты для отделения кристаллов парафина и церезина от раствора депарафинированного масла	78
11.3. Принцип работы вакуумного барабанного фильтра	78
12. Депарафинизация в растворе кетонов	80
12.1. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации со смешанным растворителем	82
13. Вспомогательные блоки установки депарафинизации масляных рафинатов	86
13.1. Принципиальные технологические схемы холодильного отделения	85
14. Производство парафинов и церезинов	90
15. Принципиальная технологическая схема установки обезмасливания гача	91

16. Получение парафина методом фильтрпрессования и потения	100
17. Технология получения жидких парафинов	101
17.1. Депарафинизация при помощи карбамида	104
17.2. Принципиальная технологическая схема депарафинизации с использованием водного раствора карбамида	105
17.3. Адсорбционное выделение жидких парафинов. Процесс «Парекс»	108
18. Адсорбционная очистка масляного сырья	110
19. Гидрогенизационные процессы производства нефтяных масел	116
19.1. Гидроочистка масляного сырья	116
19.2. Технологическая схема установки гидроочистки депарафинированных масел	118
19.3. Гидрирование масляного сырья	121
19.4. Гидрокрекинг масляного сырья	121
19.5. Гидроизомеризация	123
19.6. Каталитическая депарафинизация	124
20. Приготовление товарного масла	125
Библиографический список	127
Послесловие	128

Введение

Получение нефтяных минеральных масел в промышленных масштабах было организовано еще в XIX веке. В России первым ученым, 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 в год. К началу Первой мировой войны Россия стала крупным производителем смазочных масел в мире и продавала значительные объемы смазочных материалов за рубеж. В настоящее время объем выпуска смазочных масел в мире составляет около 37 млн. тонн в год. При этом выработка масел в России поддерживается на уровне 2,6 млн. тонн в год. Крупнейшим производителем смазочных масел в России является компания «ЛУКОЙЛ», которая занимает 7-8 место в мире по объему 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

Нефтяные минеральные масла можно классифицировать по разным принципам, а именно:

- 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 зависимости от назначения масла выполняют следующие основные функции: уменьшают трение между соприкасающимися поверхностями деталей работающих механизмов, предотвращают задиры 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.

Сырьем для производства масел являются мазуты богатые маслами с индексом вязкости не менее 85 пунктов. При этом дистиллятные масла получают путем вакуумной перегонки мазутов, остаточные - из продуктов концентрации нефтей после отгонки из них легких и маловязких фракций, а смешанные - путем смешения дистиллятных и остаточных масел. Вакуумная перегонка является головным процессом при производстве масел. Классическим сырьем для производства дистиллятных масел являются нефтяные фракции, выкипающие в пределах 350-420⁰С, 420 - 500⁰С. При этом фракции 350-420⁰С являются сырьем для производства промышленных масел, основного компонента турбинных масел и компонента зимних моторных масел, а фракции 420 - 500⁰С используются для производства промышленных и турбинных масел, вязкого компонента автомобильных и дизельных масел. На некоторых предприятиях вырабатывают фракции 300 - 400⁰С с целью получения трансформаторных масел. Остаточные масла получают из гудронов и полугудронов и 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 разветвленного 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 своем 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 разветвленности парафиновых и изопарафиновых цепочек.

Между структурой нафтеновых углеводородов и их свойствами существует определенная 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, разветвленности 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 твердые 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 - это соединения, полностью растворимые в петролейном эфире, пентане, гексане и нефтяных фракциях, имеющие жидкую и полужидкую консистенцию;

- асфальтены – твердые, неплавкие и хрупкие вещества, нерастворимые в петролейном эфире, но хорошо растворимые в бензоле, его гомологах, хлороформе и четыреххлористом 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, так как снижает их антикоррозионную стойкость.

Содержание фенолов в масляных фракциях незначительно, так как 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 гидродоочистки 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, следующие:

- 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:

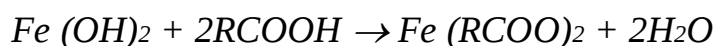
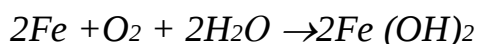
1. При резком повышении вязкости со снижением температуры.
2. При застывании масла вследствие образования кристаллов твердых углеводородов, выделяющихся при охлаждении масла.

Первое определяется наличием полициклических ароматических и нафтено - 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.

3.2. Устойчивость против окисления молекулярным кислородом

Исследованиями ряда ученых, 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 темные 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 100⁰С 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 100⁰С 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 цилиндрических 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 твердые лакообразные вещества на поверхности поршней, а также твердые коксообразные продукты. Все 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 нафтенны, входящие в состав масляных фракций, гибридизированы, то есть имеют в своем составе, как правило, алкановые или изоалкановые цепи. Причем, их способность к окислению растет с увеличением числа колец. Окисление нафтенных 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 путем 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 нафтенных при концентрации 25 – 30 % мас. В том случае, если в составе масляной фракции они содержатся в меньшем количестве, допускается оставлять в базовом масле 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, нафтенные углеводороды и нафтенно – ароматические 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 100⁰С 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 нафтенного 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 40⁰С практически такая же, а при повышенных температурах несколько выше, чем у нормальных парафиновых углеводородов. Вязкость циклических углеводородов (ароматических и нафтенных) значительно выше, чем у парафиновых. При удалении из масел ароматических и нафтенноароматических 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 легкого запуска механизмов при низких температурах, а с другой - надежную 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 распространен 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 40⁰С и 100⁰С по специальным диаграммам или 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. 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 нафтенно-ароматические соединения с короткими алифатическими цепями. При этом следует иметь ввиду, что полициклические ароматические углеводороды в небольших количествах (до 5% мас.) допустимы в составе некоторых сортов масел, так как защищают нафтены от окисления;
- - сохранить в масле алкилзамещенные нафтены, ароматические и нафтенно - 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 четкость выделения масляной фракции из мазута, а также полноту удаления растворителей, применявшихся в процессе очистки масляного сырья.

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

Кислотное число позволяет оценить степень удаления нафтенowych 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 сырье 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 сопряженных 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. Причем, чем выше степень очистки масла, тем выше приемистость масла к присадкам.

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

Трибологические свойства смазывающих материалов улучшают при получении товарных масел из базовых за счет 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?

4. Применение растворителей для очистки масляных фракций

Анализ состава масляных фракций показывает, что они содержат до 80% нежелательных продуктов, подлежащих удалению. Производство масел сводится в 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, четыреххлористый 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 счет сил межмолекулярного взаимодействия. Эти силы подразделяют на две группы: неспецифические и насыщаемые силы, то есть силы дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействия и специфические, направленные и насыщенные силы, то есть 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, то есть 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. Твердые 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 счет сил дисперсионного взаимодействия, но и за счет поляризации неполярных и ориентации полярных молекул углеводородов, т.е. за счет 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 наведенного извне 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. Причем, 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 и 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.

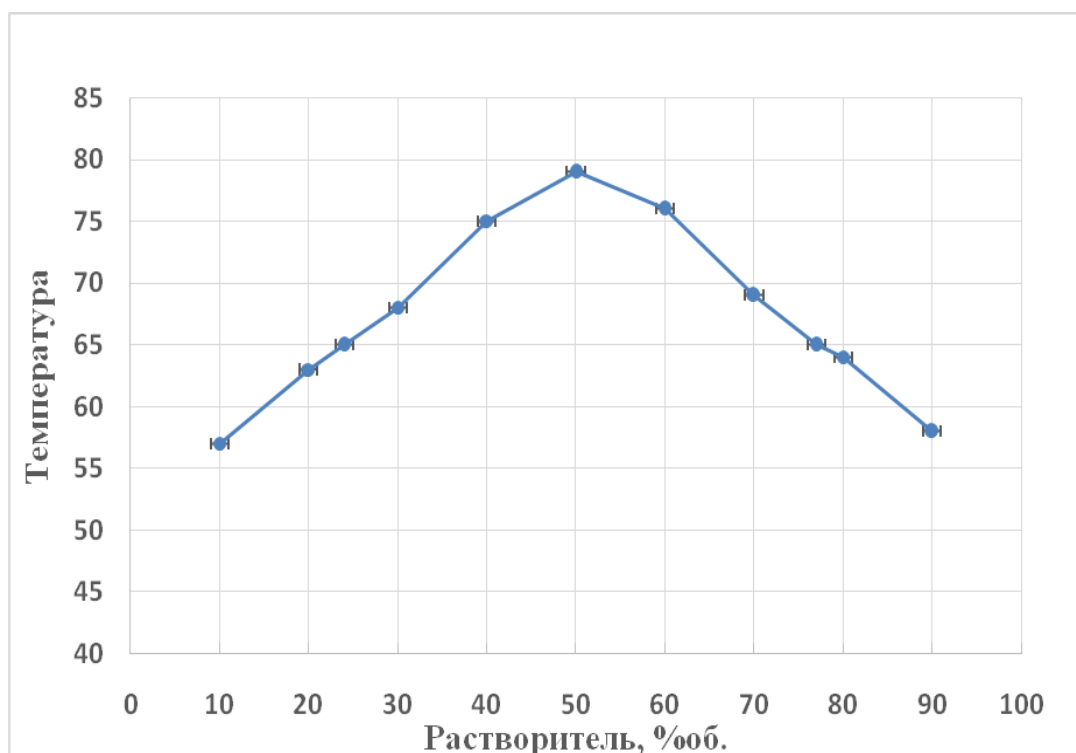


Рис.1. Зависимость критической температуры растворения масляного сырья от концентрации N – метилпирролидона в растворе.

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 - 15⁰C 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 ввиду, 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 нафтоароматические и нафто – 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).

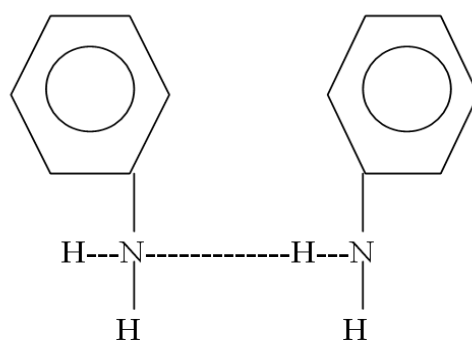
Растворяющая способность – это абсолютная растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя при определенной температуре. Измеряется в тех же единицах, что и концентрация.

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. Так в среде кетонов она растет 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 счет наведения в молекулах бензола и толуола дипольного момента, в результате чего происходит ориентационное взаимодействие этих диполей с молекулами полярного растворителя, которое приводит к усилению дипольного момента системы.

. Избирательность – это способность растворителя растворять вещества только определенной 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:

$$И = \frac{Аэк. - Браф.}{Араф. - Бэк.}$$

где Аэк. и А раф. – содержание в % мас. ароматических углеводородов в экстракте и рафинате;

Браф. и Бэк. - содержание парафино-нафтеновых углеводородов (% мас.) в рафинате и экстракте.

Можно оценивать избирательность по величине коэффициента распределения К :

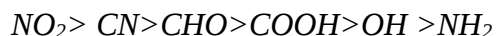
$$K = \frac{С_{эк.}}{С_{раф.}}$$

где С_{эк.} – объёмная концентрация извлекаемых компонентов из экстракта.

С_{раф.} - объёмная концентрация этих же компонентов из рафината.

Вышеприведенные формулы пригодны лишь для сравнения растворителей, но не применимы для точных расчетов.

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 подчиняется 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:

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 четкого 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 таблице 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 ⁰ С, ρ ₄ ²⁰	1,028	1,071	1,1614
3. Температура, ⁰ С			
вспышки	94	75	61
кипения	202	181	162
плавления	-24,2	40,9	-36,5
начала разложения	320	460	260
4. Теплота испарения, кДж/кг при температуре кипения	493,1	446,2	456,43
5. Теплоемкость при 20 ⁰ 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
7. Растворимость в воде, % мас. при t=38 ⁰ С	полная	9,5	9
8. Растворимость воды в растворителе, % мас., при 38 ⁰ С	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, ⁰ С	не образует	98,0	97,8
11. Эмульгируемость системы масло-растворитель	умеренная	высокая	умеренная
12. Вязкость при 50 ⁰ С, 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 четко 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. Кроме того 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 берется 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 веществе?
3. За счет 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, фурфурола, N-метилпирролидона?
9. Что такое критическая температура растворения?
10. Как с помощью кривой КТР подбирается режим осуществления процесса селективной очистки?

5. Общая принципиальная схема установки селективной очистки нефтяных фракций избирательными растворителями

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

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 подается в верхнюю часть колонны, если плотность растворителя меньше плотности сырья, то растворитель подается в нижнюю часть колонны. Это необходимо для обеспечения естественного противотока за счет 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 30x30 или 50x50 мм).

В некоторых случаях используются роторно-дисковые контакторы. Роторно - дисковый контактор состоит из ряда секций, образованных в

вертикальном цилиндрическом корпусе серийной кольцевых неподвижных перегородок. В центре каждого отделения находится плоский вращающийся диск, расположенный на вращающемся валу. Вал приводится во вращение электродвигателем с регулируемым числом оборотов. Энергия, передаваемая от вращающихся дисков к жидкости, создает равномерный по высоте аппарата турбулентный режим.

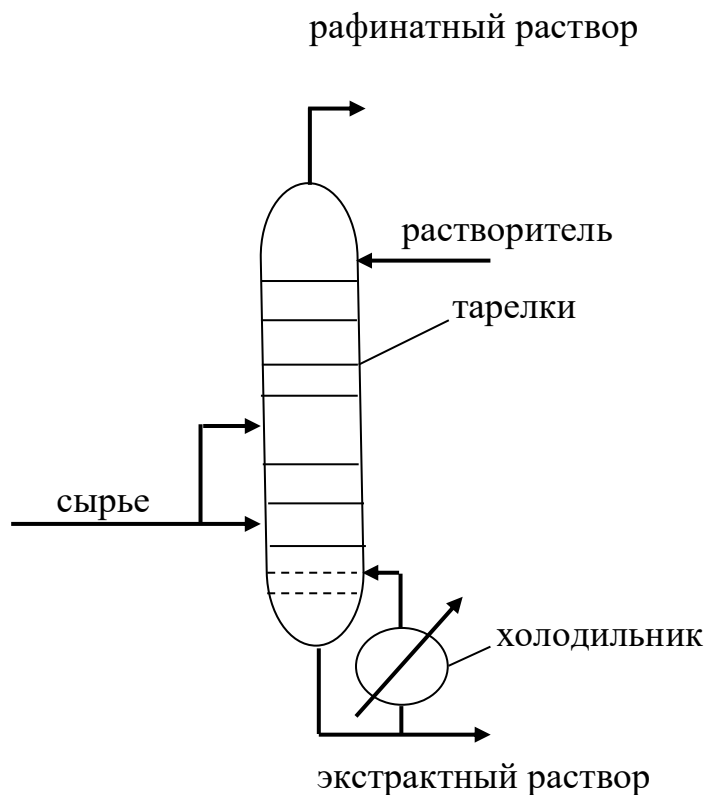


Рис 2. Схема работы экстракционной колонны.

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 3м, высота 13–14м. 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 твердых 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 сырье 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 растворенными веществами между двумя встречными потоками растворителя и сырья. На производстве очистка масел производится 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 создается разность температур в экстракторе, которая называется температурным градиентом экстракции. Разность температур между верхом и низом экстракционной колонны обеспечивается за счет возвращения в нижнюю часть колонны части охлажденного 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 сырьем, 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

Исходное сырье обрабатывается растворителем в экстракционной колонне 1. С верха экстракционной колонны 1 выводится рафинатный раствор, с низа – экстрактивный раствор.

Регенерацию растворителей ведут путем их отгонки из рафинатного и экстрактивного 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 четкое разделение масла и растворителя. Возникает необходимость ректификации. Для обеспечения более полного отделения растворителя используют отпарку водяным паром. После отпаривания в рафинате остается не более 0,005 – 0,02 % растворителя.

На первой стадии регенерации растворителей из растворов

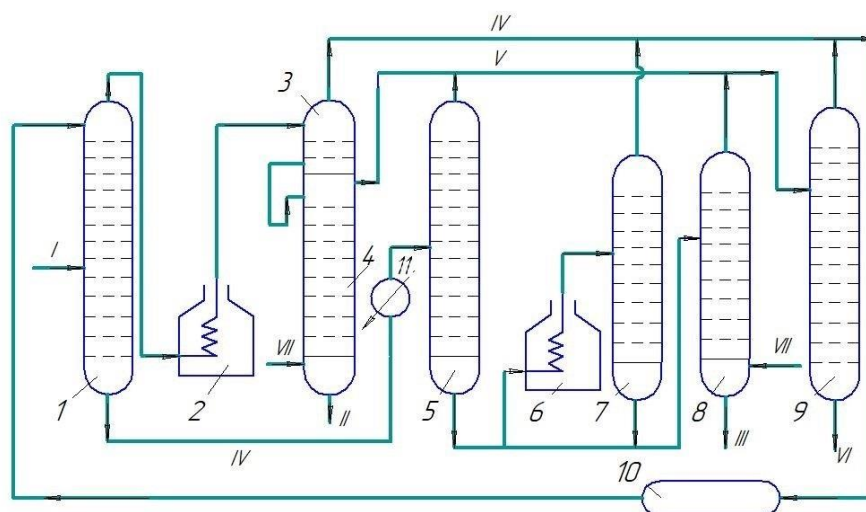


Рис.3. Принципиальная схема очистки масляного сырья избирательными растворителями: 1 – экстракционная колонна; 2, 6 – печи для нагрева рафинатного и экстрактного растворов; 3, 4 – колонны отгона растворителя из рафинатного раствора; 5, 7, 8 – колонны отгона растворителя из экстрактного раствора; 9 –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

экстракта и рафината производят их нагрев. Нагрев осуществляют либо в теплообменниках с применением жидких растворителей или водяного пара 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 емкость 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 120-130⁰С 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 емкости 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 от растворителя воды. Использование тепла отходящего экстракта невыгодно, т.к. его количество 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 сырье.

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 путем 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.

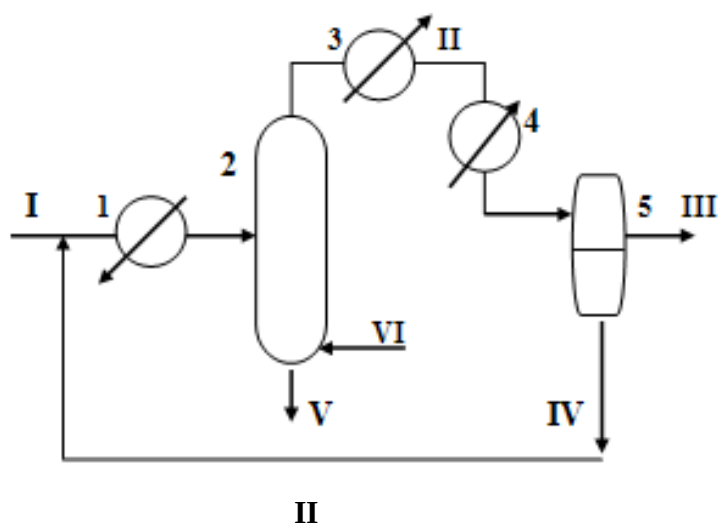


Рис.4. Принципиальная схема обезвоживания растворителя:

I-обводненный растворитель; II- азеотропная смесь; III- обезвоженный растворитель; IV- вода, насыщенная растворителем; V-вода. 2- фракционирующая колонна; 5 –сепаратор; 1 – пароподогреватель; 3-конденсатор - холодильник, 4 – холодильник.

Обводненный растворитель подогревается в пароподогревателе 1 и направляется во фракционирующую колонну 2. Сверху колонны отбирается азеотропная смесь, а с низа – вода. В нижнюю часть колонны подают водяной пар VI. Пары азеотропной смеси II конденсируются в конденсаторе 3, охлаждаются в холодильнике 4 и направляются в сепаратор 5. В емкости 5 раствор разделяется на два слоя: воду, насыщенную растворителем IV, и безводный растворитель III. Предполагается, что плотность воды выше плотности растворителя, а растворитель плохо растворяет воду. Растворитель возвращают в процесс, а вода с примесью растворителя поступает в колонну 2 на азеотропную перегонку. С верха колонны 2 азеотропная смесь возвращается в сепаратор 5, 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 охлажденного 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 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.

Обводненный растворитель I поступает в холодильник. Где охлаждается до температуры не выше 38⁰С. а затем отстаивается в емкости - декантаторе 5 (рис.5). В декантаторе 5 образуется два слоя: нижний фурфуроловый слой, содержащий 6,5% мас. воды и 93,5% мас., и верхний водный слой, содержащий 9% мас. фурфурола и 91 % мас. воды. Нижний слой откачивается через подогреватель 1 в колонну азеотропной перегонки 2. Сверху колонны отводится азеотропная смесь, содержащая 35% мас. фурфурола и 65% мас. воды, а снизу - безводный фурфурол. Пары азеотропной смеси конденсируются в конденсаторе – холодильнике 3. Охлаждаются в холодильнике 4 и поступают в декантатор 5. С верха декантатора 5 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 – к абсорбции его из паров азеотропной смеси в специальном абсорбере масляным сырьем, поступающим на экстракцию. Масло нагревают до $110 - 115^{\circ}\text{C}$ 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.

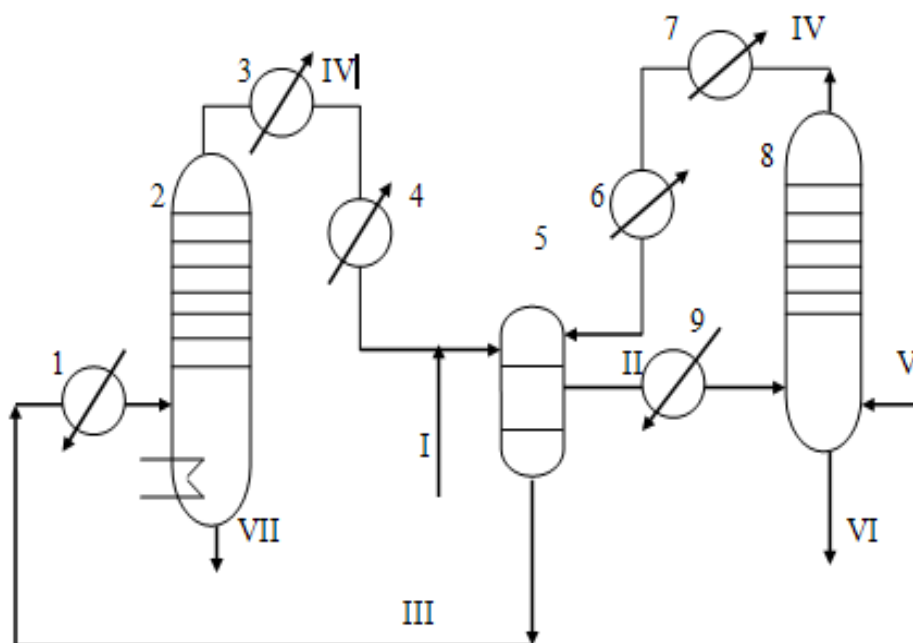


Рис.5. Принципиальная технологическая схема обезвоживания фурфурола:

I-обводненный растворитель; II- вода, насыщенная растворителем; III – растворитель, насыщенный водой; IV- азеотропная смесь; V – водяной пар; VI-вода; VII – фурфурол;

1,9 – пароподогреватели, 2,8-колонны азеотропной перегонки; 5 –деkantатор; 3,7-конденсаторы - холодильники, 4,6 – холодильники.

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?

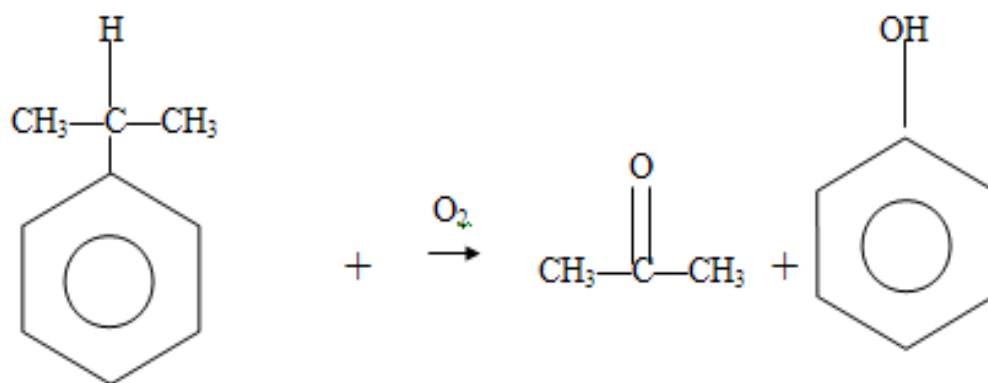
4. Почему в процессах селективной очистки требуется обезвоживание растворителей?

5. Какие способы обезвоживания растворителей используются в процессах селективной очистки?

4. Селективная очистка масляных фракций фенолом

Фенол получают различными химическими методами:

1. Путем 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 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 – 115⁰С. Экстракцию осуществляют в насадочных, тарельчатых (ситчатых, жалюзийных) колоннах, в которых устанавливается определенная разность температур между верхом и низом.

Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки фенолом

Остаточное или дистиллятное сырье насосом 1 забирается из резервуара, прокачивается через теплообменники 2 и 3, где нагревается

до 110 – 115 °С и подается в абсорбер 5 на верхнюю тарелку (рис.6). В нижнюю часть абсорбера 5 поступают смеси воды и фенола. Абсорбер 5 работает при небольшом избыточном давлении. Сырье 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.

Сырье I с абсорбированным фенолом с низа абсорбера 5 забирается насосом 6, прокачивается через холодильник 8 и двумя потоками поступает в экстракционную колонну 10. На верхнюю тарелку колонны 10 через паровой подогреватель 11 подается 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 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 10 осуществляют циркуляцию экстрактного 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 экстрактной и рафинатной фаз поддерживается постоянным независимо от качества перерабатываемого сырья. Регенерация растворителя из рафинатного раствора осуществляется, как правило, в 2 ступени, экстрактного – в три.

Раствор рафината, содержащий до 20% фенола, с верха колонны 10 через емкость 12 прокачивается через теплообменник 24, где нагревается за счет 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 емкости сухого фенола 27. Из колонны 16 рафинат с небольшим количеством фенола (2-3%) перетекает в колонну 17, где путем перегонки с водяным паром из него удаляются остатки фенола. С низа колонны 17 рафинат, содержащий не более 0,005% фенола, после охлаждения в

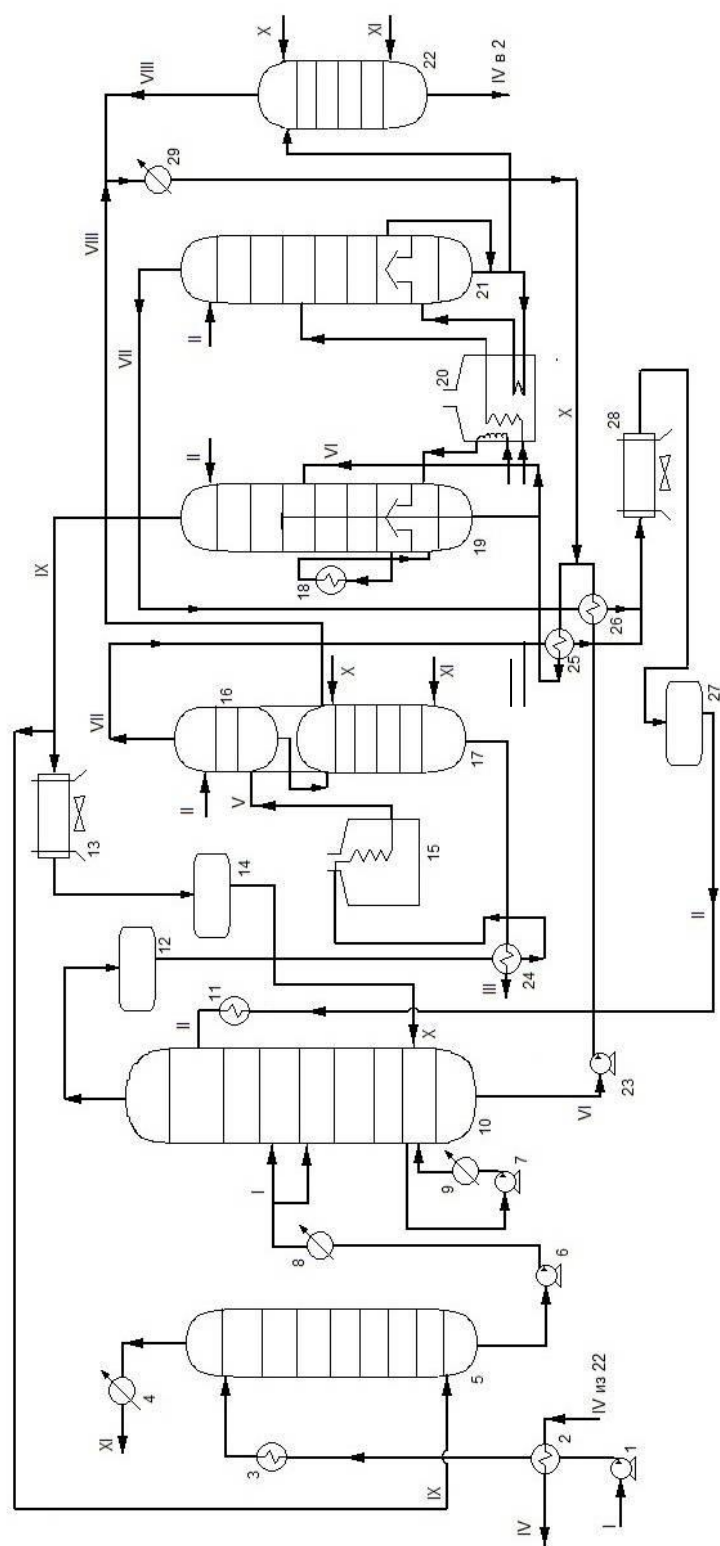


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом:

1, 6, 7, 23 – насосы; 2, 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 – рафинатная испарительная колонна; 17 – рафинатнаяотпарная колонна; 19 – сушильная колонна; 21 – испарительная колонна; 22 – экстрактная отпарная колонна;

II – сырьё; III – осушенный фенол; IV – рафинат; V – экстракт; VI – рафинатныйраствор; VII – экстрактивный раствор; VIII – пары осушенного фенола; IX – смесь паров фенола и воды; X – пары азеотропной смеси фенола и воды; XI – фенольная вода; XII – водяной пар.

теплообменнике 24 подается в товарный парк. Пары фенола 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 и перекачивается через теплообменники 26,25 и с температурой 120-130⁰С 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 приемник 14. Раствор экстракта собирается на полуглухой тарелке в колонне 19 и отсюда самотеком перетекает в теплообменник 18, после чего в виде горячей струи подается под полуглухую тарелку колонны 19. Обезвоженный экстрактивный раствор с низа колонны 19 прокачивается через змеевики печи 20. Где нагревается до температуры 250-280⁰С и поступает в колонну 21. 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 приемник обезвоженного фенола 27. Обезвоженный фенол из приемника 27 используется в качестве орошения в колонне 10.

Остаток с низа колонны 21 подается 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 сырье. Во избежание конденсации водяного пара в абсорбере поддерживается температура 110 – 115 ⁰С. 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 приведен в таблице 3.

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.

Таблица 2

Пример материального баланса установки фенольной очистки остаточного сырья

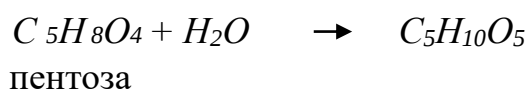
Компоненты	% мас. от сырья	Состав растворов, % мас.
Взято:		
исходный дистиллят	100,0	-
фенол	200,0	-
фенольная вода	7,0	-
Всего	307,0	-
Получено:		
рафинатный раствор, в т.ч.:		
рафинат	75,0	80,0
фенол	18,7	20,0
Итого:	93,7	100
Экстрактный раствор		
экстракт	25,0	11,7
фенол	181,0	85,3
вода	6,4	3,0
Итого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

Контрольные вопросы:

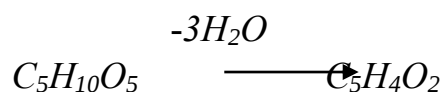
1. Почему на установках фенольной очистки не используют роторно – дисковые контакторы?
2. Для чего на установках фенольной очистки используется вода?
3. Каким образом на установках фенольной очистки извлекают фенол из водного раствора?
4. Где используются экстракты, получаемые на установках селективной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

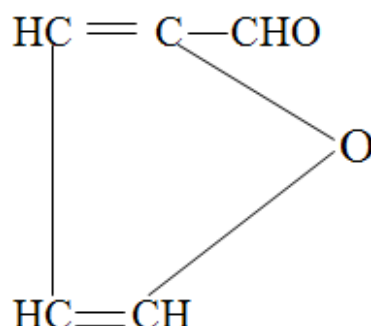


при кипячении гидролизованной пентозы с разбавленной кислотой получают фурфурол



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: нетвердая 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, дистилятных 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 нафтенно - ароматическим и ароматическим углеводородам.

Кратность фурфурола по отношению к масляному сырью зависит от вязкости последнего и содержания нежелательных компонентов. Для дистилятного 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 пересчете на уксусную кислоту.

Принципиальная технологическая схема селективной очистки масляного сырья фурфуролом

Сырье (I) насосом 1 с температурой $130 \div 140^{\circ}\text{C}$ поступает в деаэратор 2 (рис.7). Сверху деаэратора 2 смесь воздуха и паров воды V направляется к вакуумсоздающей аппаратуре (на схеме не показано), поскольку деаэратор работает под вакуумом до 10 кПа. Сырье в этой колонне освобождается от растворенного в нем воздуха за счет ввода водяного пара. Снизу деаэратора очищаемое сырье насосом 18 подается в холодильник 17, откуда поступает в нижнюю часть роторно – дискового контактора 6. Сверху контактора подается подогретый в теплообменнике 3 фурфурол II. Температура сырья $60 - 90^{\circ}\text{C}$, температура вводимого фурфуrolа 140°C . В нижней части контактора из экстрактного раствора максимально выделяют желательные компоненты. При получении трансформаторного масла из фракций, выкипающих в пределах от 300 до 400°C возможен унос значительного количества желательных компонентов с экстрактным раствором. Во избежание этого часть экстракта, содержащего до 2 % мас. фурфуrolа, возвращают в контактор 6 из колонны 11. Количество циркулирующего экстракта составляет от 30 до 50% мас. на исходное сырье. 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 экстрактного раствора насосом 20 подают в водяной холодильник 19 и после охлаждения возвращают в контактор 6. Балансовое количество экстрактного раствора насосом 20 направляют в систему регенерации фурфуrolа из экстрактного 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 фурфуrolа из экстрактного раствора осуществляется в 4 ступени. Сначала экстрактный раствор подогревается в теплообменнике 26 и печи 24 до температуры $200-220^{\circ}\text{C}$ подается в испарительную колонну 8. С низа колонны 8 экстрактный раствор направляют в печь 27 для нагрева до температуры 230°C . Затем его направляют в колонну 9. С низа колонны 9

экстрактный раствор насосом 31 подают в колонну 11. С низа колонны 11 часть экстрактного раствора возвращают в экстрактор 6. Балансовое

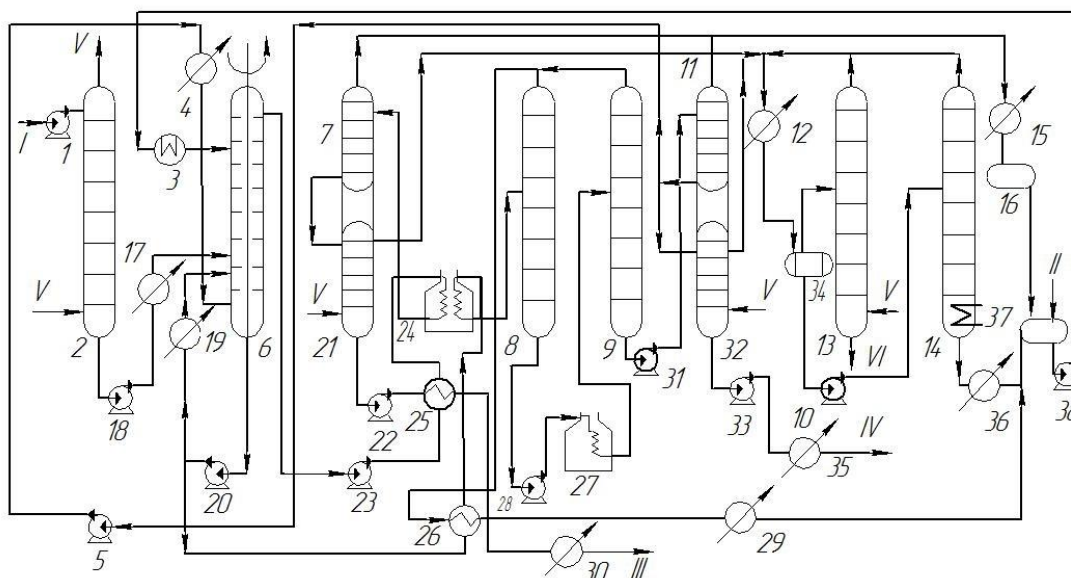


Рис.7. Принципиальная схема очистки масляного сырья фурфуролом:

5, 10, 16, 18, 20, 22, 23, 28, 31, 33, 38 - насосы; 2, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 32 - колонны; 6 - контактор; 3 - пароподогреватель; 4, 12, 15, 17, 19, 29, 30, 35, 36 - холодильники; 16, 34, 37 – емкости; 24, 27 - печи; 25, 26 - теплообменники

I - сырье; II - фурфурол; III - рафинат; IV - экстракт; V - водяной пар; VI - вода

количество экстрактного 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, подается 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 III с низа колонны 21 насосом 22 через теплообменник 25 и холодильник 30 откачивается в резервуарный парк.

С верха отпарных колонн 21 и 32 обводненный растворитель через холодильник 12 направляют в емкость 34, где происходит отстаивание с образованием двух растворов. Нижний слой емкости 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 емкость 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 емкость 37. В эту же емкость после охлаждения в теплообменнике 26 и холодильнике 29 поступает фурфурол из колонн 8,9, а также фурфурол из емкости 16 и свежий фурфурол. Из емкости 37 фурфурол насосом 38 подают на верх роторно – дискового контактора 6 для осуществления процесса экстракции. Колонны 7,9,11,14 орошаются безводным фурфуролом, а в колонны 21,32,13 на орошение подают обводненный 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 сырьем.

Примерный материальный баланс экстракционной колонны установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом приведен в таблице 2.

Таблица 3

Пример материального баланса экстракционной колонны установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом

Компоненты	% мас. от сырья	Состав растворов, % мас.
Взято:		
сырье – дистиллят малосмолистой нефти	100	
фурфурол	200	
рециркулирующий экстракт, в т.ч.:	30	
фурфурол	1	4
экстракт	29	96
Всего:	330	
Получено:		
рафинатный раствор, в т.ч.	230	100
рафинат	75	75
фурфурол	25	25
Итого:	100	100
экстрактный раствор, в т.ч.		
экстракт	54	18
фурфурол	176	82
Всего:	330	

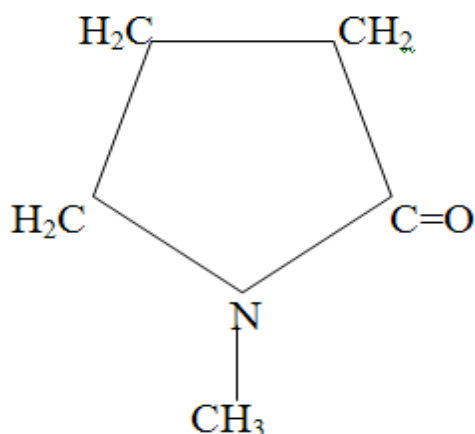
Контрольные вопросы:

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 емкости 34 (рис.7)?
4. Чем отличается работа колонн азеотропной перегонки 13 и 14 (рис.7)?

6. Селективная очистка масляного сырья N-метилпирролидоном

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 позволяет 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 счет 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 °C происходит разложение N-метилпирролидона с образованием смолистых продуктов.

При контакте с воздухом в N-метилпирролидоне (НМП) происходит растворение кислорода с образованием гидропероксидов. При повышенных температурах (более 150°C) 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

Сырье (I) направляется в деаэратор 1, куда подается смесь водяного пара и растворителя (рис.9).

Температура в деаэраторе 1 поддерживается на уровне 110-115° С во избежание конденсации воды. В деаэраторе 1 происходит удаление

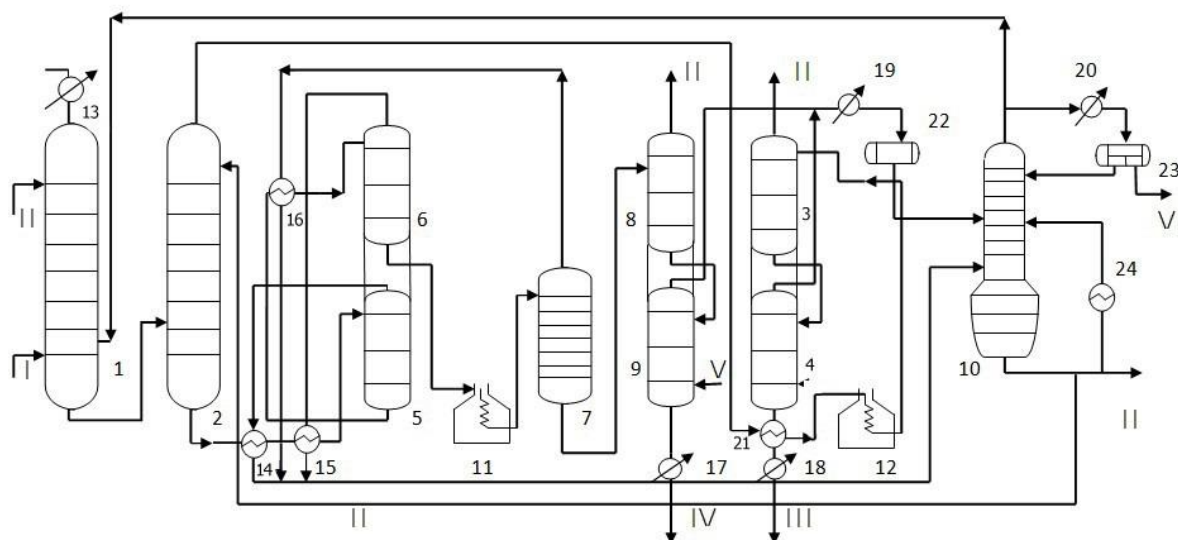


Рис. 9. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья N – метилпирролидоном

1-деаэратор; 2 – экстрактор; 3 – вакуумная испарительная колонна рафината; 4 – вакуумная отпарительная колонна рафината; 5, 6, 7 – испарительные колонны экстракта; 8 – вакуумная испарительная колонна экстракта; 9 – вакуумная отпарная колонна экстракта; 10 – колонна сушки НМП; 11, 12 – печи; 13, 17, 18, 19, 20 – холодильники; 14 – 16, 21, 24 – теплообменники; 22, 23 – емкости;

I - сырье; II - растворитель; III - рафинат; IV- экстракт; V - водяной пар; VI- легкое масло

растворенного 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. Сырье, насыщенное N-метилпирролидоном, с низа деаэратора 1 направляют в нижнюю часть экстрактора 2. Наверх экстрактора 2 подается регенерированный N-метилпирролидон. Рафинатный раствор, выходящий с верха экстрактора 2, через регенеративный теплообменник 21 подается в печь 12. Нагрев рафинатного раствора в теплообменнике 21 осуществляется за счет 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 счет 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 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 экстрактного раствора. Продукт с низа колонны 5 после нагрева в теплообменнике 16 поступает в колонну 6. Осушенный экстрактный раствор с низа колонны 6 подается 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 экстрактный раствор поступает в колонну 8, где под вакуумом отгоняются остатки безводного НМП, а затем для окончательного удаления растворителя экстрактный 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 емкость 22, откуда откачиваются в колонну осушки НМП 10. Пары воды с примесями легкого масла, выходящие с верха колонны 10, конденсируются в холодильнике 20, собираются в емкости 23 и возвращаются в колонну 10 для орошения. Избыток легкого масла выводится с установки. С низа колонны 10 выводится сухой НМП, который после охлаждения возвращается в экстрактор 2.

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 НМП 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 НМП?
2. Каковы преимущества использования НМП в процессах селективной очистки?
3. Каковы недостатки НМП?

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 нем асфальто – смолистых веществ недостаточно эффективна, так как 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 нашел применение в сочетании с контактной очисткой отбеливающими землями. Недостаток - в этом процессе образуется огромное количество трудноутилизируемого кислого гудрона, требуются большие затраты серной кислоты, что создает 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 далеких от критической они растворяют масляное сырье за счет 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 счет разделения этих растворов и осуществляется очистка исходного сырья. В пропане, прежде всего, растворяются желательные компоненты, а в смеси нежелательных компонентов остается небольшое количество растворителя. При небольшом повышении температуры в области температур близких к критической резко снижается плотность пропана и возрастает его мольный объем. В этих условиях мольный объем молекул смол и асфальтенов остается практически неизменным. При увеличении мольного объема 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 растворенных в нем 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, приведенном на рис.10, при температурах от -60 до +20°C растворимость масляной фракции повышается за счет плавления твердых углеводородов, которые в этих условиях образуют твердую фазу, и при +20°C наступает полное растворение сырья в растворителе. Такое состояние поддерживается в области температур от +20 до +40°C. При дальнейшем повышении температуры происходит приближение к критической температуре пропана. Размер молекул пропана за счет увеличения мольного объема возрастает. В этих условиях молекулы углеводородного сырья в размерах

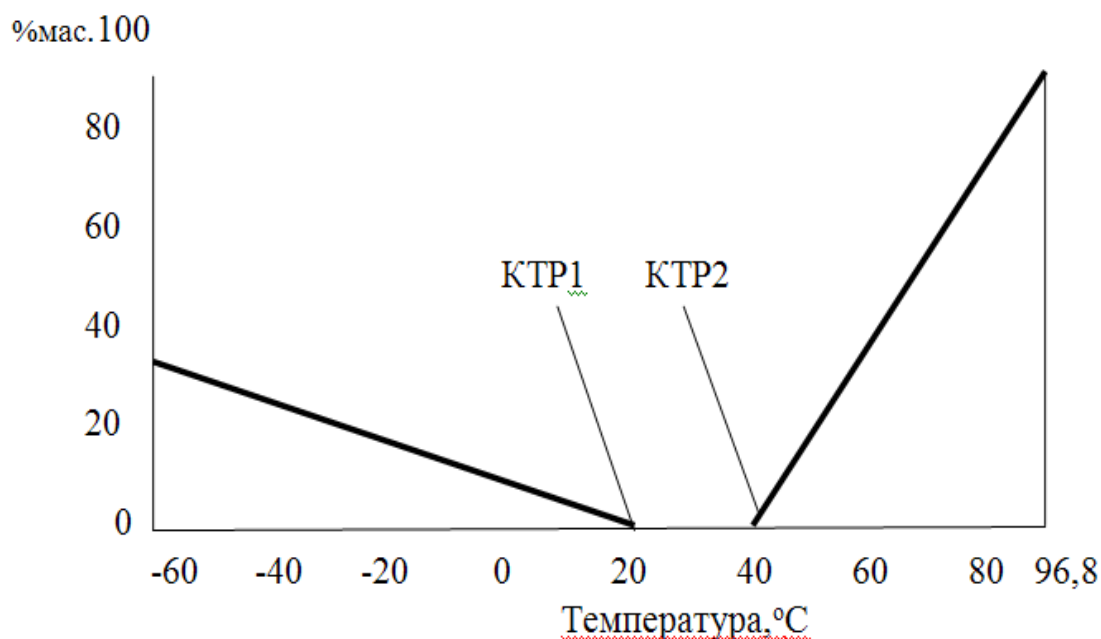


Рис.10. Зависимость выхода нефтяной фракции от температуры при деасфальтизации в растворе пропана

КТР-1 – критическая температура растворения нефтяной фракции в растворителе при соотношении сырье: растворитель – 1:2;

КТР-2 – начало выделения компонентов нефтяной фракции.

практически не меняются, так как температура смеси далека от критических температур входящих в сырье веществ. Силы взаимодействия между молекулами сырья остаются практически неизменными, а силы взаимодействия между ними и молекулами пропана существенно ослабевают. Из раствора пропана начинают выделяться вещества с наибольшими размерами молекул, то есть смолы и асфальтены. Если при двух температурах вблизи критической температуры пропана будут созданы условия, при которых плотность пропана будет одинаковой, то выход и свойства растворенных в пропане продуктов будут одинаковыми. При повышении температуры выход второй фазы возрастает. При достижении критической температуры пропана $96,8^{\circ}\text{C}$ наблюдается полное выделение из раствора всех компонентов сырья.

Оптимальная кратность пропана к сырью выбирается в зависимости от свойств последнего и качества получаемого продукта. Малосмолистое сырье с большим содержанием парафино – масляных компонентов требует более высокой кратности пропана, чем сырье с преобладанием асфальто – смолистых соединений. Обычно при использовании малосмолистого сырья соотношение пропан : сырье поддерживается на уровне $(6 \div 8):1$, а при использовании смолистой нефти это соотношение составляет $(3 \div 4):1$ по объему. 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 90⁰С при данной кратности пропана. При этом при 40⁰С не произойдет полного их выделения, а при 90⁰С во вторую фазу наряду с асфальтенами будут выделяться ценные углеводороды нефти. Обычно на практике деасфальтизацию проводят в интервале температур 50 – 85⁰С.

На современных установках деасфальтизации концентратов нефти процесс ведут в противотоке, в колонне высотой 18÷22 м и диаметром 2,4м ÷3,6м, оснащенной решетчатыми тарелками типа жалюзи либо перфорированными тарелками с керамической насадкой. Схема подобной колонны представлена на рис.11.

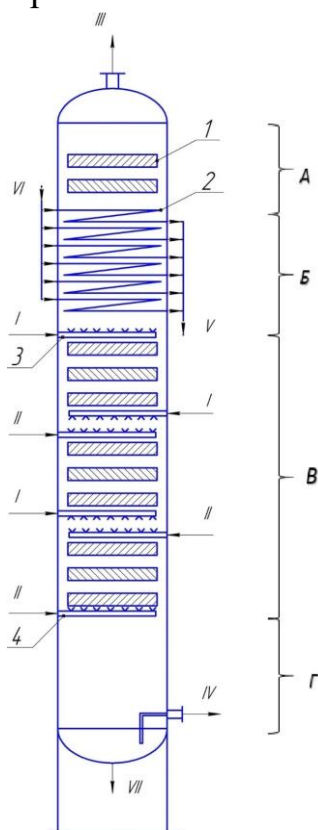


Рис. 11. Схема колонны деасфальтизации сырья пропаном

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, закрепленных в трубных решетках. 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 $50 - 65^{\circ}\text{C}$, а в верхней части колонны - около $70 - 75^{\circ}\text{C}$. Такой перепад температуры в колонне создается 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, так как даже в небольших количествах они вызывают коррозию аппаратуры и

трубопроводов. Присутствие в растворителе метана и этана не должно превышать 3% мас., так как эти углеводороды требуют существенного повышения давления в процессе деасфальтизации для поддержания растворителя в сжиженном состоянии, способствуют снижению коэффициента теплопередачи. Присутствие бутана и более тяжелых углеводородов в растворителе повышает растворяющую способность, способствует увеличению выхода деасфальтизата и ухудшению качества. Общее содержание примесей н-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. Сырье широкого фракционного состава деасфальтируется хуже, чем сырье, освобожденное от низкомолекулярных углеводородов, так как последние сами являются растворителями асфальто - смолистых соединений.

Процесс деасфальтизации осуществляют в противоточной цилиндрической колонне. В нижнюю часть колонны подают пропан, а несколько выше подогретое до 120-140⁰С сырье. Колонна работает под давлением 3,6 – 4,2 МПа. Для более полного извлечения углеводородов из сырья внизу колонны поддерживают температуру в пределах 50÷65 ⁰С, а для более полного удаления из деасфальтизата смолистых веществ вверху колонны поддерживается температура 75÷88⁰С. В верхней и нижней частях колонны предусмотрены отстойные зоны, обеспечивающие более полное разделение желательных и нежелательных компонентов сырья.

Температура верха колонны определяет качество получаемого деасфальтизата, а низа – его выход. Даже незначительные колебания температуры вверху колонны существенно влияют на качество деасфальтизата. Снизу колонны уходит асфальтовый раствор, содержащий от 35 до 50% масс. пропана, а сверху – деасфальтизатный раствор, содержащий примерно 85% растворителя.

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:

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

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 приема позволяют разрушить внешние мицеллярные оболочки асфальтового раствора и облегчить переход желательных компонентов в раствор деасфальтизата. Четкость разделения деасфальтизатного и асфальтового растворов существенно повышается при порционной подаче пропана. Использование этого приема позволяет увеличить 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 счет наличия двух деасфальтизатов разной вязкости. Схема установки двухступенчатой деасфальтизации приведена на рис.12.

Остаточное сырье (полугудрон или гудрон) насосом 1 подают через паровой подогреватель 2 в середину колонны 3. Сжиженный пропан, забираемый из емкости 9, насосом 10 подают в нижнюю часть колонны 3. На некоторых установках в сырье 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 сырьем и внутренним рециркулятом.

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, так как деасфальтизат второй ступени содержит значительное количество аренов. Раствор деасфальтизата первой ступени последовательно проходит испаритель 5, теплообменник 19, колонну 20 (где пропан удаляется за счет снижения давления) и колонну 21

(где пропан отпаривается водяным паром). С низа колонны 21 деасфальтизат первой ступени III 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 счет 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 емкости 9. Пары пропана из испарителя 7 и колонны 20 имеют давление 1,9 МПа, они конденсируются в холодильнике 11 и собираются в емкости 12, откуда жидкий пропан перекачивается в емкость 9. Смесь паров пропана и воды из колонн 14, 21 и 23 подвергаются охлаждению в конденсаторе смешения 27, из которого пары забираются компрессором 28, сжимаются до 1,9 МПа, а затем конденсируются в холодильнике 11 и через емкость 12 возвращаются в систему жидкого пропана.

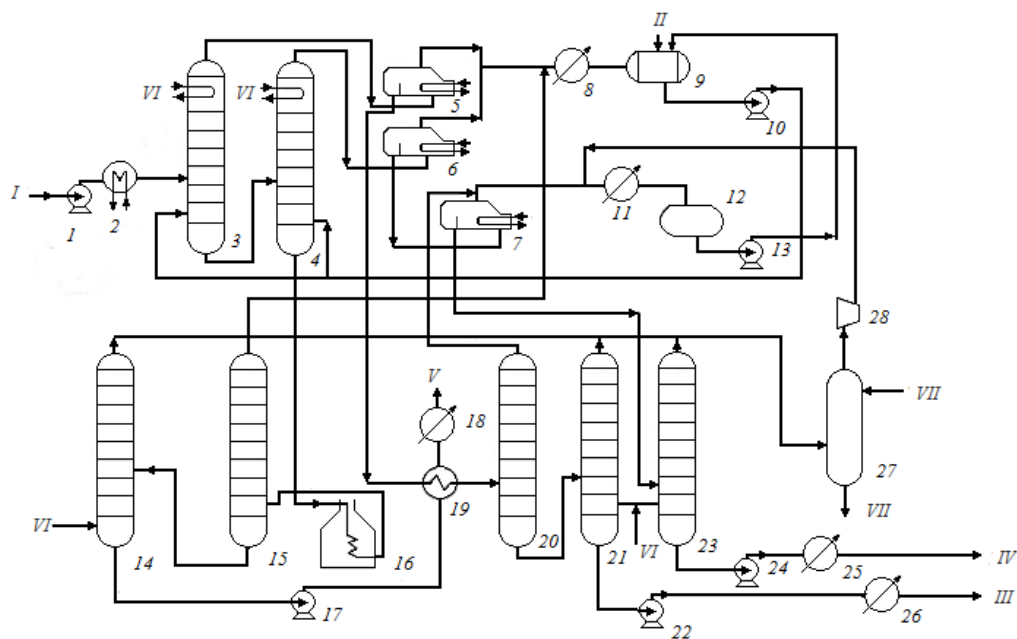


Рис.12. Технологическая схема двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

1,10,13,17, 22, 24 – насосы; 2 – паровой подогреватель; 3,4 – экстракционные колонны; 5, 6, 7 – испарители; 8, 11, 18, 25, 26 – холодильники; 9, 12 – емкости; 15, 20 – колонны; 16 – печь; 19 – теплообменник; 14, 21, 23 – отпарные колонны; 27 – конденсатор смешения; 28 – компрессор;

I – сырье; II – пропан; III – деасфальтизат первой ступени; IV – деасфальтизат второй ступени; V – асфальт; VI – водяной пар; VII – вода

На многих установках имеется колонна щелочной очистки пропана (на рис. 12 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 счет последующего их смешения в разных соотношениях согласно разработанным рецептурам. В колонне 4 деасфальтизации II ступени поддерживают меньшие температуру, давление и кратность разбавления, чем в колонне 3 деасфальтизации I 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 металлоемкого 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 счет высокотемпературного нагрева потока в печи и концентрируется в растворителе.

Принципиальная технологическая схема установки деасфальтизации гудрона с использованием узла регенерации пропана из раствора деасфальтизатора в сверхкритических условиях представлена на рис.13.

Гудрон из сырьевой емкости 1 забирается насосом 2 и через смеситель 3, где смешивается с небольшой частью циркулирующего растворителя, подается в экстракционную колонну 4 (колонн может быть две, как на рис. 12). 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 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 подается 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, 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 экстракционной колонны, производится путем 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, отделенные 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 подается в приемную 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 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 емкость сжиженного растворителя 27 насосом 28 направляется на стадию деасфальтизации для повторного использования. Содержание сероводорода в потоке растворителя после 24 не должно превышать допустимого уровня 0,01 %.

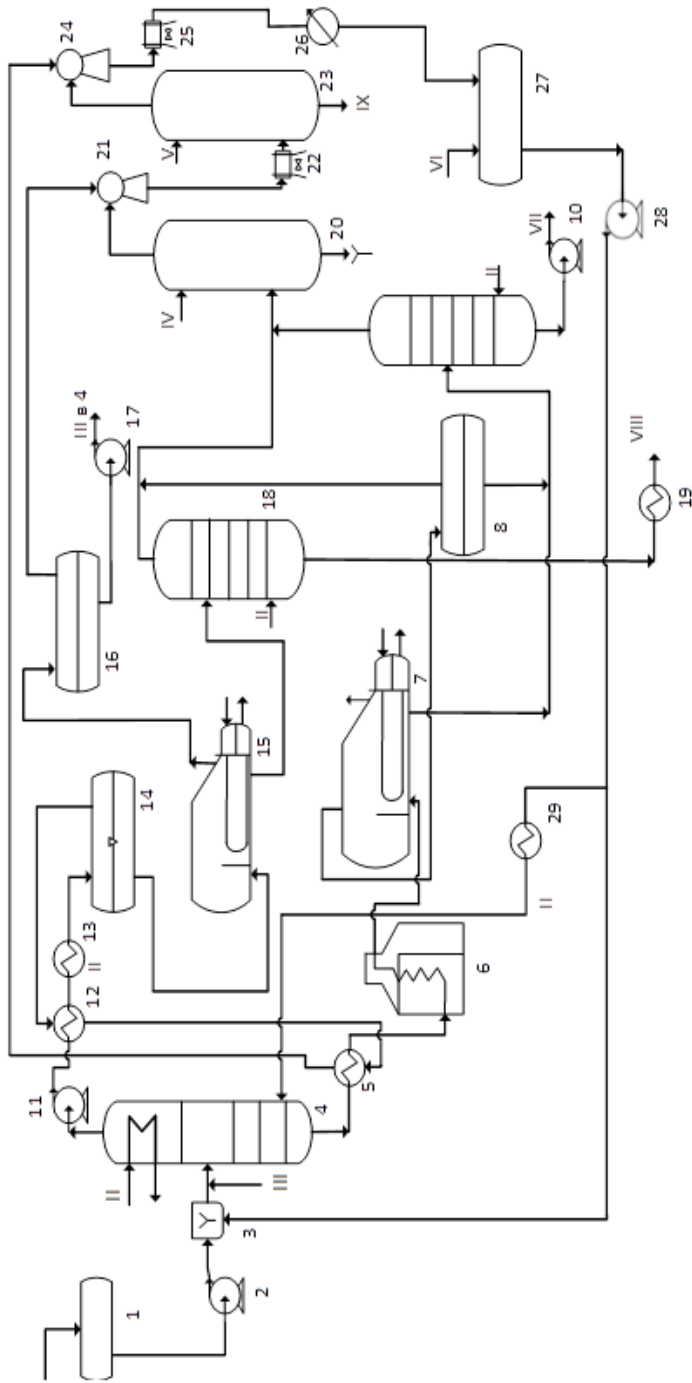


Рис. 13. Технологическая схема установки деасфальтизации гудрона со сверхкритическим узлом регенерации растворителя:

1 – емкость свежего сырья; 2,10,11,17,19,28 – насосы; 3 – смеситель; 4 – экстракционная колонна; 5,12,13,29 – теплообменники; 6 – печь; 7,15 – испарители; 8,16 – каплеотбойники; 9,18 – отпарные колонны; 14 – сверхкритический сепаратор; 20 – конденсатор смешения; 21,24 – струйные компрессоры; 22,25 – аппараты воздушного охлаждения; 26 – холодильник; 23 – колонна аминовой очистки газа; 27 – емкость сжиженного растворителя;

II – гудрон; III – водяной пар; IV – рецикл; V – свежий МДЭА; VI – пропан; VII – асфальт; VIII – деасфальтизат; IX – насыщенный МДЭА на регенерацию.

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 жестких 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 четкости их выделения двухступенчатая деасфальтизация является более предпочтительной, чем одноступенчатая. Этот процесс позволяет увеличить выход высоковязких масел за счет повышения глубины отбора масляных компонентов от их потенциального содержания в сырье и получить два деасфальтизата различающихся по качеству. 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 путем использования более совершенных контактных устройств, добавления к пропану некоторых полярных веществ, например, ацетона, путем использования смесей растворителей, например пропан – бутановой или пропан – изобутановой смеси, применения новых приемов 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 совмещенном 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 таблице 4.

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% крезолов и 40 - 55% фенола.

Крезолы обладают высокой токсичностью, их ПДК составляет 0,05мг/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.

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 ⁰ С, кг/м ³	1034	1018	1018
Показатель преломления, n ²⁰ _D	1,5470	1,5400	1,5400
Температура, ⁰ 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

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

В этом процессе используются большие объемы растворителей, так как все масляное сырье должно быть растворено: желательные компоненты – в пропане, а нежелательные – в селекто. Обычное соотношение сырье: пропан: селекто составляет 1:4:4. При повышении кратности пропана к сырью увеличивается выход рафината и напротив, с увеличением кратности селекто выход рафината сокращается и 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 50-60⁰С и давлении 2 – 2,4 МПа, содержании крезол 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 путем перекачки экстрактивного раствора насосами. Схема горизонтального экстрактора приведена на рис.14.

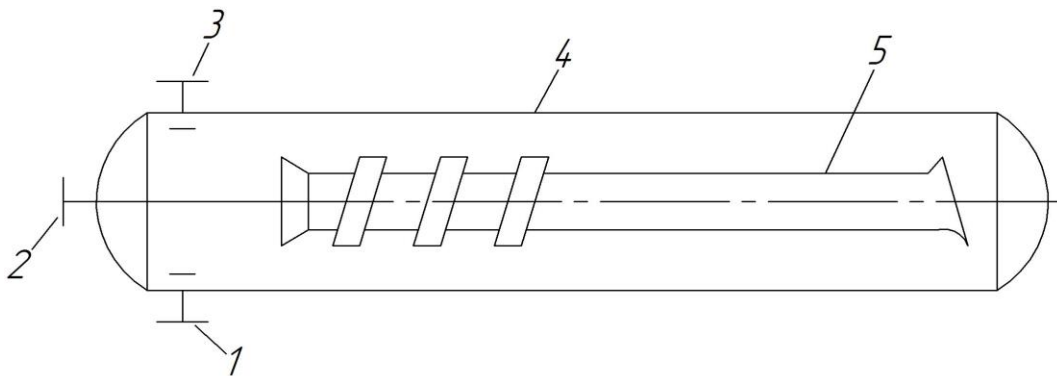


Рис.14. Схема горизонтального экстрактора:

- 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 2 в камеру смешения 5, имеющую сквозные отверстия, соединяющие верхнюю и нижнюю части аппарата. Камера смешения имеет ширину, равную внутреннему диаметру аппарата и разделяет экстрактор на 2 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 3, а экстрактный раствор — через нижний штуцер 1.

Технологическая схема установки очистки масляного сырья смесью пропана, фенола и крезоло

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

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

Технологическая схема установки очистки нефтяных остатков парными растворителями представлена на рис.15. Секция экстракции включает семь экстракторов со смесительными устройствами. Сырье подается насосом 38 через паровой подогреватель 25 в смеситель 42. Здесь сырье смешивается с рафинатной фазой, выходящей из экстрактора 26, и экстрактной фазой, подаваемой насосом 36 из экстрактора 22. Из смесителя 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 ее разделение на две фазы.

Растворители подают в концевые экстракторы. В первый экстрактор 27 насосом 40 подается 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 экстрактивный.

Верхний слой – рафинатный раствор – движется от экстрактора 23 к последнему экстрактору 19. В экстракторах 26 и 27 жидким пропаном обрабатываются только экстрактивные слои. Нижний слой – экстрактивный раствор – перекачивается насосами в обратном направлении. Конечными продуктами экстракции являются: верхний слой (рафинатный раствор), образующийся в экстракторе 19, и нижний слой (экстрактивный 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 подается пропан из емкости 30. Сверху колонны отводятся пары пропана, которые конденсируются в конденсаторе-холодильнике 29, и жидкий пропан стекает в сборник 30, откуда вновь возвращается в экстрактивную систему. Температура внизу колонны 4 поддерживается около 300 °С, для чего часть рафинатного раствора забирают снизу 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. Сверху 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–

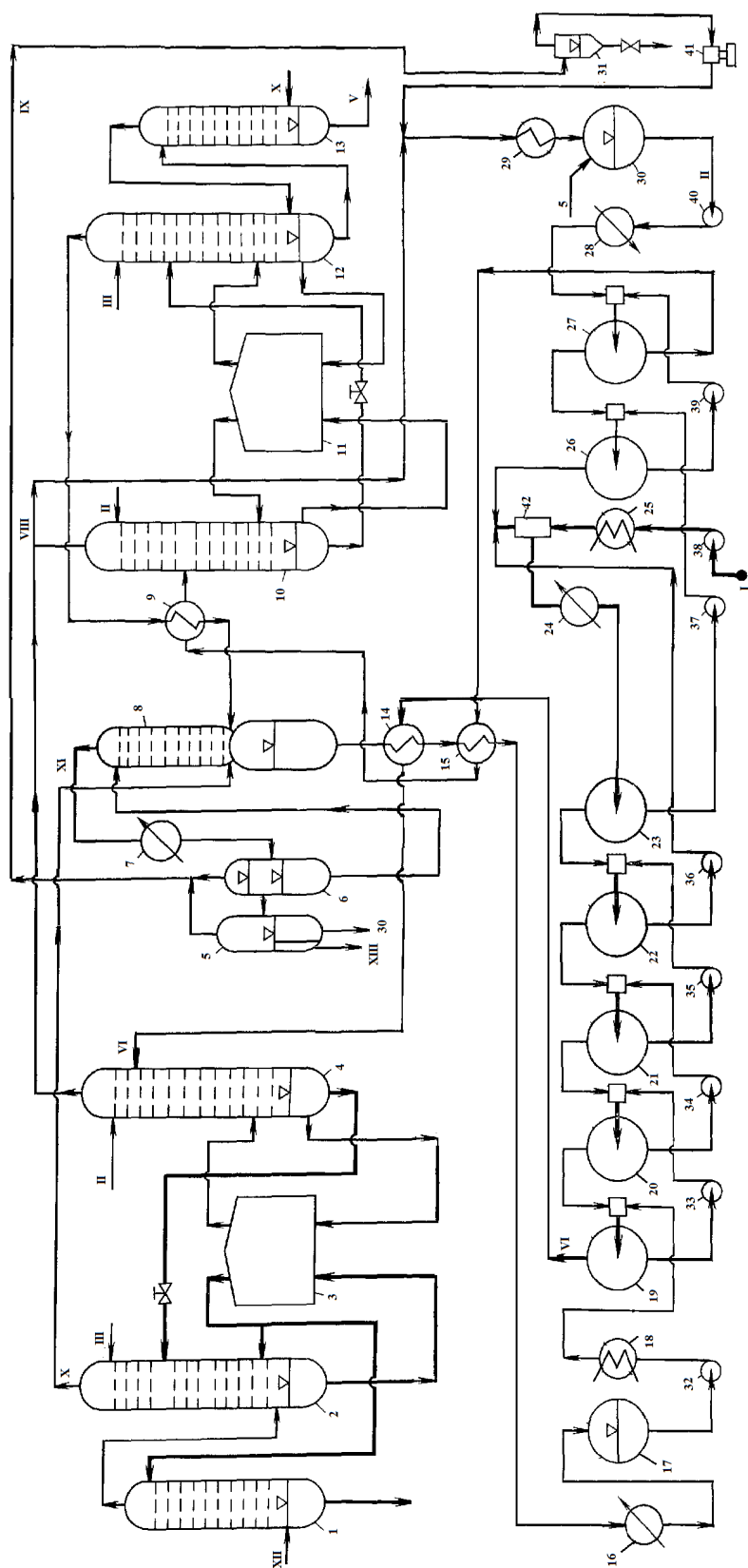


Рис.15. Принципиальная схема совмещенного процесса деасфальтизации и селективной очистки: 1, 2, 4— колонны для регенерации растворителей из рафинатного раствора; 3,11 – печи; 5 – остойники; 6 – декантатор; 7,16,24 – холодильники; 9, 14, 15, 28, 29 — теплообменники; 8 – колонна для обезвоживания селекто; 10,12,13 – колонны для регенерации растворителей из экстрактного раствора; 17, 30 – ёмкости; 19-23, 26, 27 – экстракторы; 18, 25 – паровые подогреватели; 31 – брызгоотделитель; 32-40 – насосы; 41 – пропановый компрессор; 42- смеситель сырья с рафинатным и экстрактным растворами; I – сырьё; II – пропан; III - селекто ,IV - рафинат,V - экстракт,VI – рафинатный раствор,VII – экстрактный раствор,VIII – пары пропана высокого давления,IX – пары пропана низкого давления,X – пары селекто,XI – пары азеотропной смеси селекто с водой,XII – водяной пар ,XIII – вода.

340°C. Часть рафината снизу колонны 2 поступает на верх колонны 1, в низ которой подается перегретый водяной пар. Пары из колонны 1 вводятся в нижнюю часть колонны 2, а рафинат снизу 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°C, внизу 270–305°C, поступающего раствора около 150 °C. На верхнюю тарелку колонны 10 подается орошение – жидкий пропан. Температурный режим колонны поддерживается циркуляцией части остатка через один из змеевиков печи 11, где раствор нагревается до 310–320°C.

Балансовое количество экстрактного раствора снизу колонны 10 передавливается (за счет разности давлений) в верхнюю часть феноло-крезольной колонны 12; орошением является селекто из колонны 8. Давление в колонне 12 составляет 0,17 МПа, температура вверху и внизу колонны 190–205°C и 270–340 °C соответственно. Смесь паров фенола, крезоло, остатков пропана и воды, выходящая сверху 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 счет тепла горячего экстракта. Пары фенола, крезоло и воды, выходящие из колонны 13, поступают под нижнюю тарелку колонны 12. Экстракт откачивают через холодильник в резервуар. Колонна 13 работает под давлением 0,15–0,17 МПа.

Смесь (пары и жидкость) фенола и крезоло, паров воды и пропана, выходящая из теплообменника 9 и пары смеси фенола и крезоло из колонны 2 поступают в колонну обезвоживания 8. В ней под действием избыточного тепла паров фенола и крезоло поступающая смесь разделяется на обезвоженную смесь фенола и крезоло, выводимую снизу колонны, и на пары азеотропной смеси фенола и крезоло с водой, выходящие сверху этой колонны вместе с газообразным пропаном.

Технологический режим осушительной колонны приведен в таблице 5.

Таблица 5

Технологический режим колонны обезвоживания

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

Примерный технологический режим комбинированного процесса деасфальтизации фенол – крезольной смесью и селективной очистки приведен в таблице 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 крезолов 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 сырье практически любого состава.

В таблице 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 чем состоят основные недостатки дуосол - процесса?

10.Депарафинизация масляных рафинатов. Теоретические основы процесса

Депарафинизацией называют процесс удаления твердых 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 сырье, из которого уже удалены асфальто – смолистые вещества и полициклические углеводороды, то есть рафинаты селективной очистки. Твердые 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 твердом кристаллическом состоянии, относятся парафиновые, нафтеновые углеводороды и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями нормального и изостроения. При этом в составе кристаллизующихся 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 твердых 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 твердый 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 усеченных ромбов меньших размеров, чем кристаллы парафиновых углеводородов.

При кристаллизации ароматических углеводородов с длинными алкильными цепями выделяются мелкие ромбические кристаллы. Твердый 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.

Твердый продукт, получаемый при депарафинизации дистиллятных фракций называют гачем, при депарафинизации остаточного сырья – петролатумом.

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 твердой 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 твердой фазы;

x – концентрация пересыщенного раствора;

x_1 – растворимость зародышей кристаллов при данной степени дисперсности.

По уравнению Эйнштейна:

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

где R – газовая постоянная;

N - число Авогадро;

T – абсолютная температура кристаллизации;

η – вязкость среды;

r – средний радиус молекулы твердого углеводорода.

В таком случае скорость роста кристаллов можно описать уравнением:

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

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 уменьшатся конечные размеры кристаллов. Следовательно, для образования крупных кристаллов твердых углеводородов необходимо поддерживать оптимальную вязкость сырьевой суспензии.

Для обеспечения оптимальной вязкости сырья в процессах депарафинизации разбавляют различными растворителями. Количество добавляемого растворителя должно быть оптимальным, так как при добавлении слишком больших объемов растворителя увеличивается диффузионный путь, и выделяющиеся молекулы твердой 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 твердой фазы, изначально не было кристаллов, способных стать дополнительными центрами кристаллизации, поэтому смесь сырья с растворителем предварительно подвергают нагреву до температуры на $10 - 15^{\circ}\text{C}$ 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 всем диапазоне температур охлаждения при относительно невысоких кратностях разбавления;
- б) обладать минимальной растворяющей способностью по отношению к твердым углеводородам;
- в) обеспечивать малую разность между температурой депарафинизации и температурой застывания получаемого масла, то есть иметь малый температурный эффект депарафинизации (ТЭД).
- 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;
- е) быть дешевыми и доступными.

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

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

Полярные растворители не растворяют твердые 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 нем парафиновых углеводородов несколько повышается и составляет примерно 0,1 – 0,2 г на 100г 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 углеводов характерно повышение растворяющей способности с увеличением молекулярной массы. Например, в ряду кетонов 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 таблице 8.

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°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, от требуемой глубины процесса, природы растворителя, числа ступеней фильтрации, от 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 твердых углеводов в растворе и вязкости

последнего. Это обеспечивается за счет порционности подачи растворителя.

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

При первом разбавлении рекомендуется подать такое количество растворителя, чтобы он мог удержать в растворе низкоплавкие твердые углеводороды до подачи следующей порции. При дальнейшем охлаждении смеси до заданной температуры произойдет самостоятельная кристаллизация низкоплавких углеводородов. 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.

Таблица 8

Значения ТЭД для наиболее часто применяемых растворителей при депарафинизации дистиллятного рафината фр. 350-420⁰С

Растворители	ТЭД	Выход масла,% мас.	тз. масла
Метилэтилкетон : толуол			
40:60			
50:50	13	75	-7
60:40	7	72	-13
80:20	6	72	14
	5	68	-15

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 – 100⁰С/час.

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 н-алканы. Их количество, как

правило, не превышает 0,01 – 0,005% 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 приемы: 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:

1. Качество сырья: чем уже пределы выкипания сырья, тем однороднее образующиеся кристаллы, тем лучше твердая 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 твердого осадка. Обычно содержание метилэтилкетона в смеси растворителей колеблется в пределах от 30 до 75 % мас. Чем тяжелее сырье, 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/час.

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

8. Использование различных технологических приемов.

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 прием 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. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масляных рафинатов

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масляных рафинатов с применением растворителей одна практически для всех процессов (рис.16).

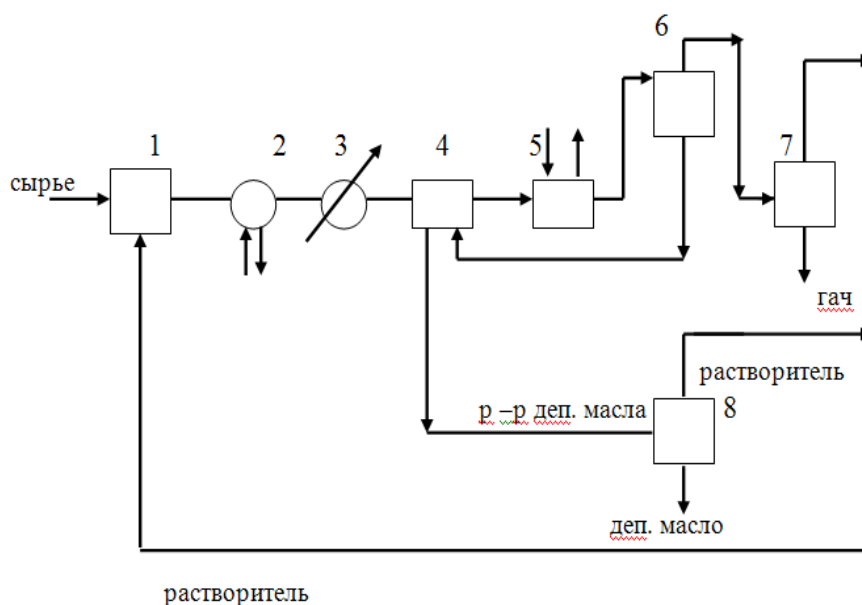


Рис.16. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации:

1 – смесительная 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 деп. масла.

Депарафинируемое сырье перемешивается в определенном соотношении с растворителем в смесительной емкости 1, затем

подогревается водяным паром в паровом теплообменнике до температуры не ниже 70°C , далее после термообработки охлаждается в водяном холодильнике (3), а затем в регенеративном кристаллизаторе (4) посредством холодного отходящего раствора. Конечное доохлаждение сырьевой смеси проводят в аммиачном кристаллизаторе (5), после чего она направляется в фильтрационное отделение, где происходит отделение твердой фазы от жидкой (6). 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 сырьем, а гач (петролатум) и депарафинированное масло – в емкости хранения.

11. Аппаратурное оформление процессов кристаллизации и фильтрации

11.1. 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». Сырье или его раствор прокачивается по внутренним трубам, а хладагент движется противотоком по межтрубному кольцевому пространству.

Для предотвращения образования корки твердых углеводородов на стенках внутренних труб, по которым движется суспензия рафината, внутри аппарата имеются скребки, насаженные на вал (рис.17) Они соскребают отложения твердых углеводородов со стенок внутренних труб и, таким образом, предотвращают снижение коэффициента теплопередачи.

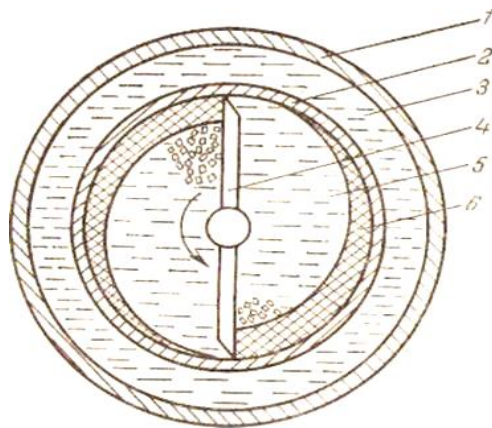


Рис. 17. Схема сечения скребкового кристаллизатора:

1-наружная труба; 2-внутренняя труба; 3-хладагент; 4-скребок; 5-суспензия сырья; 6- слой твердой 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 колес 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.18), по межтрубному пространству которых движется охлаждающая жидкость - фильтрат, и аммиачные (рис.18) либо пропановые, в которых охлаждение осуществляется за счет 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.19). Внутренние трубы соединены между собой передними и задними переходниками. Помимо скребковых кристаллизаторов возможно использование кристаллизатора

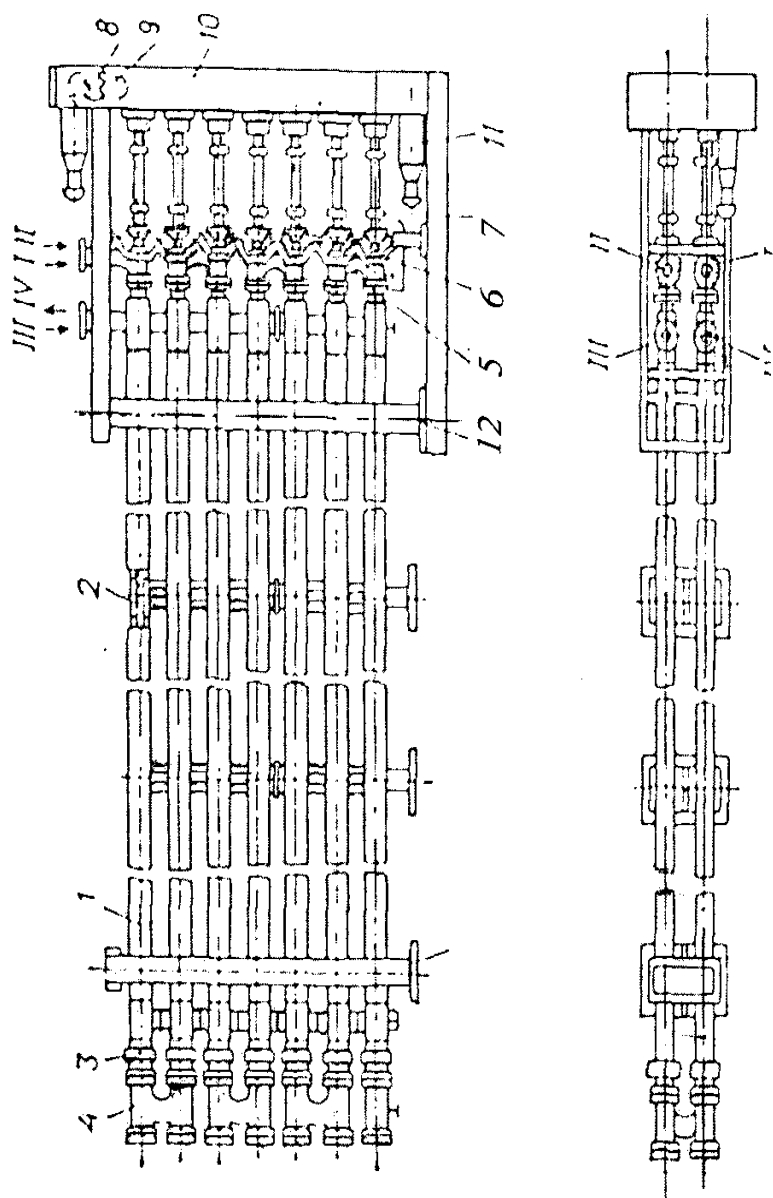


Рис.18. Кристаллизатор регенеративный с вращающимися скребковыми устройствами типа КРСН-100-70: 1-трубная горизонтальная секция; 2- скребковое устройство; 3- волнистый компенсатор; 4- переходник задний; 5-переходник передний; 6 – уплотнение вала; 7- промежуточный вал; 8- ведущая звездочка; 9- роликовая 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 твердых углеводородов; III – ввод раствора депарафинированного масла (филтрат); IV – вывод раствора депарафинированного масла.

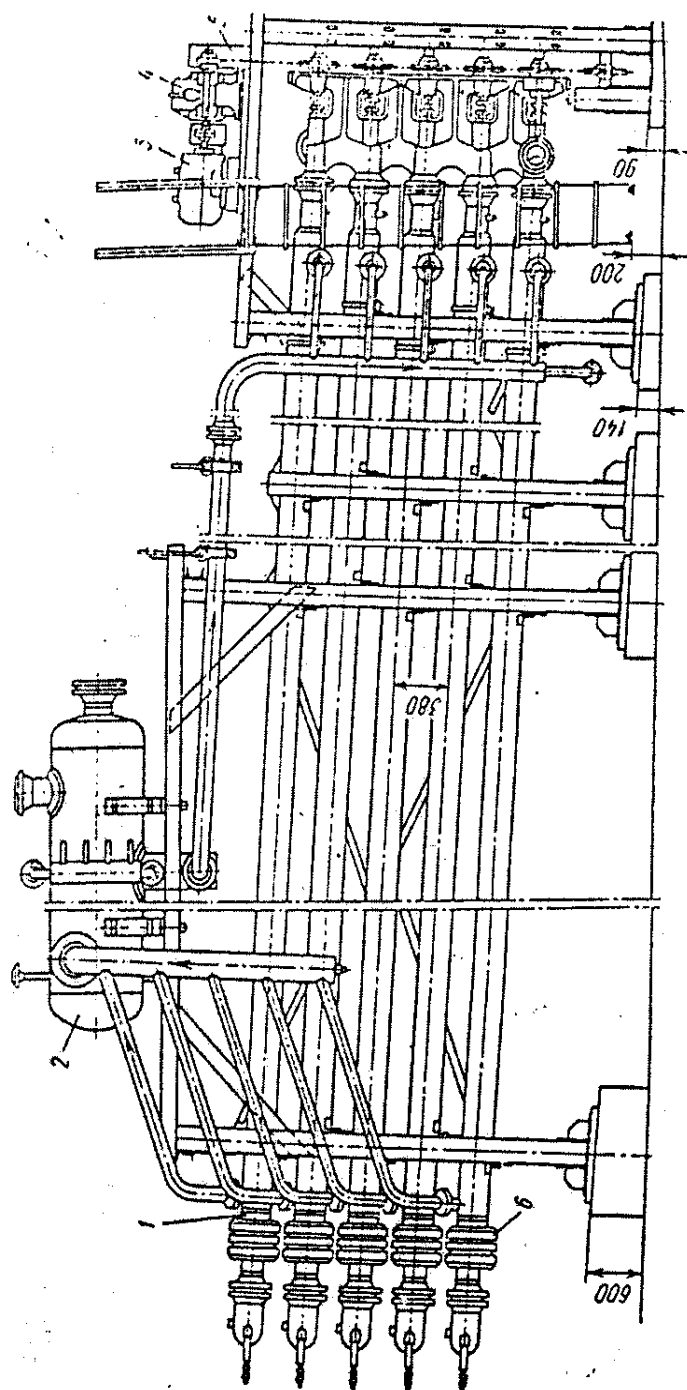


Рис. 19. Кристаллизатор регенеративный с вращающимися скребковыми устройствами типа КРСН-100-70: 1-трубная горизонтальная секция; 2-скребковое устройство; 3-волнистый компенсатор; 4-переходник задний; 5-переходник передний; 6-уплотнение вала; 7-промежуточный вал; 8-ведущая звездочка; 9-роликовая цепь; 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 твердых углеводородов; III-ввод раствора депарафинированного масла (филтрат); IV-вывод раствора депарафинированного масла.

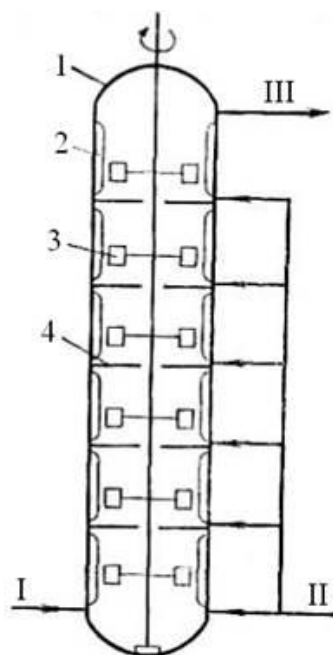


Рис.20 - Схема кристаллизатора смешения:

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

смешения (рис.19) Стандартный кристаллизатор смешения представляет собой аппарат колонного типа высотой 17 м. В аппарате охлаждение суспензии осуществляется за счет ввода холодного растворителя несколькими порциями по высоте аппарата. За счет интенсивного перемешивания холодного растворителя с поступающим в аппарат сырьем происходит быстрое выравнивание температур в каждой секции. При охлаждении образуются крупные компактные кристаллы твердых углеводородов, которые легко отделяются на фильтрах от жидкой фазы.

Такая форма кристаллов твердых углеводородов позволяет снизить время фильтрования образующейся суспензии на 15 – 20 % и снизить содержание масла в гаче на 7 – 10%. Аппарат снабжен 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 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 охлажденного инертного газа, который заменяет вал со скребками. Использование такого аппарата позволяет на 3-5% мас. увеличить выход депарафинированного масла.

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

Для отделения кристаллов твердых углеводородов 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 распространенным видом оборудования для отделения кристаллов твердых углеводородов от масла являются фильтры. Различают фильтры, работающие под давлением, и фильтры, работающие под вакуумом. Схема барабанного вакуумного фильтра представлена на рис. 21.

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, разделенная 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.

11.3. Принцип работы вакуумного барабанного фильтра

Охлажденная суспензия сырья снизу барабанного вакуум- фильтра через три штуцера подается в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости поддерживается таким, чтобы в неё была погружена небольшая часть поверхности барабана. Во время эксплуатации фильтра его барабан вращается, и 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 лепешка остается на ткани. При продвижении через сырьевую суспензию слой осадка увеличивается, отфильтрованный раствор депарафинированного

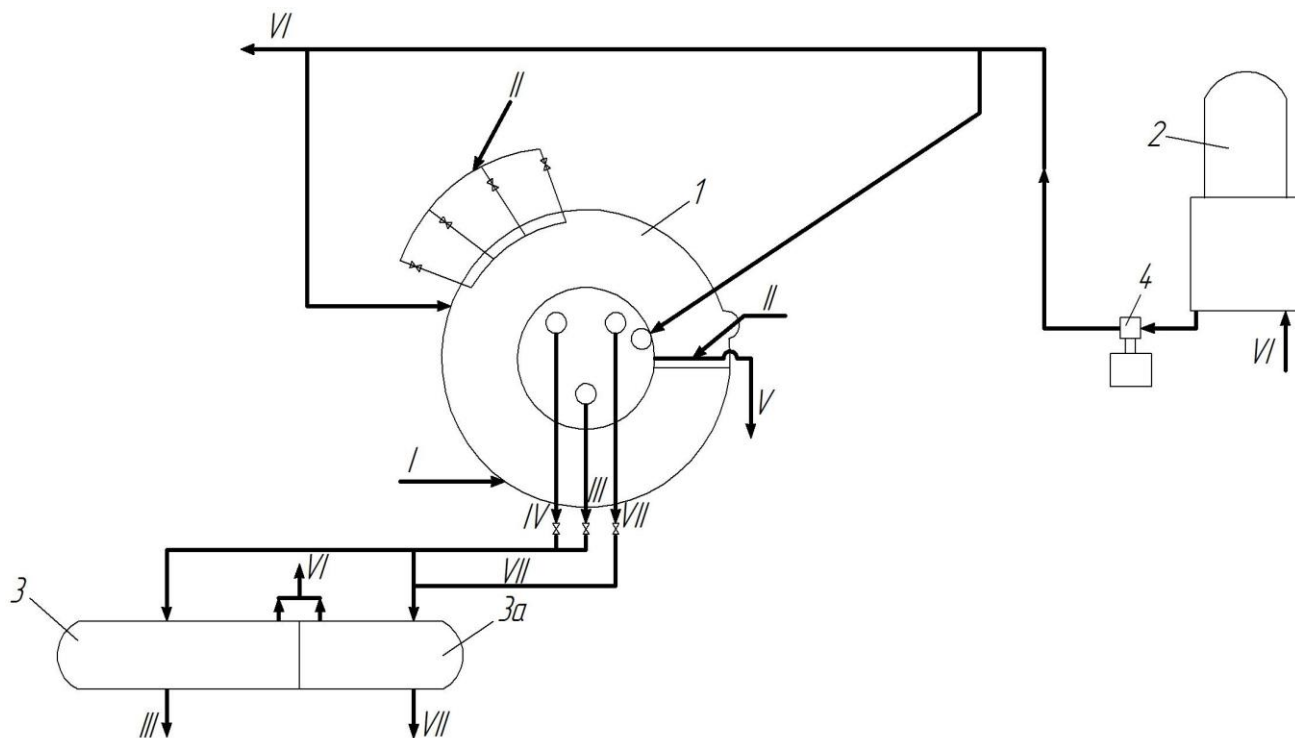


Рис. 21 Схема вакуумного фильтра непрерывного действия:

1 — вакуумный фильтр; 2 — газгольдер; 3 — вакуумный приемник раствора депарафинированного масла; 3а — вакуумный приемник 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.

масла собирают в емкости. После выхода из суспензии «лепешка» промывается растворителем. Промывной растворитель подается через специальные коллекторы, расположенные в корпусе фильтра. Промывной раствор прокачивается через фильтровальную ткань и направляется в емкость для сбора растворителя. Промытая «лепешка» 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 «лепешка» входит в зону отдувки. Отдувка твердого осадка

применяется для того, чтобы облегчить его снятие с поверхности фильтровальной ткани с помощью скребка (ножа). Снятый твердый осадок переваливается через скребок в желоб, где подхватывается шнеком и транспортируется в приемник 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 емкость. Такая промывка требуется через 30 – 35 часов работы. Предусмотрен раздельный 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 твердых углеводородов?
2. Для чего внутренние трубы кристаллизаторов оснащены скребками?
3. Для чего кристаллизаторы, охлаждение в которых происходит за счет испарения хладагента, устанавливают под наклоном?
4. Какие аппараты используют для отделения твердой 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 10⁰С.

3. Выход масла в этих процессах достаточно высок.

4. При охлаждении масляного сырья в растворах кетонов образуются кристаллы твердых углеводородов, обладающие хорошей кристаллической структурой даже при высоких скоростях охлаждения (100⁰С). При этом обеспечивается высокая скорость фильтрации суспензии (от 70 до 140 литров на 1м³/час)

5. Температура кипения кетонов невысока (свойства растворителей, применяемых в процессах депарафинизации, приведены в таблице 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 ⁰ С, кг/м ³	799,7	812		862,3	497,7
Температура, ⁰ 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
Теплоемкость при 20 ⁰ С, кДж/кгК	2,3	-	-	1,26	-
Характеристики азеотропной смеси с водой:					
температура кипения, ⁰ 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 метилэтикетона или его смесей с

толуолом позволяет поддерживать скорость охлаждения порядка 100⁰С в час.

Чем выше содержание кетонов в растворителе, тем лучше структура образующихся кристаллов парафинов, тем легче происходит отделение твердой фазы от жидкой при фильтрации. Скорость фильтрации охлажденной 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 серьезное внимание уделяется обезвоживанию, так как присутствие воды не только снижает растворяющую способность растворителя, но вызывает обледенение трубопроводов, коллекторов при пониженных температурах, засорение фильтровальной ткани в процессе фильтрации.

12.1. 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. 22).

Сырье 1 подвергают термообработке в паровом подогревателе 2. Если температура сырья, подаваемого на установку, выше 60 °С, то термообработку не проводят. Далее сырье охлаждается сначала в водяном холодильнике 3, потом в регенеративных кристаллизаторах 4, где хладоагентом служит раствор депарафинированного масла (фильтрат), и, наконец, в аммиачном кристаллизаторе 5, в котором хладоагентом является аммиак. Если температура конечного охлаждения раствора сырья ниже минус 30 °С, то в качестве хладоагента на последней стадии охлаждения используют этан. Сырье после кристаллизаторов 4 и 5 каждый раз разбавляют холодным растворителем. Суспензия поступает в емкость первой ступени фильтрования 6, откуда перетекает в барабанный фильтр первой ступени 7. Твердые углеводороды осаждаются в виде лепешки на поверхности фильтровальной ткани, намотанной на барабан фильтра, а фильтрат просачивается на поверхность барабана через трубу, соответствующей секции барабана. Трубы собраны в пучок и вращаются вместе с барабаном, далее фильтрат собирается в емкости депарафинированного масла 17, откуда через теплообменник 15,

кристаллизаторы 4 и 12, теплообменники 10, 11 поступает в отделение регенерации растворителя. Лепешку гача или петролатума промывают на барабане фильтра 7 от увлеченного масла порцией обезвоженного растворителя, а фильтрат подают в емкость 20.

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

Отделение регенерации растворителя (рис. 23). Удаление растворителя из раствора депарафинированного масла проводится в четыре ступени, так как объем 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 объем 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 подается 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 емкость сухого растворителя 3, из которой насосом 2 сухой растворитель возвращается в отделение кристаллизации.

Отгон растворителя из раствора гача может быть организован по трех- или по четырехступенчатой схеме, как показано на рис. 21, – 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 емкости 9, из которой возвращаются в отделение кристаллизации. С верха колонн 28 и 41 уходит смесь паров растворителя и водяного пара, которая после

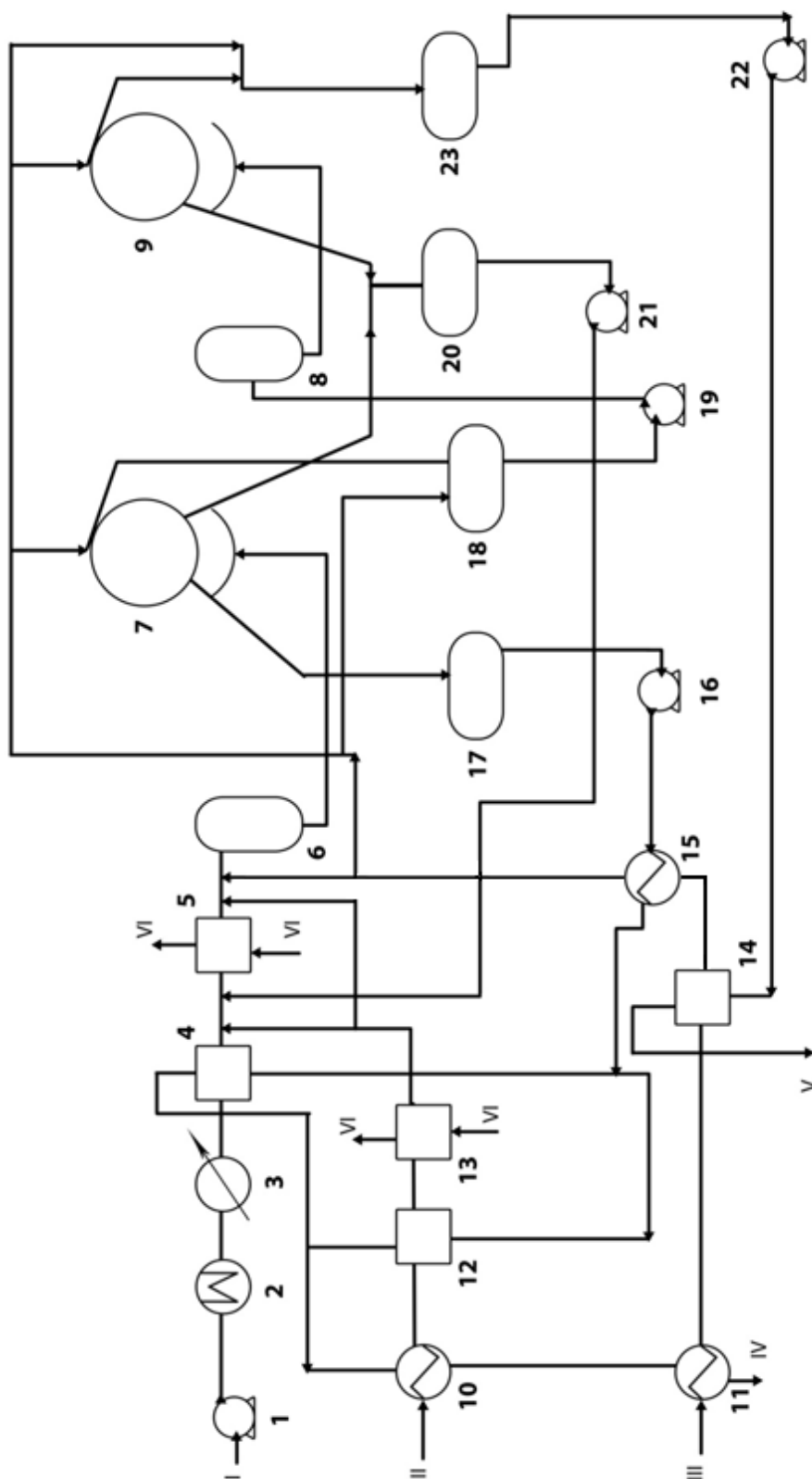


Рис. 22. Технологическая схема установки низкотемпературной депарафинизацирафинатов в кетонтолуольном растворе (отделение кристаллизации и фильтрования)
1,16,19,21,22 – насосы; 2 – пароподогреватель; 3 – холодильник; 4,5,12,13,14 – кристаллизаторы; 6,8,17,18,20,23 – емкости; 7,9 – фильтры; 10,11,15 – теплообменники;
I – сырье; II – влажный растворитель; III–сухой растворитель; IV–раствор депарафинированного масла; V–раствор гача или петролатума; VI–аммиак; VII–депарафинированное масло; VIII–гач или петролатум; IX–вода; X–водяной пар.

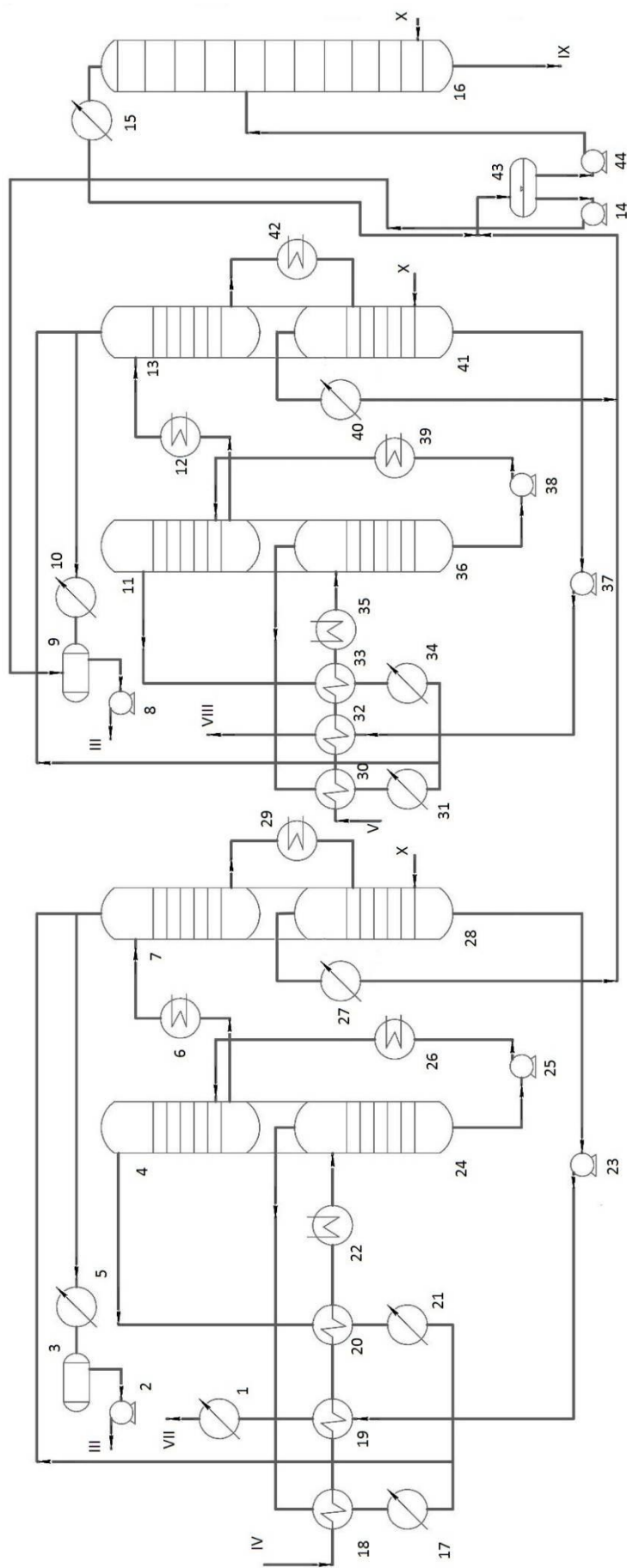


Рис.22. Технологическая схема установки низкотемпературной депарафинизации рафинатов в кетонтолуольном растворе (отделение регенерации растворителя):

1, 5, 10, 15, 17, 21, 27, 31, 34, 40 – холодильники; 2, 8, 14, 23, 25, 37, 38, 44 – насосы; 3, 9, 43 – емкости; 4, 7, 11, 13, 16, 24, 28, 36, 41 – колонны; 6, 12, 22, 26, 29, 35, 39, 42 – пароподогреватели; 18, 19, 20, 30, 32, 33 – теплообменники;

I – сырье; II – влажный растворитель; III – сухой растворитель; IV – раствор депарафинированного масла; V – раствор гача или петролаума; VI – аммиак; VII – депарафинированное масло; VIII – гач или петролаум; IX – вода; X – водяной пар

конденсации и охлаждения поступает в емкость 43, где происходит сепарация воды от растворителя. Верхний слой – влажный растворитель – перекачивается в емкость 9. Нижний слой, который содержит 15% МЭК, подается в кетонную 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 емкость 43.

Контрольные вопросы:

1. В чем состоят преимущества депарафинизации с использованием кетон – ароматического растворителя?
2. Для чего на установках депарафинизации в отделении кристаллизации и фильтрования исходное сырье сначала нагревают в пароподогревателе 2, а затем охлаждают в холодильнике 3?
3. Почему для промывки парафиновой лепешки 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?

13. Вспомогательные блоки установки депарафинизации рафинатов

13.1. 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. 24. Пары аммиака, выходящие из кристаллизатора 1 (испарительная система), через аккумулятор 2 поступают в отделитель жидкости 3 (попадание жидкости в цилиндры компрессора может вывести его из строя), а затем – в компрессор 8 и под давлением 0,25 – 0,3 МПа нагнетаются в промежуточный сосуд 6, в котором они доохлаждаются за счет испарения жидкого аммиака, подаваемого из рабочего ресивера 5. Из промежуточного сосуда 6 пары аммиака поступают в цилиндр высокого давления компрессора 8, где сжимаются до давления конденсации (1 – 1,2 МПа). После этого пары через маслоотделитель 7 вводят в вертикальный кожухотрубчатый водяной конденсатор-холодильник 4.

Сконденсировавшийся аммиак стекает в ресивер 5, откуда поступает в змеевик промежуточного сосуда 6, где переохлаждается от 34 – 36 °С

(температура конденсации) до 0 – 5 °С за счет испарения аммиака, содержащегося в сосуде. Переохлажденный аммиак поступает в аккумулятор 2 через клапан, связанный с регулятором уровня, а затем в кристаллизатор 1, где за счет 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.

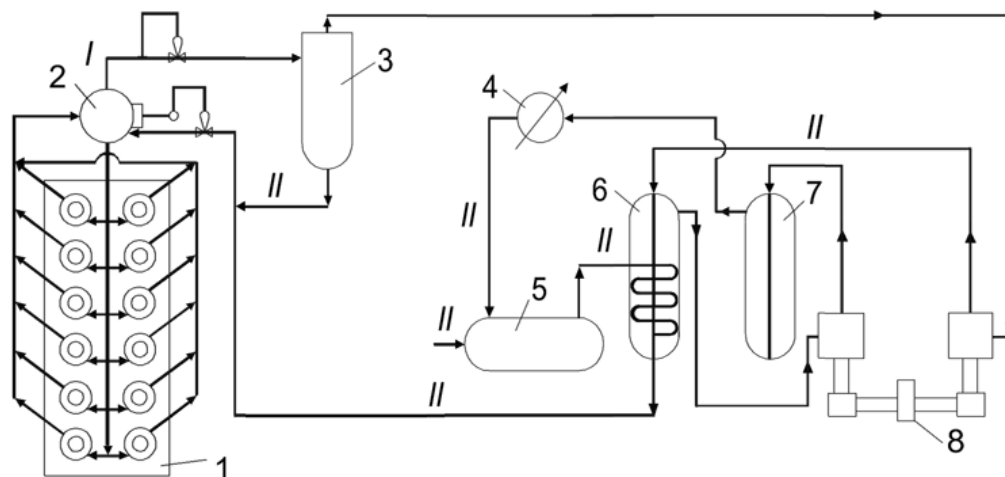


Рис. 24. Принципиальная схема аммиачного холодильного отделения установки депарафинизации :

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.

Если необходимо увеличить производительность и снизить температуру на линии паров, направляемых на компрессию, то устанавливают дополнительный компрессор. При давлении на приеме 30 кПа и на выходе 90 кПа можно снизить температуру паров аммиака до минус 57 °С. 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. 25.

Пары пропана из аккумулятора 4 через отделитель жидкости 2 поступают в турбокомпрессор 3, далее и конденсатор – холодильник 6, где конденсируются, после чего жидкий пропан стекает в приемник 7, откуда поступает в трубное пространство промежуточного сосуда 8, где переохлаждается за счет испарения пропана, подаваемого в межтрубное пространство и отсасываемого турбокомпрессором. Часть жидкого пропана

из приемника 7 напрямую поступает в змеевик отделителя жидкости 2, где охлаждается за счет испарения жидкого пропана. Далее охлажденный жидкий пропан из отделителя жидкости 2 смешивается с потоком жидкого пропана, поступающего из промежуточного сосуда 8, после чего поступает в аккумулятор кристаллизатора 5. Использование 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.

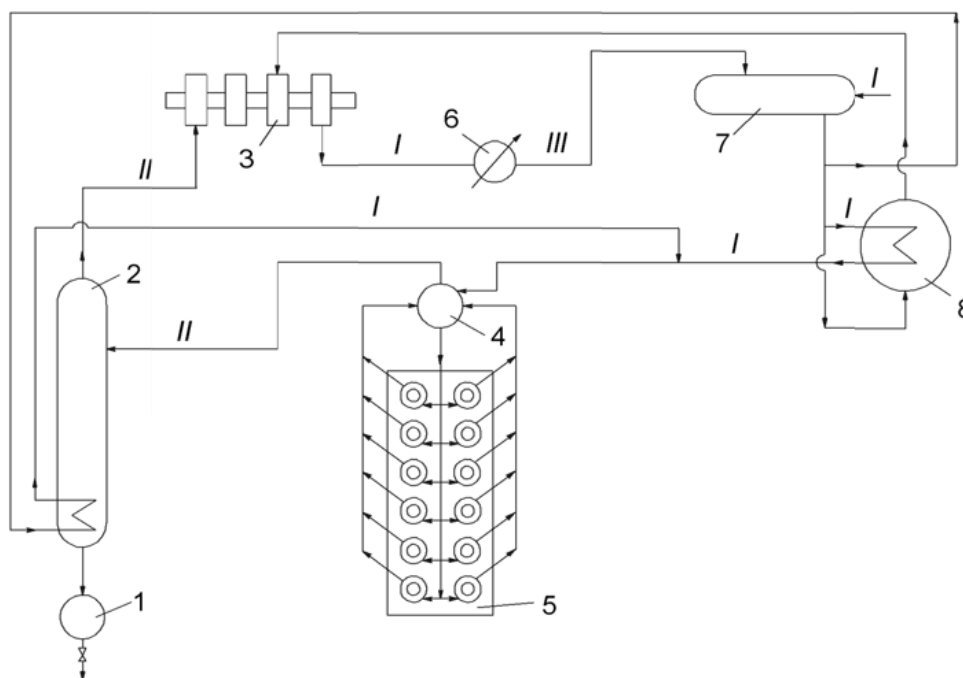


Рис. 25. Принципиальная схема пропанового холодильного отделения установки депарафинизации:

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

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

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?

14. Производство парафинов и церезинов

Отходы производства дистиллятных масел – гачи - и остаточных масел – петролатумы - являются сырьем 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 (% мас.) масла.

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 жесткой конструкции, клеев, расплавов, имеющих соприкосновение с пищевыми продуктами.

Парафины марки П-2 используют для покрытия и пропитки гибкой упаковки для покрытия деревянных, бетонных, металлических емкостей 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 45⁰С до 62⁰С. а содержание масла от 0,45 до 3,00% мас.

Церезины – это чаще пластичные, чем твердые вещества, выделенные из остаточных продуктов с температурой каплепадения от 60 - 65 ⁰С до 80 94⁰С 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. ⁰С

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

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

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

Контрольные вопросы:

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

15.Принципиальная технологическая схема установки обезмасливания гача

Гач из резервуара при 70 – 90⁰С подается в тройник смешения, где смешивается со свежим растворителем (рис.26). Температура растворителя 30 –40 ⁰С. Содержание растворителя в смеси 35 – 37% масс. Из тройника смешения смесь проходит через паровой подогреватель 1, где нагревается до 70 –80⁰С и далее под давлением 1,0 –1,2МПа 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 вязкость раствора, при которой обеспечивается нормальная прокачиваемость суспензии. При вводе очередной порции на разбавление она должна быть на 2-4 ⁰С выше температуры сырья. Хладоагентом в регенеративных кристаллизаторах является отходящий с установки фильтрат первой ступени. После

регенеративных кристаллизаторов суспензия поступает в аммиачные кристаллизаторы 4, в которых хладагентом является аммиак. На выходе из предпоследнего кристаллизатора сырьевую смесь разбавляют раствором охлажденного фильтрата, поступающего со второй ступени фильтрации. Этот фильтрат обычно на 90 – 97 % мас. состоит из растворителя. Из последнего кристаллизатора суспензия выходит с температурой 0 – минус 5⁰С. С этой температурой смесь направляется в сборник сырьевой суспензии 5, откуда самотеком поступает в фильтры первой ступени фильтрации 6. На фильтрах первой ступени происходит отделение основной части масла из раствора гача. Фильтрат направляют в приемник 12, откуда его откачивают на блок регенерации растворителя из фильтрата 1-й ступени, а частично обезмасленный парафин с фильтров 6 – в емкость 7. В корыто шнека вводится растворитель для разбавления парафина перед второй ступенью фильтрации в соотношении 4:1 – 8:1. Смесь из емкости 7 перекачивается в напорную емкость 8, откуда суспензия подается в фильтры второй ступени 9. Температура фильтрации на второй ступени поддерживается на уровне от +5 до +10 ⁰С. Фильтрат второй ступени отводится в емкость 11, откуда подается на разбавление сырья перед первой ступенью фильтрации. Лепешка парафина – сырца после промывки растворителем отдувается с барабана фильтра инертным газом и шнеком направляется в приемник 10, откуда подается на блок регенерации растворителя из раствора парафина.

Регенерация растворителя осуществляется на двух блоках (аналогично установке депарафинизации масляного сырья): блоке регенерации растворителя из фильтрата первой ступени, она обычно осуществляется в трех колоннах, и блоке регенерации растворителя из раствора парафина – в трех колоннах. Первые колонны – испарительные, в них происходит отделение основной части растворителя, а последняя колонна – отпарная, в ней 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 приведен в таблице 10.

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



I - сырье; II-растворитель; III-суспензия твердых углеводородов; IV - раствор фильтра первой ступени; V-раствор фильтра второй ступени; VI-раствор парафина на регенерацию растворителя VII-аммиак

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 четкое соблюдение всех норм технологического режима. Другим недостатком совмещенных процессов является громоздкость установок.

Таблица 10

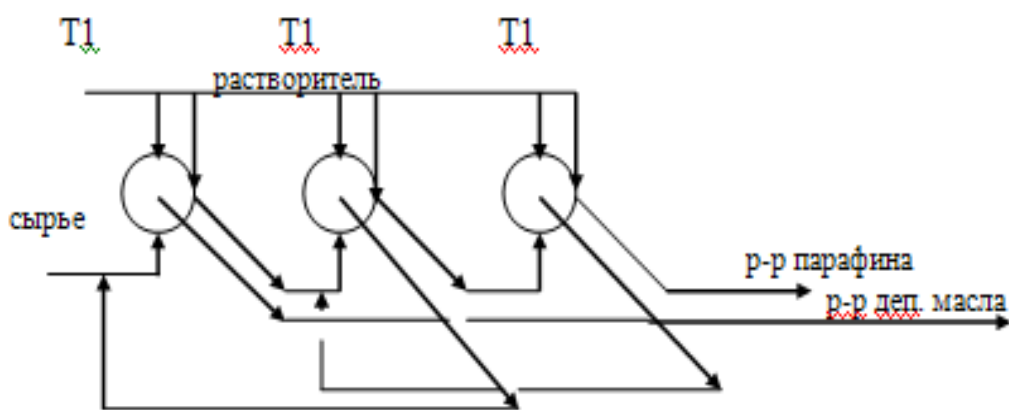
Сводный материальный баланс установки обезмасливания гача

Взято:		Получено:	
гач	100	раствор парафина в т.ч.:	
растворитель	500	парафина	56
Итого:	600	растворитель	132
		Всего	188
		Раствор масла:	
		отходы масла (слоп – вокс)	44
		растворитель	368
		Всего:	412
		Итого:	600

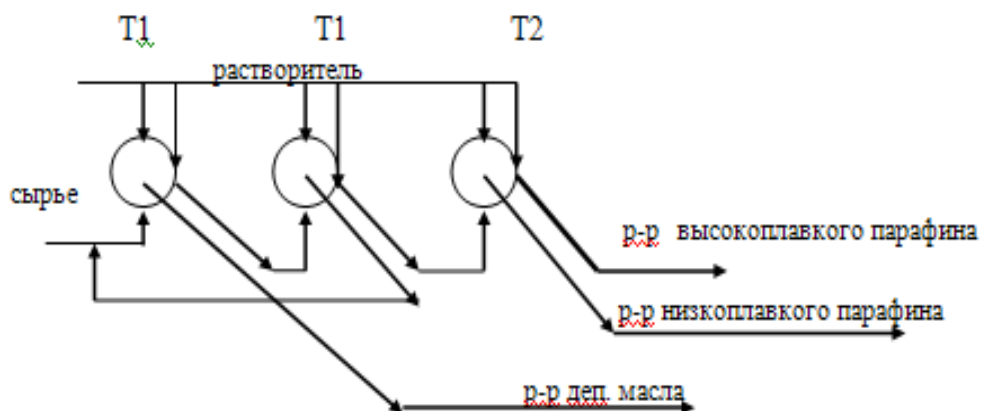
Комбинирование установок возможно по нескольким вариантам (рис.а-ж). Чаще всего это процессы осуществляются в три ступени фильтрации. При этом возможны варианты изменения температуры (Т) фильтрования по ступеням

а) вариант с одинаковыми температурами фильтрации на всех ступенях

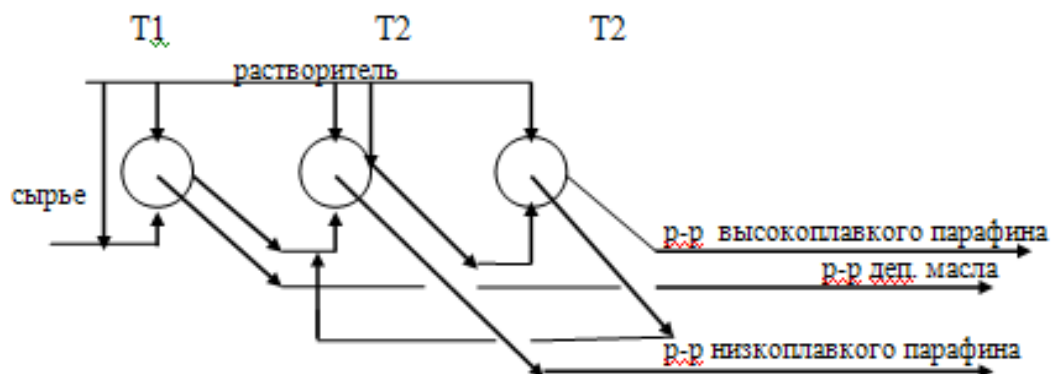
Фильтрат первой ступени используется в производстве масел, а фильтраты последующих ступеней возвращаются на разбавление сырья предыдущих ступеней. Первая ступень – это ступень депарафинизации сырья, а последующие – обезмасливание гачей. Доочистка парафина на третьей ступени происходит за счет разбавления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



б) доочистка парафина может осуществляться не только за счет разбавления и промывки осадка, но и за счет повышения температуры обезмасливания на второй ступени, то есть $T_2 > T_1$.

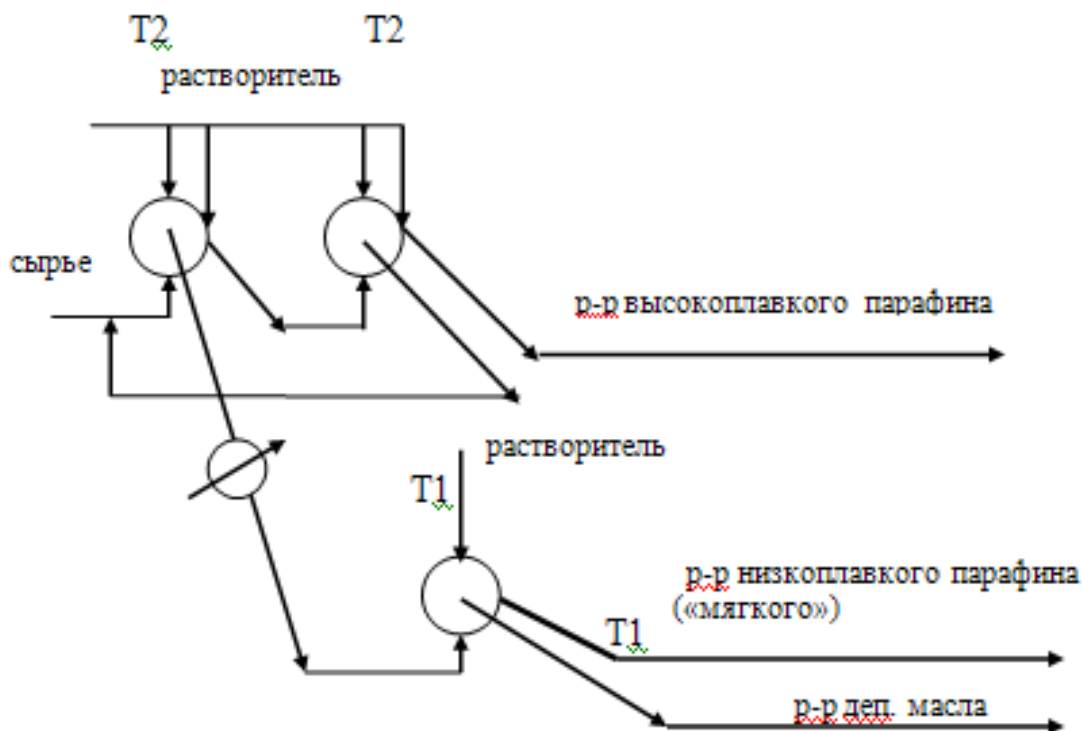


в) температура на второй и третьей ступенях выше, чем на первой, то есть $T_2 > T_1$. Парафин, полученный по этому варианту, чище, чем в предыдущем.

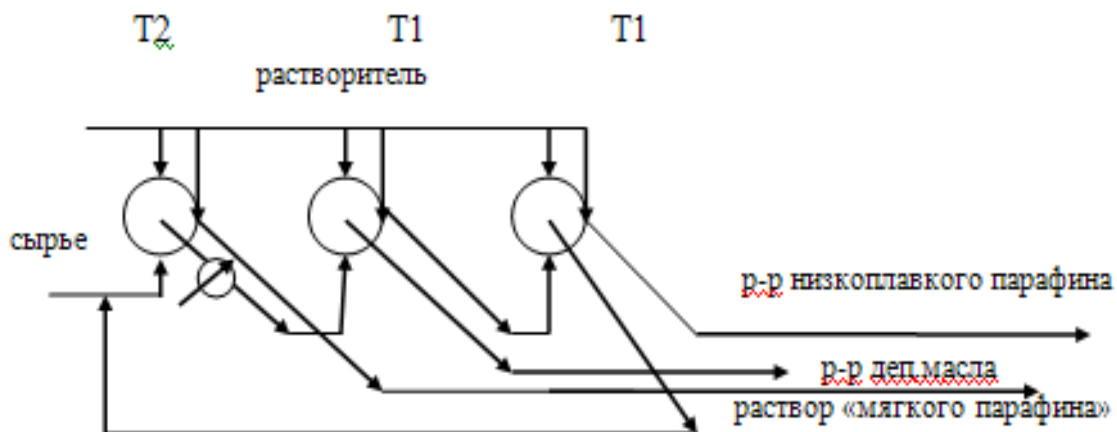


г) в этом варианте первая и вторая - ступени обезмасливания гача, третья ступень – депарафинизация. По этой схеме можно получить три продукта: депарафинированное масло и два сорта парафина ($T_2 > T_1$).

Перед ступенью депарафинизации фильтрат доохлаждается до T_1

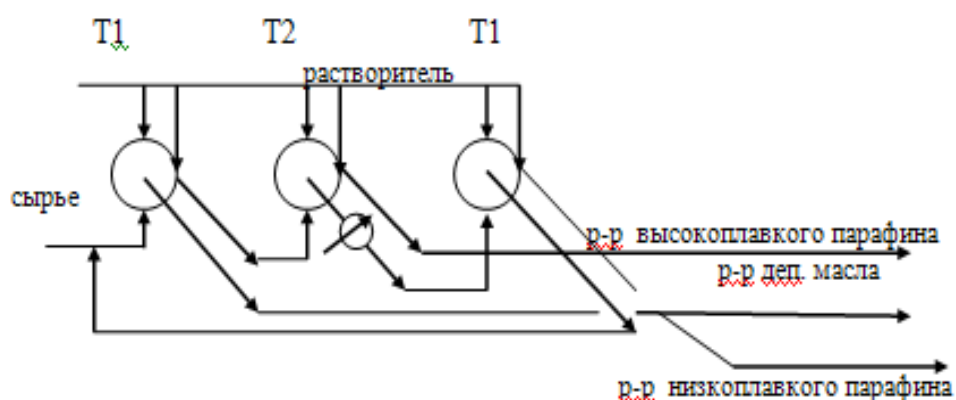


д) в представленном варианте температура на первой ступени (T_2) выше, чем на последующих.



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 объем свежего растворителя.

ж)



в приведенном варианте температура первой ступени фильтрования ниже, чем температура на второй ступени. Это ступень депарафинизации и основным продуктом этой ступени является депарафинированное масло. Полученный раствор гача с первой ступени направляют на вторую ступень фильтрования, температура которой выше, чем на предыдущей ступени за счет 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 чем 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?

16. Получение парафина методом фильтпрессования и потения

Метод фильтрования 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 50⁰С, с температурой застывания от +20 до +30⁰С. 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 емкости хранения с температурой 70⁰С 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 12-16⁰С. Выделившийся гач отфильтровывают. Фильтрат охлаждают до –2 - +2⁰С, а гач снова отфильтровывают. Смесь гачей направляют на ступень обезмасливания.

По второму варианту дистиллят предварительно разбавляют отеками от обезмасливания гача и фильтруют при 2-3⁰С (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 ряда конических тарелок (рис.27) , имеющих размеры в поперечнике 3х12м и глубину 0,20 –0,40м. 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 отек. В каждой тарелке имеется горизонтальная решетка, на нее положены два ряда сетки из оцинкованной проволоки с ячейками размером 25мм. Над сетками смонтирован змеевик для нагрева и охлаждения гача и парафина. Под решеткой располагается маточник для подачи водяного пара.

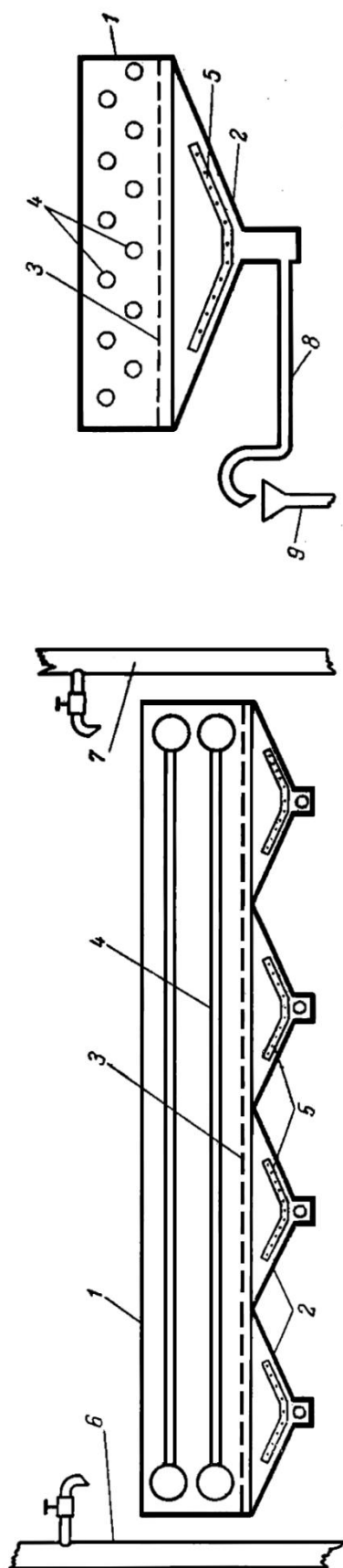


Рис. 27. Схема камер потения:

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 отека; 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. 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 часов, 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 «фильтрпрессования и потения»?
2. Для чего перед загрузкой парафина в тарелки наливают холодную воду?
3. С какой целью на установке применяют водяной пар?

17. 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 легких 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 твердых 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 годы прошлого века. Полученный в этом процессе парафин предполагалось использовать преимущественно для производства белковых веществ и зимних дизельных топлив.

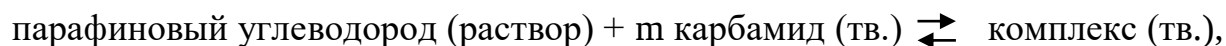
17.1 Депарафинизация при помощи карбамида

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. Ученые всего мира взялись за разработку различных вариантов технологии проведения этого процесса, и в 1951 году 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 повернуты относительно друг друга на 120°C (рис.28). 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 $3,8 \cdot 10^{-10}$ м 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 н-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 замещенными бензола или циклогексана число атомов углерода в прямой цепи должно быть не менее 18. Явление комплексообразования 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 н-алкана, тем легче образуется комплекс.

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

1- -преодоление сил межмолекулярного сцепления молекул парафина.

Этот эффект численно равен теплоте испарения;

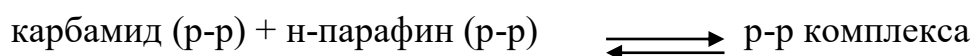
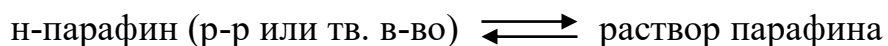
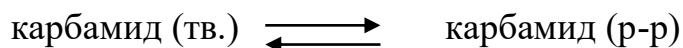
2- тепло, выделяемое при ориентации молекул карбамида относительно молекул парафина (экзотермический процесс);

3-тепло, поглощаемое при переходе карбамида из тетрагональной в гексагональную модификацию (эндотермический процесс).

Суммарная теплота образования комплекса может быть рассчитана по уравнению Редлиха:

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

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. 28 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.

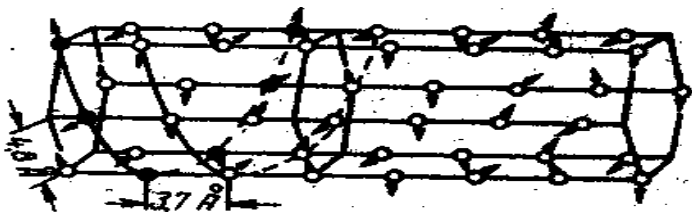


Рис.28. Схема решетки комплекса карбамида.

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 тяжелых фракций в этом процессе нежелательно, так как 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. Сырье, содержащее в своем 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 40⁰С. 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 н-алканов от потенциала.

Для большинства дизельных фракций, выкипающих в пределах от 200⁰С до 350⁰С, изменение температуры комплексообразования от 20⁰С до 30⁰С не вызывает существенных изменений выхода н-алканов и изменения температуры застывания дизельных топлив.

При повышении температуры до 60 – 75⁰С 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 минут. 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 минут. Наиболее распространенным 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 использовать 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 решетки 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 годах прошлого века 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.

17.2. Принципиальная технологическая схема депарафинизации с использованием водного раствора карбамида

Сырье I, хлористый метилен II и водный раствор карбамида III, насыщенный при 70⁰С, подают в реактор 1, в который в качестве затравки, сокращающей индукционный период комплексообразования, поступает небольшая часть комплекса IV (рис.29). Для поддержания в реакторе требуемой температуры (25 – 40⁰С) часть смеси взаимодействующих компонентов при помощи насоса циркулирует через холодильник 8. Смесь комплекса и раствора депарафинированного продукта IV подается на барабанный фильтр 2, где после отделения и промывки комплекс VI подается в аппарат 3 для его разрушения острым водяным паром или водой XII, поступающей из испарительной колонны 5 через холодильник 9.

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

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

Содержание карбамида в водном растворе, % (мас.)	50 –60
Температура насыщения, ⁰ С	70
Соотношение сырье :карбамид : водный раствор карбамида (об.)	1:1:1
Температура комплексообразования, ⁰ С	40
Выход депарафинированного масла,	75 % мас.

Температура застывания депарафинированного продукта ,⁰С от-21до – 24.
Процесс карбамидной депарафинизации пригоден для удаления парафинов из фракций легкого 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 серьезный дефицит в производстве зимних и арктических дизельных топлив.

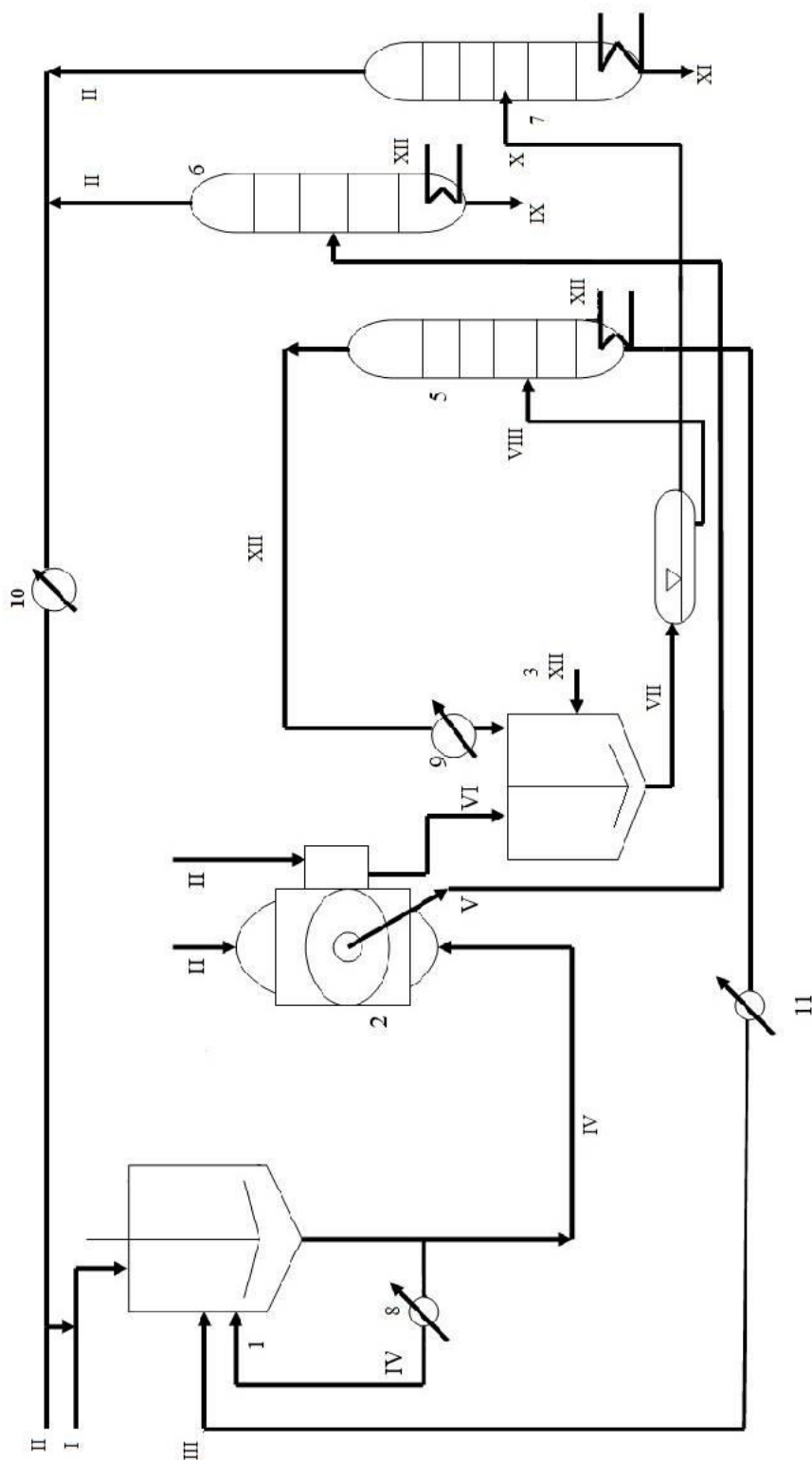


Рис. 29. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации раствором карбамида в присутствии хлористого

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 – холодильник; 9- 11-холодильники; линии: I – сырьё; II – растворитель; III – насыщенный раствор карбамида; IV- смесь раствора депарафинированного продукта и комплекса; V- раствор депарафинированного продукта; VI – комплекс; VII- раствор разрушенного комплекса; VIII- водный раствор карбамида; IX- депарафинированный продукт; X – раствор парафина; XI- парафин; XII-водяной пар.

17.3.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»

Сырье насосом 1 подают в узел смешения со свежим и циркулирующим водородсодержащим газом (рис.30). 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 сырьем 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 освобождённый 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

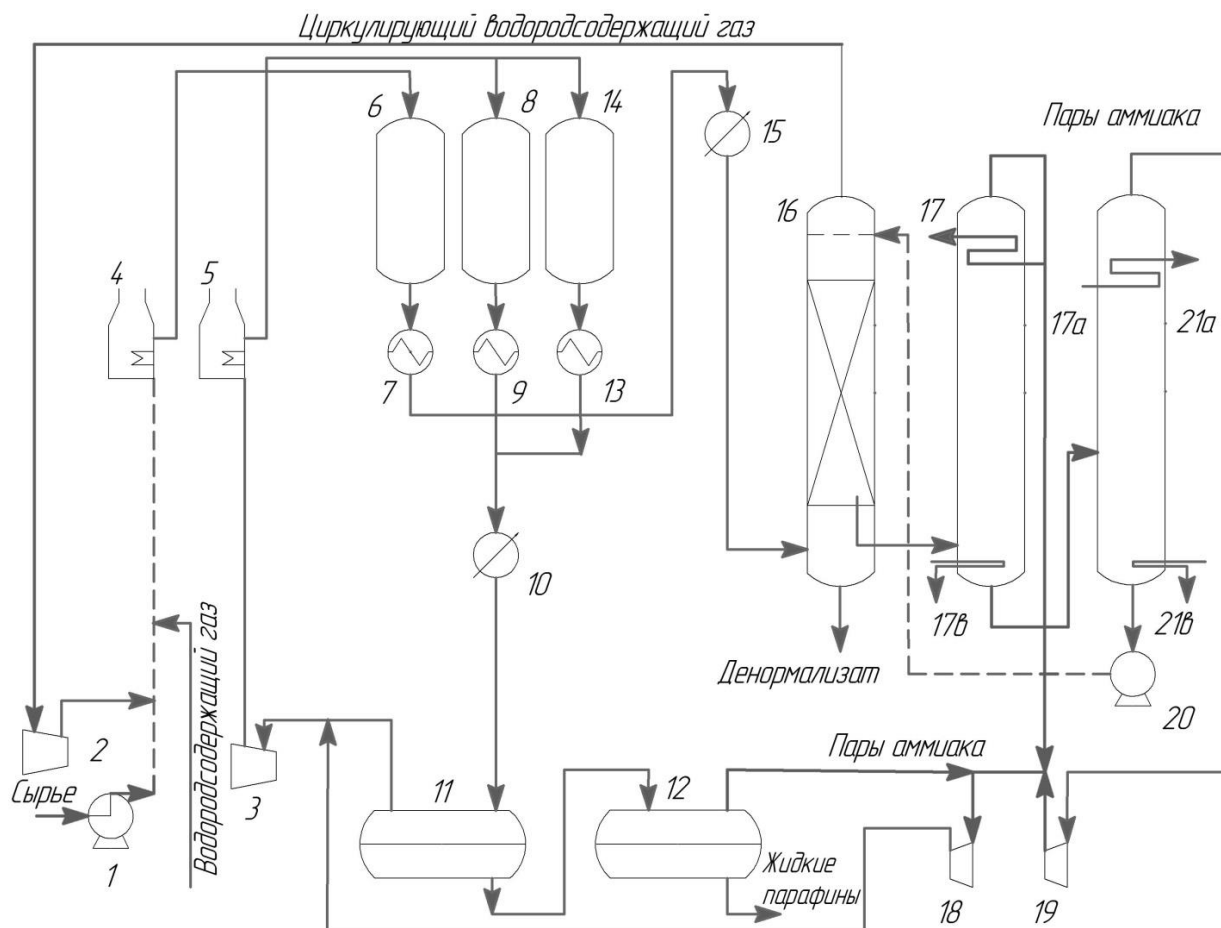


Рис. 30. Принципиальная технологическая схема установки «Парекс»:

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.

аммиака с верха сепаратора высокого давления 11 подаются на прием компрессора 3, а с верха сепаратора низкого давления 12 - сначала на прием компрессора 18, а затем на прием 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 объему 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 сырье – 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?

18. Адсорбционная очистка масляного сырья

Для очистки и доочистки 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 определенным 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. Сырьем служат депарафинированные масла, из которых получают доочищенное базовое масло, а побочным продуктом

является отгон. На рис. 31 приведена технологическая схема установки контактной доочистки базовых масел.

Сырье в смеси с растворителем (бензиновым алкилатом) насосом 1 через теплообменник 2 подается в смеситель 4, где смешивается с адсорбентом - молотой глиной при помощи турбомешалки. Далее смесь поступает в печь 6, где нагревается до температуры 70-170⁰С, после чего направляется в испарительную колонну 7, в низ которой подается 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

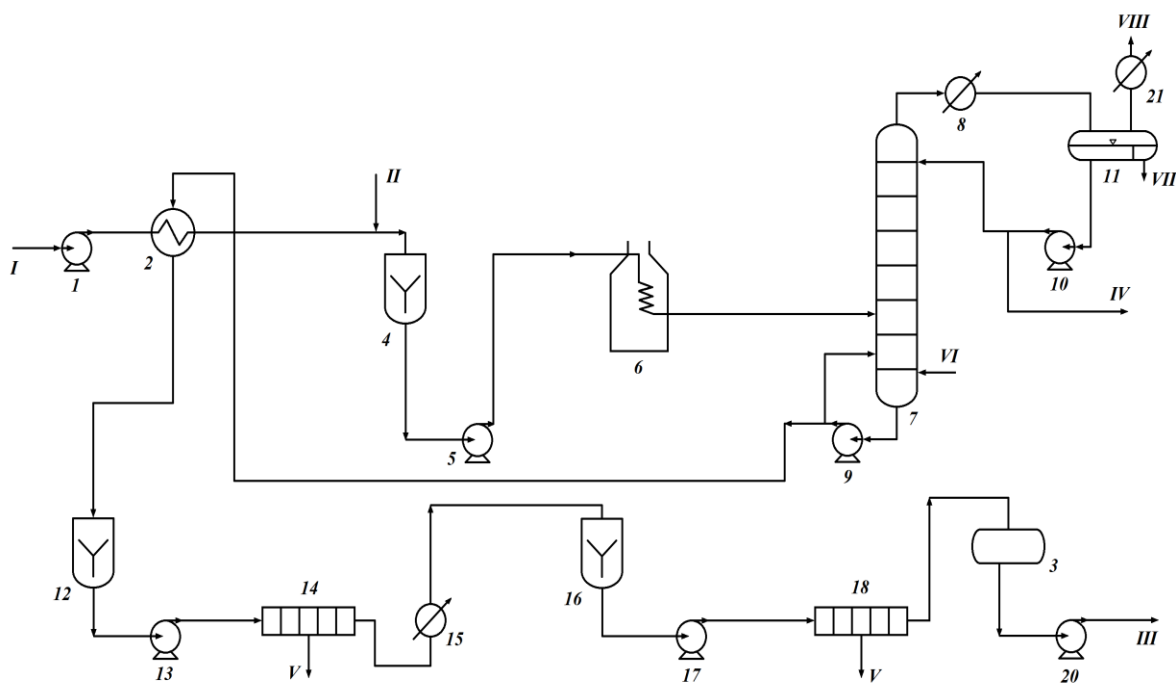


Рис. 31. Технологическая схема установки контактной доочистки базовых масел:

1, 5, 9, 10, 13, 17, 20 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – емкость; 4, 12, 16 – смесители; 6 – печь; 7 – колонна; 8, 15, 21 – холодильники; 11 – сепаратор; 14, 18 – фильтры; 19 – емкость. I – сырье; II – адсорбент; III – очищенное масло; IV - отгон; V – отработанный адсорбент; VI – водяной пар; VII – вода; VIII – несконденсированные газы.

7 через теплообменник 2 направляется в пневматический смеситель 12. Из смесителя 12 насосом 13 смесь подается на дисковый фильтр 14, где происходит грубое отделение масла от адсорбента. Масло через холодильник 15 поступает в пневматический смеситель 16. А затем насосом

17 продавливается через фильтр тонкой очистки 18, откуда через емкость 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 емкости 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 заменен на более эффективный – процесс гидроочистки.

Перколяция – это процесс адсорбционной доочистки депарафинированного масла путем его фильтрования через стационарный слой адсорбента при температуре не выше 100⁰С в зависимости от вязкости сырья. Высоковязкие продукты перед фильтрованием разбавляют легкими растворителями (бензином или нефтью). 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, так как обеспечивает лучшее контактирование жидкости с адсорбентом. Процесс периодический. Непрерывность обеспечивается увеличением количества фильтров, один из которых работает на регенерацию адсорбента (проводится при температурах 500 – 600⁰С). Способ имеет ряд недостатков:

- громоздкость и периодичность;

- высокая трудоемкость 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 коксуемости. 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). Сырьем 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. 32.

Сырье и растворитель (нефрас или бензин – алкилат) смешиваются на входе в нижнюю часть адсорбера 5. При этом раствор движется снизу вверх, а циркулирующий твердый адсорбент опускается сверху 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 извлеченными веществами нисходящим потоком поступает в десорбер 6, где промывается восходящим потоком теплого 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 подается 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 котел – 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 подается в сепаратор 3. Откуда вновь направляется в адсорбер 5.

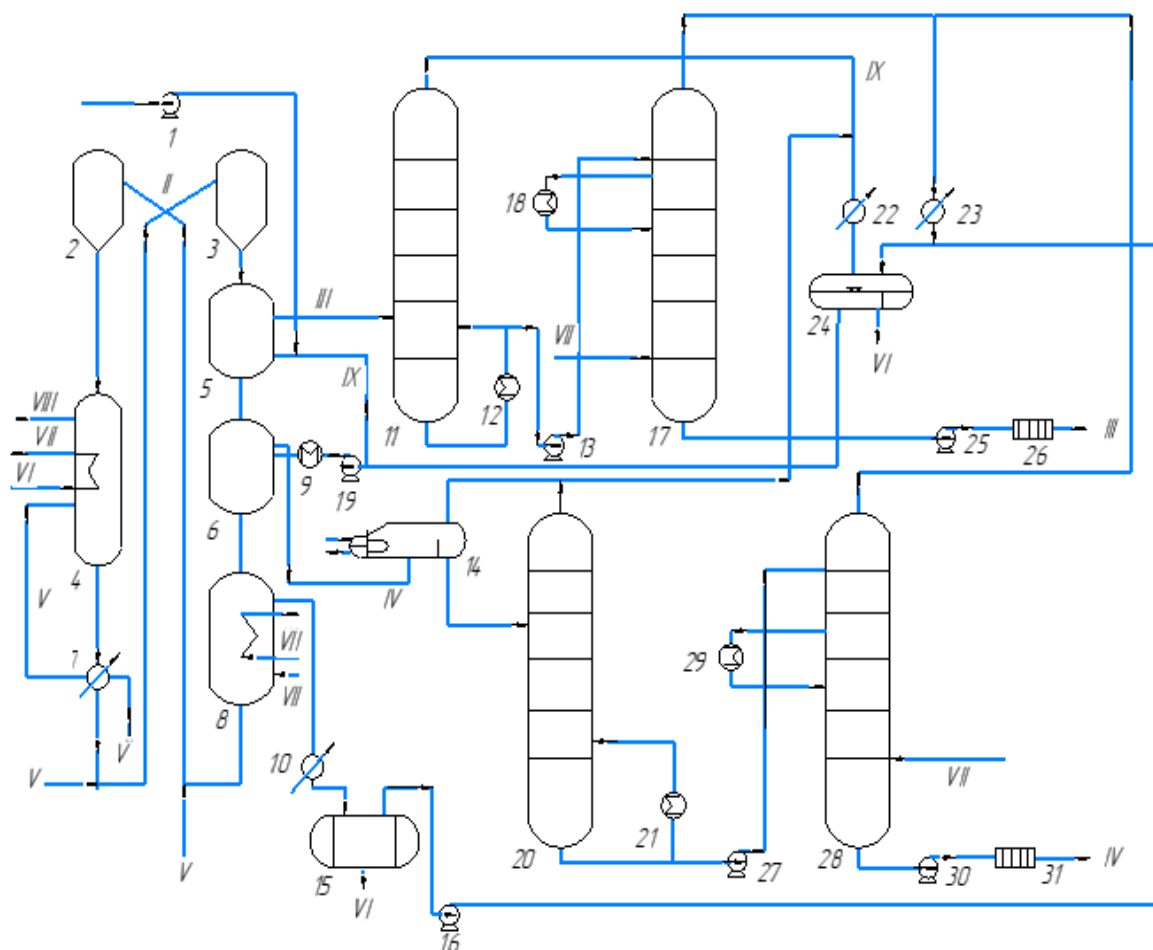


Рис. 32. Технологическая схема установки непрерывной адсорбционной очистки масляного сырья:

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; 12,14,21-кипятильник; 15,24-емкости; 20,28-колонны для отгона растворителя от рафината II; 26,31-фильтры; I-сырье; II-адсорбент; III-рафинат; IV-рафинат I; V-воздух; VI-вода; VII-водяной пар; VIII-дымовые газы; IX-растворитель

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

19. Гидрогенизационные процессы производства нефтяных масел

19.1. Гидроочистка масляного сырья

Сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения, содержащиеся в масляных фракциях, являются нежелательными компонентами в составе минеральных масел, так как с одной стороны, вызывают коррозию аппаратуры, а с другой стороны, образуют соединения, способные полимеризоваться и вызывать образование твердых 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, так как 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 гидрофинишнинг – 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 – 400⁰С. Процесс обеспечивает очистку от соединений серы, азота, кислорода, а также смолистых и асфальтовых веществ. Расход водорода на реакцию составляет от 300 до 800 объемов на единицу объема сырья, объемная 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 распространенными катализаторами гидроочистки являются окислы кобальта и молибдена на окиси алюминия..

Катализаторы гидроочистки состоят из трех 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 – магнийселикаты. 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), алюмоникельмолибденселикатные (АНМС), алюмоникельвольфрамовые (АНВ).

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

Алюмоникельмолибденовые (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.

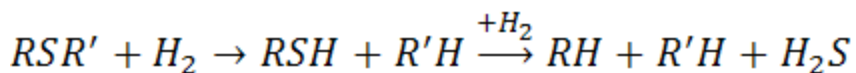
С целью повышения активности катализатора АНКМ в него могут вводиться цеолиты, а также добавка – оксид магния, позволяющая снизить температуру процесса на 15⁰С и уменьшить содержание ароматических углеводородов в составе масел.

В ходе очистки депарафинированных масел от сернистых соединений протекают следующие реакции:

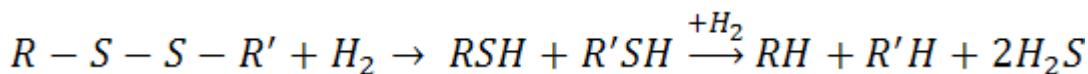
Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:



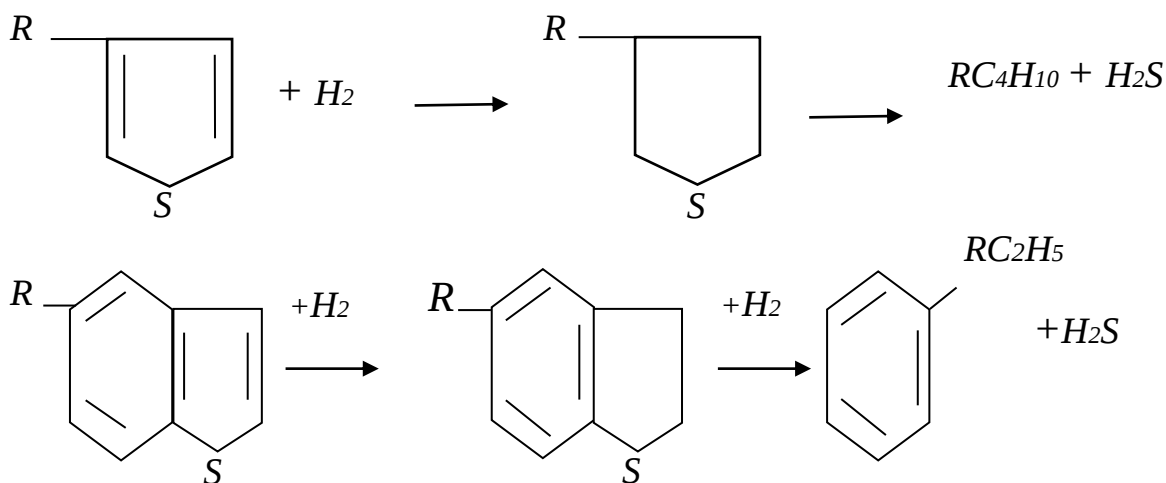
Сульфиды – через образование меркаптанов до сероводорода и соответствующего углеводорода:



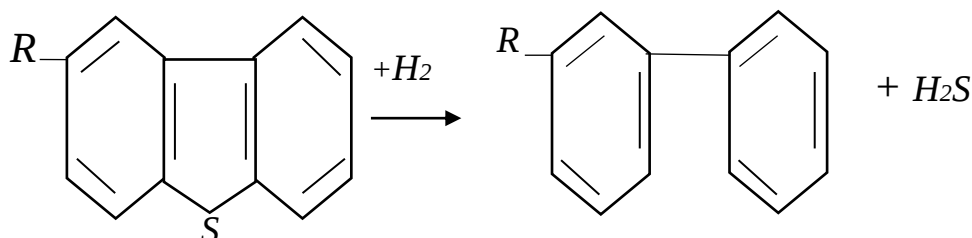
Дисульфиды – до сероводорода и соответствующего углеводорода

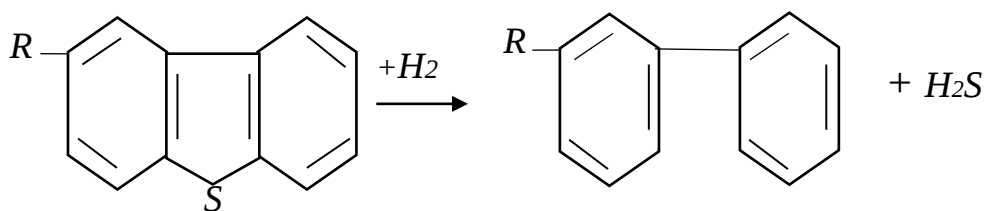


Производные тиафена и тиафана (циклические сульфиды) – до соответствующих алифатических углеводородов и сероводорода

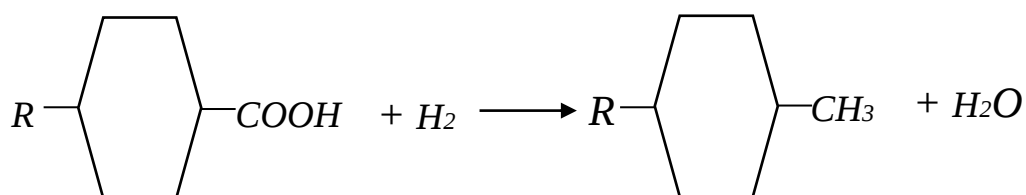


Производные бенз- и дибензтиофена – по схеме:



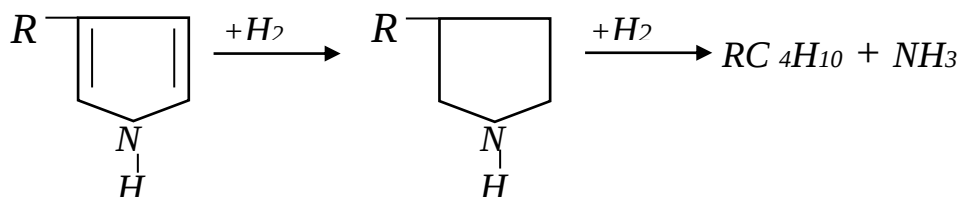


При гидрировании кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода

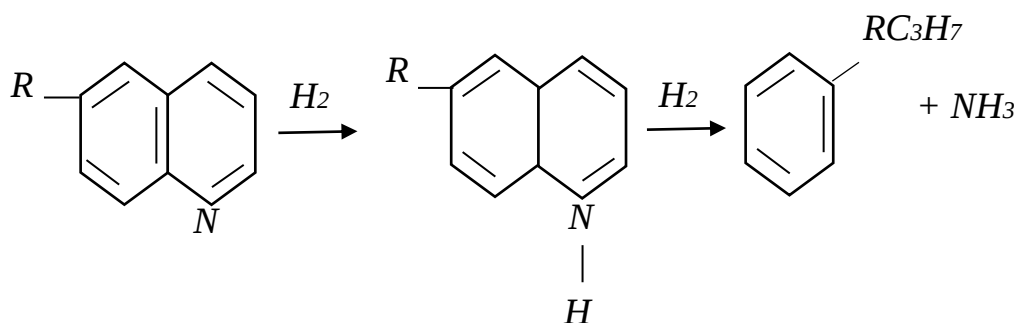


При гидрировании азотсодержащих соединений образуются углеводороды и аммиак

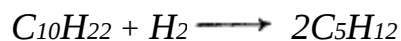
Производные пиррола:



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 нафтяных и дегидроциклизация парафиновых углеводородов;
- 4) при низких температурах и высоких давлениях протекает гидрирование ароматических углеводородов.

19.2. Технологическая схема установки гидроочистки депарафинированных масел

Гидроочистку депарафинированных масел осуществляют в жидкой фазе после селективной очистки и депарафинизации вместо очистки масел отбеливающими землями. Процесс гидроочистки осуществляют по следующей схеме (рис.31).

Сырье, нагнетаемое насосом 1, пройдя теплообменник 2, смешивается перед теплообменником 3 с предварительно нагретыми в теплообменнике 4 газами – свежим техническим водородом и водородсодержащим циркулирующим газом, который подается компрессором 5. По выходе из змеевиков печи 6 смесь сырья с газами при температуре 320 – 350° С и общем давлении 3-4 МПа поступает в заполненный катализатором реактор 7, где осуществляется процесс гидроочистки. В высокотемпературном сепараторе высокого давления 8 разделяется несколько охлажденная в теплообменнике 3 смесь: горячие газы уходят через теплообменник 4 и холодильник 9 в низкотемпературный сепаратор высокого давления 10, а горячее гидроочищенное масло после дросселирования поступает в отпарную колонну 11, где из очищенного продукта удаляются растворенные газы и легкие фракции. Под нижнюю тарелку этой колонны вводится водяной пар. Выходящая сверху колонны 11 смесь газов и паров охлаждается в конденсаторе – холодильнике 12. Образовавшийся водный конденсат выводится снизу из левой половины сепаратора 13. Сконденсированная часть углеводородов (отгон) откачивается снизу из правой половины сепаратора 13. Газы поступают из того же сепаратора в топливную линию.

Горячее осушенное масло, откачиваемое насосом 14 снизу 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: объемная скорость подачи сырья – 1-1,1 м³/час, температура процесса 320 – 380⁰С, давление 3,6 – 4,0 МПа расход водорода составляет 0,2 – 0,3 % мас. на сырье, 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.

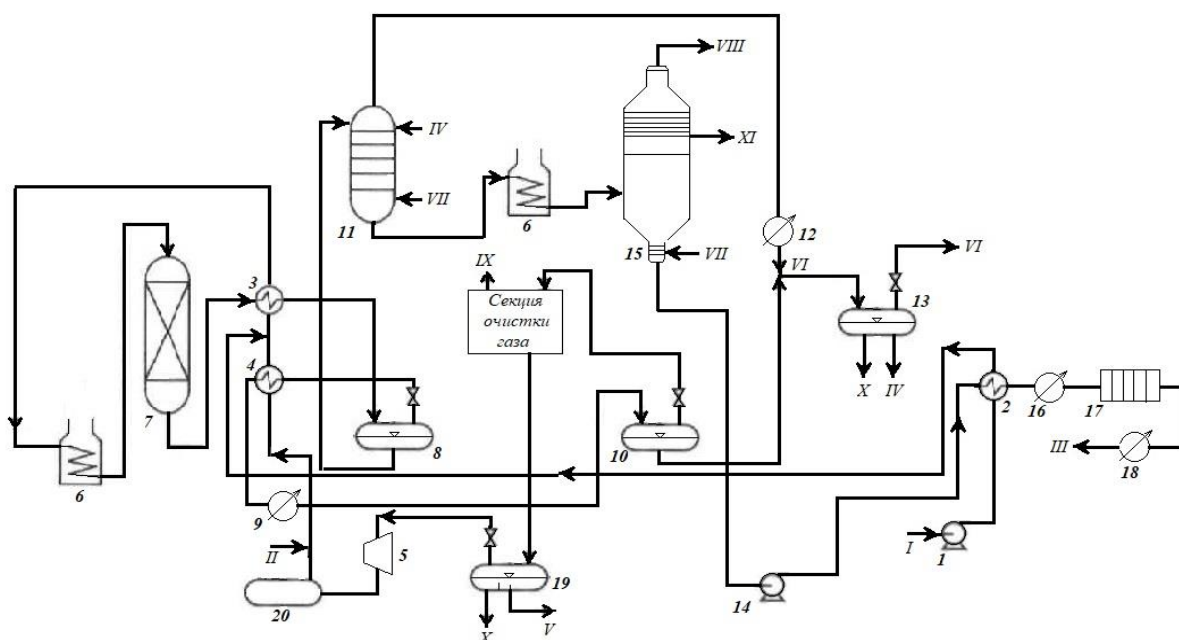


Рис. 31. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки депарафинированного масла:

1 -сырьевой насос; 2 - 4 теплообменники; 5 - компрессор циркулирующего газа; 6 - трубчатая печь; 7 – реактор; 8 - сепаратор высокого давления; 9 - холодильник циркулирующего газа; 10 - сепаратор низкого давления; 11 - отпарная колонна; 12 - конденсатор – холодильник; 13 - газосепаратори водоотделитель; 14 - насос для откачки масла; 15 - вакуумная колонна; 16, 18 - холодильники; 17 - фильтр; 19 - сепаратор; 20 - сборник; I – сырье; II - свежий водородсодержащий газ; III–тяжелая масляная фракция (базовое масло); IV–бензиновый отгон; V–газы отдува; VI–углеводородные газы; VII–водяной пар; VIII–вакуумный отгон; IX- сероводород; X - конденсат; XI–легкая масляная фракция (базовое масло)

Температура в реакторе гидроочистки составляет не более 400°C , в высокотемпературном сепараторе от 210 до 250°C , в сепараторе 10 около 40°C . 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 $200-350^{\circ}\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $0.5 - 1.0$ м³/час. Кратности циркуляции водородсодержащего газа $600-800$ нм³/м³ сырья с использованием катализаторов АКМ, АНМ, алюмохромомолибденовых и др.

19.3. Гидрирование масляного сырья

При получении индустриальных, 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 $340 \div 420^{\circ}\text{C}$, скорости подачи сырья $0.5 \div 1.5$ ч⁻¹, объемном соотношении водородсодержащего газа к сырью – $500 \div 1500$ 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.

19.4. Гидрокрекинг масляного сырья

Развитие гидрокрекинга началось в 60 –х годах XX столетия. Процесс предназначен для получения высококачественных базовых масел и осуществляется почти при тех же режимах, что и гидрирование: давление – $10 \div 20$ МПа, температура – $360 \div 420^{\circ}\text{C}$, скорость подачи сырья $0,4 \div 1,2 \text{ ч}^{-1}$, то есть давление несколько ниже.

Для достижения необходимых химических превращений сырья требуются катализаторы, обладающие гидрирующей, расщепляющей и изомеризующей 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 $5 \div 40\%$ мас.

Гидрирующий компонент может состоять из металлов подгруппы палладия (рутений, родий, палладий) или платины (осмий, иридий, платина) в количестве $0,05 \div 5\%$ 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 алюминия. 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 сырье, 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 сырье с индексом вязкости $50 \div 75$ 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 420⁰С. Углублению превращений способствует также уменьшение скорости подачи сырья.

Большое влияние на показатели процесса гидрокрекинга оказывает расход водорода. Увеличение расхода водорода до 2000 ÷ 3000 об. на один объем 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 объем сырья) отрицательно сказывается на стабильности работы катализатора. Обычно процесс гидрокрекинга осуществляют при расходе водорода от 1000 до 2000 объемов на один объем сырья.

Результаты процесса гидрокрекинга, а именно выход масла, существенно зависит 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 сырье 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 сырье, расход водорода 1-3 % мас.

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

19.5. 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 $4 \div 7$ МПа, температура от 360 до 440⁰С, скорость подачи сырья $0,5 - 1,5$ ч⁻¹, кратность водородсодержащего газа $1000 \div 2000$ об. ч. / об. ч. сырья, расход водорода $0,5 \div 1\%$ масс.

Наиболее активные катализаторы платиновые, алюмоплатиновые (АП-56). Катализатор очень чувствителен к сере, поэтому сырье 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.

19.6. 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 сырье; 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 $2,5 \div 10,5$ МПа, температура $360 \div 420$ °С, скорость подачи сырья $0,5 \div 4$ ч⁻¹.

Процесс каталитической депарафинизации тормозится в присутствии ароматических углеводородов, поэтому сырье предварительно необходимо очистить от ароматики путем 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 чем 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 сырьем 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?

20. 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, коксуемость, 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 чем состоит отличие базовых масел от товарных?
2. Какие присадки применяют для улучшения эксплуатационных свойств масел?

3. Для чего при производстве масел смешивают дистилятные фракции с остаточными?

Библиографический список

1. Капустин И.М., Тонконогов Б.П.Фукс И.Г. Технология переработки нефти. ч.3. Производство смазочных материалов-М.: Химия, 2014.-325с.
- 2.Гольдберг Д.О. Контроль производства масел и парафинов.- М.: Химия.- 1964.- 245с.
- 3.Мартыненко А.Г. Производство и применение жидких парафинов.- М.: Химия.-1978.- 271с.
- 4.Переверзев А.Н. Производство парафинов.- М.:Химия.-1978.-221с.
- 5.В.Н. Каракуц, А.Ф.Махов, Н.Р.Сайфуллин, И.Л.Кушнир, Р.Г.Яушев, Д.Т. Багаутдинов, Г.Г. Теляшев, Р.Г. Нигматуллин //:Химия и технология топлив и масел.-М.-1995,№6.- С. 7-13.
6. Б.Н. Иванов, Х.Э. Харлампыди // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС.-М.:ЦНИИТЭнефтехим, 2000.-№7.- С 19-27.
- 7.М.Р.Хайрудинов,Ф.М.Султанов,Н.Р.Сайфуллин,С.С.Мингараев,Ю.Г.Морошкин // Нефтепереработка и нефтехимия : НТИС.-М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1999.- №5 -С.28-31.
8. КазаковаЛ.П., Крейн С.Э. Физико – химические основы производства нефтяных масел.М.: , Химия, 1978.-172с.
- 9.Справочник нефтепереработчика под ред. Г.А. Ластовкина.Л.: Химия, ленинградское отделение, 1986.
10. С.Г.Везирова, С.Л. Ларионов, Г.Г.Теляшев, Р.Г.Нигматуллин// Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС.- М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997.- №8-с.64-66.
- 11.Ф.М.Султанов, И.Р.Хайрудинов, Ю.Г.Морошкин,Р.Сайфуллин, Мингараев // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС.- М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1998.- №4.
- 12.Альбом технологически х схем процессов переработки нефти и газа под редакцией Б.И.Бондаренко.-М.: Химия,1983. – 128с.
- 13.В.И.Ларионов, Ю.Н.Рощин, А.Н.Переверзев, С.П.Соколова. Применение избирательных растворителей в процессах депарафинизации и обезмасливания.- М.: ЦНИИТЭНефтехим,1977.-122с.
- 14.Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник под редакцией В.М.Школьников. Второе издание переработанное и дополненное. - М.:Изд. центр «Техинформ» Международной Академии Информатизации,1999. – 596с.
15. Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти: Справочное пособие /Под ред. Олькова. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.-85с.

Послесловие

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.