

Введение

Практически любое смазочное масло представляет собой масляную основу – базовое масло, в которое вводят присадки разного функционального назначения.

Масляная основа нефтяных смазочных масел представляет собой сложную смесь высококипящих углеводородов с числом углеродных атомов 20...60 (молекулярной массы 300...750), выкипающих в интервале 300...650 °С. Сырьем для их производства является мазут, а главным процессом – вакуумная перегонка, в результате которой получают узкие масляные фракции (от 1 до 4) и гудрон. В этих фракциях содержатся: парафиновые углеводороды (алканы нормального и изостроения); наftenовые углеводороды (цикланы), содержащие пяти- и шестичленные кольца с парафиновыми цепями разной длины; ароматические углеводороды (арены моно- и полициклические); гибридные углеводороды, а также смолисто-асфальтеновые вещества и серо-, азот- и кислородсодержащие гетероорганические соединения. В исходных масляных фракциях нефти содержатся компоненты, составляющие основу базовых масел, и так называемые нежелательные компоненты, ухудшающие физико-химические и эксплуатационные свойства товарных масел, такие как смолисто-асфальтеновые, полициклические ароматические и высокомолекулярные парафиновые углеводороды. Поэтому технология производства базовой основы смазочных масел основана на избирательном удалении из масляных фракций нежелательных углеводородов при максимально возможном сохранении компонентов, обеспечивающих требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства конечных товарных масел.

Методы удаления нежелательных компонентов, то есть очистки масляных фракций, делятся на химические и физические.

При **химической очистке** используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонентами. Наиболее старыми, но до сих пор используемыми методами являются сернокислотная и щелочная очистки. В процессе сернокислотной очистки из исходного сырья удаляются преимущественно смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды. Кислые вещества, остающиеся в очищенном масле после удаления кислого гудрона, удаляют обработкой водным раствором щелочи или контактированием с отбеливающими землями. При гидрогенизационных методах очистки требуемое качество масел достигается химическим преобразованием нежелательных компонентов сырья в углеводороды нужной структуры.

Физические методы очистки масел предусматривают разделение масляной фракции на две части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья.

Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей в производствах смазочных масел наибольшее распространение получили *экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях*. В этих процессах фракцио-

нирование масляного сырья осуществляется не по температурным пределам кипения, а по химическому углеводородному составу. Одни групповые химические компоненты сырья хорошо растворяются в выбранном для данного экстракционного процесса растворителе, а другие, наоборот, плохо или совсем не растворяются.

В последние годы в технологии производства базовых масел все более широкое применение находят гидрокаталитические процессы, такие как гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидродепарафинизация. В этих процессах улучшение качества смазочных масел достигается не удалением нежелательных компонентов, а химическим преобразованием их в высокоиндексные низкозастывающие углеводороды с низким содержанием гетероатомов под действием водорода и катализаторов при повышенных температурах и давлениях.

1.1 Основные понятия и определения экстракционных процессов

Целевое назначение экстракционных процессов масляных производств – удаление из исходного сырья низкоиндексных и коксогенных компонентов, таких как смолисто-асфальтеновые и полициклические углеводороды, а также высокоплавких парафинов, ухудшающих низкотемпературные свойства товарных масел. В производстве нефтяных смазочных масел применяются следующие три типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфальтизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель : сырье (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырье. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них – дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворенными компонентами, а другая – дисперсная фаза – нерастворенные компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную систему. Кривая растворимости масляного сырья в растворителях может быть различной в зависимости от качества сырья и типа растворителя. На

рисунке 1.1 представлена в качестве примера типичная кривая растворимости масляного дистиллята парафинистой нефти в фурфуроле: внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее – область полной взаимной растворимости.



Рисунок 1.1 – Зависимость КТР для системы "масло из парафинистой нефти-фурфурол"

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя.

Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

В масляных производствах после отгонки растворителей из обеих фаз получают полупродукты под следующими названиями:

	<i>Из дисперсионной среды</i>	<i>Из дисперсной фазы</i>
Деасфальтизация	деасфальтизат	асфальтит
Селективная очистка	экстракт	рафинат
Депарафинизация кристаллизацией	депарафинизат	гач или петролатум

Растворяющая способность и избирательность растворителя – два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

Растворяющая способность – показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет.

Принято этот показатель оценивать:

- 1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;

- 2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;
- 3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одного и того же растворенного компонента сырья.

Из приведенных ниже в качестве примера сопоставительных данных видно, что из двух растворителей большей растворяющей способностью обладает нитробензол, имеющий при постоянном расходе растворителя меньшую КТР и обеспечивающий больший выход растворенного компонента, а также одинаковый выход растворенных компонентов при в 4,5 раза меньшем расходе растворителя по сравнению с анилином.

Растворитель	Расход растворителя, % масс.	КТР, °С	Выход растворенных компонентов, % масс.
Анилин	200	56	20,8
Нитробензол	200	34	48,8
Анилин	200		15
Нитробензол	45		15

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Применительно к процессам селективной очистки масел пользуются коэффициентом распределения K , определяемым из соотношения объемных концентраций извлекаемых компонентов в экстракте ($C_{\text{экс}}$) и рафинате ($C_{\text{раф}}$):

$$K = C_{\text{экс}} / C_{\text{раф}}.$$

Для характеристики избирательности растворителя для этого же процесса можно пользоваться уравнением А.З. Биккулова:

$$\text{Избирательность} = (A_{\text{экс}} - B_{\text{раф}}) / (A_{\text{раф}} - B_{\text{экс}}),$$

где $A_{\text{экс}}$, $A_{\text{раф}}$, и $B_{\text{экс}}$, $B_{\text{раф}}$ – содержание в экстракте и рафинате соответственно ароматических и парафино-нафтяных углеводородов.

Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. По-

этому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья.

Требования к растворителям. В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов.

Промышленные экстрагенты должны обладать прежде всего следующими эксплуатационными свойствами:

- оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обуславливают выход и качество целевых продуктов);
- низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;
- достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

- иметь высокие химическую и термическую стабильности;
- быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;
- не вызывать коррозии аппаратуры.

Растворителям отдельных экстракционных процессов предъявляется дополнительно ряд специфических требований. Так, растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

- иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;
- обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинизата и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;
- способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

- обладать хорошей коагулирующей способностью;
- иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях;

- не растворять или плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критические температура и давление и другие показатели растворителей.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол, крезол и N-метилпирролидон.

В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, дихлорэтан, метиленхлорид.

Типы экстракционных аппаратов. Процессы экстракций отличаются в конкретных случаях используемыми растворителями и технологическими параметрами, но подчиняются общим закономерностям массообменных процессов и осуществляются в типовых аппаратах, называемых экстракторами.

Эффективность экстрактора при прочих равных условиях зависит от совершенствования контактирования исходной жидкой смеси и растворителя, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а четкость разделения (расслоения) – обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе или созданием центробежных сил.

К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии и др. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых наибольшее применение в производстве масел получили колонные экстракторы непрерывного противоточного контактирования фаз.

В качестве критерия эффективности экстракторов преимущественно используют, как и в ректификационных колоннах, **число теоретических тарелок**, которое определяют путем сравнения кривых зависимости разности пока-

зателей качества (коксуемости, преломления, анилиновой точки, вязкости и др.) исходного сырья и продукта экстракции методом периодического противотока.

По сравнению с ректификацией в экстракционных процессах для получения целевого продукта заданного качества с его отбором, близким к потенциальному, требуется значительно меньшее число теоретических тарелок. Так, в экстракционных процессах масляных производств считается вполне достаточным 5...7 теоретических тарелок.

В зависимости от типа растворителя экстракторы подразделяются на следующие два типа: с верхней и нижней подачей растворителя.

Экстракторы первого типа применяются в тех случаях, когда используют более плотный, по сравнению с сырьем, растворитель, как, например, фенол, фурфурол, N-метилпирролидон и др.

Экстракторы второго типа с нижней подачей более легкого, чем сырье, растворителя применяют в процессах деасфальтизации пропаном, бутаном или легким бензином.

В настоящее время в производствах смазочных масел эксплуатируются экстракционные колонны разных поколений: от старых насадочных (с кольцами Рашига) до тарельчатых с более эффективными контактными устройствами или экстракторов с регулярными насадками. В последние годы находят применение экстракторы типа роторно-дисковых контакторов и центробежные.

1.2 Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел

Несмотря на то, что явление растворимости одних веществ в других известно давно (более ста лет) и нашло широкое практическое применение в различных процессах химической технологии, количественной теории для расчета экстракционных процессов до сих пор нет. А в работах Дж. Гильдебранда, В.К. Семенченко, И.И. Шахпаронова, П.А. Золотарева и других разработаны качественные основы теории растворимости и предложены полуэмпирические критерии для подбора оптимального растворителя.

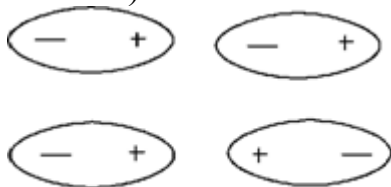
Физико-химическую сущность, механизм и количественные закономерности экстракционных процессов в настоящее время большинство отечественных и зарубежных исследователей трактуют с позиций молекулярной теории растворов.

1.2.1. Основы молекулярной теории растворов

В соответствии с современной молекулярной теорией растворов фазовое состояние химических веществ определяется двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием, обуславливающим потенциальную энергию молекул, и, с другой – тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия в растворах углеводов. Согласно современным представлениям о межмолекулярном взаимодействии, в растворах диэлектриков (в частности, в растворах углеводов) действуют силы Ван-дер-Ваальса (трех типов) и водородные связи.

Ориентационное взаимодействие. Когда молекулы жидкости или растворителя и сырья обладают полярностью, то есть дипольным моментом (дипольный момент молекулы равен произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов), то между различными частями молекул, несущими электрический заряд, в зависимости от взаимного их расположения (ориентации) возникают либо силы отталкивания (положение *а*), либо силы притяжения (положение *б*).



Так, положение *а*, отвечающее взаимному отталкиванию обоих концов молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение *б*, при котором усиливается взаимное притяжение между молекулами жидкости (или молекулами растворителя и сырья), будет более вероятным и устойчивым. Ориентационные силы притяжения тем больше, чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул. Эти силы межмолекулярного взаимодействия являются функцией температуры: чем выше температура, тем сильнее тепловое движение молекул и тем труднее им взаимно ориентироваться. Ориентационное взаимодействие обратно пропорционально расстоянию между диполями в шестой степени (r^6), следовательно, оно короткодействующее. Ориентационному взаимодействию в среде полярных растворителей в большей степени подвержены гетероорганические соединения масляного сырья.

Индукционное взаимодействие. Установлено, что растворители, обладающие значительным дипольным моментом, способны индуцировать дипольный момент у молекул асимметричной и слабоасимметричной структуры. Следовательно, индуцированию подвержены как полярные, так и некоторые неполярные углеводороды масляного сырья. Поляризации подвержены в большей степени полициклические ароматические углеводороды, у которых ароматические кольца слабо экранированы нафтеновыми циклами и короткими алкильными цепями (то есть голоядерные). Под влиянием электростатического поля растворителя в таких молекулах масляной фракции возникает деформация внешнего электронного слоя, что приводит к неравномерному распределению зарядов на отдельных участках молекул. В результате неполярная молекула временно превращается в индуцированный диполь. Молекулы с индуцированным дипольным моментом подвергаются далее ориентационному взаимодействию и переходят в раствор полярного растворителя. Индукционные силы взаимодействия зависят от силы электростатического поля полярной молекулы, то есть от значения дипольного момента и химической природы неполярных молекул, а именно – от способности их поляризоваться. Индуцированный диполь-

ный момент μ_i пропорционален напряженности поля E , то есть $\mu_i = aE$, где a характеризует степень поляризуемости индуцированной молекулы.

Сила индукционного взаимодействия, как и у ориентационного, обратно пропорциональна r^6 , поэтому оно также короткодействующее. Поскольку температура не влияет на поляризуемость, индукционное взаимодействие, в отличие от ориентационного, не зависит от температуры.

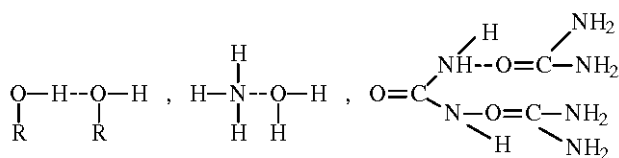
Дисперсионное взаимодействие. Молекулы не могут находиться в состоянии покоя даже при температуре абсолютного нуля, поэтому в процессе движения электронов в отдельные моменты времени распределение зарядов может стать несимметричным, то есть может образоваться такая конфигурация, в результате которой молекула приобретает мгновенный дипольный момент. Эти быстро меняющиеся (виртуальные) диполи создают вокруг молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних молекулах дипольные моменты. Это приводит, в свою очередь, к появлению постоянно возобновляющихся сил притяжения, что обуславливает взаимную ориентацию неполярных молекул. Следовательно, природа дисперсионного взаимодействия тоже дипольная и поэтому сила этого взаимодействия обратно пропорциональна r^6 . Энергия дисперсионного взаимодействия также не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие проявляется при взаимодействии не только неполярных, но и полярных молекул и является наиболее универсальным по сравнению с остальными силами межмолекулярного взаимодействия.

На дисперсионное взаимодействие приходится главная часть сил притяжения многих полярных молекул. Так, вычисленная энергия когезии метилэтилкетона при 40 °С состоит на 8 % из энергии ориентационного, на 14 % – индукционного и на 78 % – дисперсионного взаимодействия. Следовательно, на растворение любых компонентов нефтяного сырья в растворителях любой природы преобладающее влияние оказывает дисперсионное взаимодействие.

Водородная связь. Атом водорода в соединениях с кислородом, азотом, фтором, хлором, иногда серой и фосфором обладает способностью связывать не один, а два атома этих элементов. С одним из них водород связывается прочной химической (ковалентной) связью, а с другим – менее прочной, так называемой водородной связью. Возможность образования такой Н-связи обуславливается тем, что атом водорода содержит всего один электрон; отдав свой единственный электрон для образования прочной химической связи, ядро водорода с диаметром в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов приобретает способность подойти исключительно близко к другим атомам молекул, не вызывая при этом сил отталкивания, и вступать во взаимодействие с их электронами. Прочность Н-связи зависит от свойств тех атомов, между которыми находится атом водорода, и обычно составляет 8-40 кДж/моль против 8-12 кДж/моль обычной Ван-дер-Ваальсовой связи (но на порядок слабее ковалентной связи).

Высокая ассоциация молекул спиртов R-OH, образование гидратов аммиака, кристаллическое состояние карбамида обуславливаются образованием водородной связи.



Водородная связь объясняет аномально высокие температуры кипения и плавления ряда веществ, аномальную диэлектрическую проницаемость и не соответствующую строению молекул растворимость. Различают два вида водородной связи: межмолекулярную и внутримолекулярную. В первом случае атом водорода связывает два атома, принадлежащих разным молекулам (например, растворителям и масляному сырью), во втором случае оба атома принадлежат одной и той же молекуле. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах; с повышением температуры водородные связи ослабевают или рвутся вследствие усиления теплового движения молекул.

1.2.2. Классификация растворителей

По способности растворять групповые химические компоненты нефтяного сырья органические и некоторые неорганические растворители можно классифицировать на две группы.

К первой группе относятся **неполярные растворители**, не обладающие дипольным моментом, межмолекулярное взаимодействие которых с растворяемым осуществляется за счет дисперсионных сил. неполярными (или слабополярными) растворителями являются низкомолекулярные жидкие или сжиженные алканы, бензол, а также соединения с очень небольшим дипольным моментом – толуол, четыреххлористый углерод, этиловый эфир, хлороформ и т.д.

Ко второй группе относятся **полярные растворители** с высоким дипольным моментом. Взаимодействие полярных растворителей с растворяемым веществом носит смешанный характер и складывается из дисперсионного эффекта и ориентационного, причем последний часто является преобладающим. Полярными растворителями, широко применяемыми при очистке масел, являются фенол, фурфурол, крезолы, N-метилпирролидон, ацетон, метилэтилкетон и другие.

1.2.3. Растворяющие и избирательные свойства растворителей

Различный механизм межмолекулярного взаимодействия в экстракционных системах обуславливает различающиеся между собой растворяющие и избирательные способности у неполярных и полярных растворителей.

Классификация растворителей по признаку полярности их молекул не случайна. Именно полярность растворителей и, следовательно, соотношение составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил, обуславливающих межмолекулярные взаимодействия в экстракционных системах, предопределяет растворяющие и избирательные свойства экстрагентов.

Основная составляющая Ван-дер-Ваальсовых сил в неполярных растворителях – дисперсионная. Дисперсионное взаимодействие – наиболее универсальный тип межмолекулярных взаимодействий, который проявляется вне зависимости от полярности молекул и потому преимущественно отражает растворяющие свойства растворителей. Электростатическая же составляющая (ориентационная + индукционная) Ван-дер-Ваальсовых сил предопределяет преимущественно избирательные свойства полярных растворителей. Следовательно, растворяющая и избирательная способности полярных растворителей будут обуславливаться соотношением электростатических и дисперсионных составляющих межмолекулярных взаимодействий.

Неполярные и слабополярные растворители характеризуются тем, что притяжения между молекулами растворителя и экстрагируемого вещества (компонента) происходят за счет дисперсионных сил. Поскольку дисперсионное взаимодействие зависит не от полярности, а главным образом от поляризуемости молекул, и оно оказывает преобладающее влияние по сравнению с другими составляющими межмолекулярного взаимодействия, ***неполярные растворители являются более универсальными по растворяющей способности, но относительно менее селективными.*** Причем избирательность неполярных растворителей проявляется в первую очередь по молекулярной массе углеводородов и только затем по групповому химическому составу.

При обычных температурах неполярные и слабополярные растворители, например низкомолекулярные алканы, бензол и толуол, смешиваются с жидкими углеводородами масляных фракций в любых соотношениях по закономерностям идеальных растворов независимо от их химического строения. Избирательное же действие неполярных растворителей проявляется главным образом при экстракции (кристаллизацией) твердых углеводородов (высокомолекулярных парафинов и церезинов) при низких температурах, а также в отношении смол и асфальтенов при температурах, близких к критическим температурам растворителей (не путайте с КТР экстракции).

У твердых углеводородов масляных фракций растворимость в неполярных растворителях ограниченная, и она зависит от молекулярной массы как углеводородов, так и растворителя, а также от температуры растворения (экстракции). С повышением молекулярной массы растворяемых твердых углеводородов (следовательно, и температуры плавления) она падает, а с повышением температуры экстракции растет, и при температуре плавления растворяемых

углеводородов они смешиваются с растворителем неограниченно, подобно прочим жидким углеводородам (рисунок 1.2). Растворимость твердых углеводородов в низкомолекулярных алканах зависит от молекулярной массы последних, причем эта зависимость экстремальна (рисунок 1.3).

Поэтому при растворении масляных фракций, содержащих углеводороды с высокой температурой плавления, образование истинных растворов возможно не при всяких температурах и соответственно не при всяких соотношениях с неполярным растворителем любой молекулярной массы. В тех случаях, когда температура растворения ниже температуры плавления твердых углеводородов, последние независимо от их химического строения будут выделяться из растворителя в виде кристаллов и тем интенсивнее, чем выше их концентрация и молекулярная масса и чем ниже температура кипения растворителя.

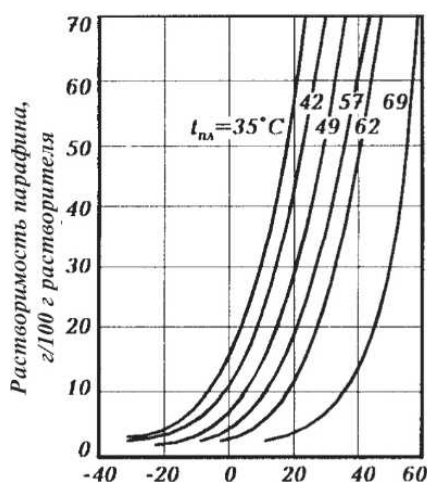


Рисунок 1.2 – Зависимость растворимости парафинов с различной температурой плавления в сжиженном пропане от температуры

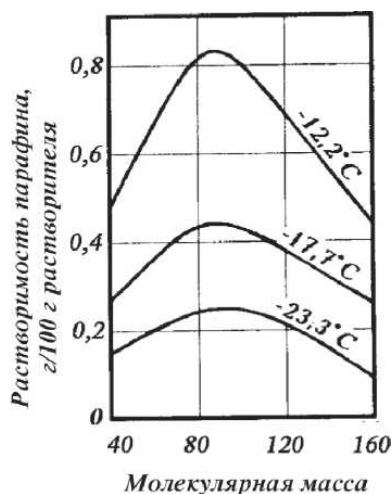


Рисунок 1.3 – Изменение растворимости парафинов ($t_{пл}=50^\circ\text{C}$) в углеводородных растворителях от молярной массы

Следовательно, неполярные растворители при низких температурах растворяют углеводороды масляных фракций избирательно в зависимости от их температуры плавления. Эта закономерность углеводородов обуславливает возможность использования неполярных растворителей для целей депарафинизации кристаллизацией масляных рафинатов, выделения нафталина, разделения ксилолов и т.д. Следует отметить, что для этих целей могут применяться и некоторые полярные растворители, например ацетон, метилэтилкетон или их смеси с неполярными растворителями, в среде которых проявляется аналогичная избирательность растворимости твердых углеводородов.

Низкая растворимость твердых углеводородов объясняется тем, что они, имея трехмерную упорядоченную структуру, обладают высоким уровнем энергии связи между молекулами. Введение в систему растворителя, хотя и ослабляет межмолекулярное взаимодействие, но оно, особенно при низких температурах, может оказаться недостаточным для полного разрушения кристаллической структуры и перевода твердых углеводородов в раствор.

Установлено, что при экстракции неполярными экстрагентами при **температурах вблизи критического состояния растворителей** также проявляет-

ся избирательная растворимость высокомолекулярных углеводородов масляных фракций. Обуславливается это тем, что с приближением температуры экстракции к критической происходит резкое снижение плотности растворителя и соответственное ослабление прочности связей между молекулами растворителя и растворенных в нем углеводородов. В то же время силы дисперсионного взаимодействия между молекулами самих углеводородов при этом практически не изменяются. В результате при определенных температурах внутримолекулярные силы углеводородов могут превысить межмолекулярные силы взаимодействия между растворителем и углеводородами и последние выделяются в виде дисперсной фазы. При этом, поскольку энергия дисперсионного взаимодействия является функцией от молярной массы молекулы, в первую очередь из раствора выделяются наиболее высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые соединения, затем по мере повышения температуры – углеводороды с меньшей молекулярной массой. При температурах, превышающих критическую, из раствора выделяются все растворенные в нем соединения независимо от молекулярной массы и химической структуры углеводородов. Наблюдающаяся при этом избирательность разделения по химическому строению молекул является следствием различия сил межмолекулярного взаимодействия углеводородов сырья. Так, силы взаимного притяжения молекул парафиновых и нафтеновых углеводородов значительно слабее, чем ароматических и смол. Поэтому при одинаковых молекулярных массах парафино-нафтеновые углеводороды легче переходят в слой неполярного растворителя, чем ароматические и смолы или асфальтены, тем самым достигается определенная избирательность разделения и по химическому строению молекул.

Критическая температура у алканов повышается при переходе от пропана к бутану и далее пентану. У метана и этана критические температуры значительно ниже, однако у них слишком низкие температуры кипения, что обуславливает необходимость проведения жидкофазного процесса экстракции при высоких давлениях. В этой связи для деасфальтизации нефтяных остатков в качестве растворителя преобладающее применение получил сжиженный пропан.

Таким образом, неполярные растворители при температурах вблизи критической избирательно растворяют высокомолекулярные углеводороды масляных фракций и разделяют их, прежде всего, по молярной массе, только затем по их химическому строению.

Следует отметить, что в процессах деасфальтизации пропан выступает не только как избирательный растворитель, но и одновременно как коагулятор смолисто-асфальтеновых веществ. Известно, что асфальтены в нефтяных остатках присутствуют только в коллоидном состоянии. При этом дисперсионной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой – масла, в т.ч. полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья. В разбавленных растворах, в которых растворитель, как, например, пропан, не обладает способностью растворять асфальтены, имеет место коагуляция последних. С точки зрения коагулирующей способности, алканы с молекулярной массой меньше, чем у пропана (этан, метан), превосходят пропан. Однако они требуют, как было указано

выше, проведения процесса деасфальтизации при чрезмерно высоких давлениях.

Растворяющие и избирательные свойства полярных растворителей обуславливаются, как указывалось ранее, энергией и соотношением дисперсионных и электростатических составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил.

Как известно, полярность у органических веществ обуславливается наличием в их молекулах функциональных групп, таких как алкильные ($-C_nH_{2n+1}$), гидроксильные ($-OH$), карбонильные ($>C=O$), карбоксильные ($-COOH$), эфирные ($-O-$), аминные ($-NH_2$), иминные ($>NH$), нитрильные ($>N-$), нитрогруппы ($-NO_2$) и др.

На растворяющую способность полярных растворителей существенное влияние оказывают тип, количество и место расположения функциональных групп, способность их образовывать водородные связи, а также молекулярная масса и химическая структура (ациклическое или циклическое строение, изомерия, симметричность и др.) основной (ядерной) части их молекул. Так, бензол, имеющий симметричную молекулярную структуру, не обладает дипольным моментом, в то время как толуол и ксилолы, содержащие метильные группы, относятся к типу полярных (слабополярных) растворителей. В молекулах полярных растворителей, таких как фенол, анилин и нитробензол, имеются соответственно гидроксильная, аминная и нитрогруппы.

По результатам многочисленных исследований, установлены следующие основные закономерности по влиянию химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность (РС):

- 1) у растворителей с моноциклической молекулярной структурой с одной функциональной группой РС растет симбатно их дипольным моментам;
- 2) у растворителей с ациклической структурой с одной и той же функциональной группой РС повышается с увеличением длины алкильной цепи независимо от значений их дипольных моментов (за счет увеличения доли дисперсионных сил);
- 3) наличие в молекуле растворителя второй и более функциональных групп снижает его РС (как у фурфурола и N-метилпирролидона);
- 4) наличие в молекуле полярного растворителя функциональных групп, способных образовывать водородные связи, всегда приводит к снижению их РС.

Таблица 1.2 – Влияние химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность

Растворитель	Формула	Дипольный момент, D	КТР, °С	Выход растворенного компонента, % мас.
Анилин		1,51	96,2	
Фенол		1,70	79,4	
Нитробензол		4,23	66,6	
Фурфурол		3,57	42,0	
Диметилкетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,85	54,4	
Диэтилкетон	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	2,72	-42,0	
Метилбутилкетон	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{C}_4\text{H}_9$	2,16	-53,0	
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			0
n-Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$			71
n-Гексанол	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$			89
n-Октанол	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$			100

На избирательную способность полярных растворителей также влияют величина дипольного момента и особенности их молекулярной структуры. Исследования показали, что у органических соединений одного и того же класса, различающихся только функциональной группой, избирательная способность увеличивается с ростом дипольного момента их молекул. Такая закономерность характерна как для ароматических, так и для алифатических растворителей. Функциональные группы по их влиянию на избирательную способность растворителя располагаются в следующей последовательности:



Введение в состав алифатического растворителя второй функциональной группы (в отличие от растворяющей способности) повышает избирательность, причем группа, не способная образовывать водородную связь, – более эффективно, по сравнению с группой с водородной связью (например, $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ группы).

По степени влияния химической структуры основной цепи молекул на избирательную способность растворителей с одинаковой функциональной группой установлена следующая последовательность: тиофеновое кольцо > бензольное кольцо > фурановое кольцо > алифатическая цепь.

Растворимость углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях зависит как от растворяющей способности последних, так и от химического состава, прежде всего способности молекул сырья поляризоваться под действием электрического поля молекул растворителя. При идентичных условиях в полярных растворителях лучше всех растворяются полярные компоненты сырья, то есть смолы и другие неуглеводородные компоненты; в этом случае наряду с ориентационными проявляются и дисперсионные

силы межмолекулярного взаимодействия. Углеводородные компоненты сырья являются преимущественно неполярными или слабополярными соединениями и растворяются в полярных растворителях в результате взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями молекул углеводородов.

Наибольшим значением средней молекулярной поляризации характеризуются ароматические углеводороды, наименьшим – парафиновые, а нафтеновые занимают промежуточное положение. Вследствие этого ароматические углеводороды имеют самые низкие значения КТР в полярных растворителях, а парафиновые – самые высокие. По растворимости углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях установлены следующие закономерности:

- 1) самую высокую растворимость имеют ароматические углеводороды;
- 2) с ростом числа колец в молекуле углеводорода сырья растворимость резко возрастает;
- 3) с увеличением длины алкильных цепей растворимость снижается;
- 4) при одинаковом числе атомов углерода в кольцах нафтеновых и ароматических углеводородов растворимость последних значительно выше;
- 5) самую низкую растворимость имеют нормальные парафиновые углеводороды;
- 6) растворимость твердых углеводородов в полярных (как и в неполярных) растворителях ниже, чем жидких;
- 7) растворимость всех компонентов масляных фракций в полярных растворителях растет с повышением температуры.

Для получения высокоиндексных масел с достаточно высоким выходом большое значение имеет оптимальное сочетание растворяющей способности и избирательности полярных растворителей. В ряде случаев возникает необходимость улучшить одно из этих свойств без ухудшения другого. С этой целью к основному растворителю добавляют небольшое количество другого, улучшающего одно из свойств первого. Для снижения растворяющей способности основного растворителя в качестве антирастворителя в промышленных условиях часто применяют воду. Однако вода обладает тем недостатком, что из-за высокой теплоты испарения требует больших затрат энергии при регенерации растворителя. Кроме того, добавка воды не всегда приводит к увеличению избирательности смешанного растворителя.

В промышленной практике, например при депарафинизации масел, для повышения растворяющей способности основного растворителя (кетонов) широко используют бензол и толуол. Однако при этом одновременно снижается избирательность смешанного растворителя.

Таким образом, использование смешанных растворителей в экстракционных процессах позволяет регулировать их растворяющую и избирательную способности.

Выбор растворителей для промышленных экстракционных процессов очистки масляного сырья значительно облегчается тем обстоятельством, что удаление нежелательных компонентов масел осуществляют путем последова-

тельной (ступенчатой) экстракции: вначале проводят деасфальтизацию и обессмоливание гудронов (I ступень), затем деароматизацию деасфальтизата и масляных дистиллятов (II ступень) и далее депарафинизацию рафинатов (III ступень). Следовательно, целевым назначением каждой ступени экстракции становится извлечение только одного компонента, а не сразу всех нежелательных компонентов масляного сырья, для чего, естественно, значительно легче подобрать оптимальный растворитель.

1.3 Технология процесса пропановой деасфальтизации гудрона

Назначение процесса – удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтовых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости.

Традиционным сырьем процессов деасфальтизации является остаток вакуумной перегонки нефтей – гудрон.

Целевым продуктом являются деасфальтизаты, используемые для выработки остаточных масел, и побочным – асфальты, служащие сырьем для производства битумов или компонентами котельных топлив.

В зависимости от вида сырья и условий деасфальтизации температура размягчения по КиШ асфальтов составляет от 27...30 до 39...45 °С. При использовании двухступенчатой деасфальтизации и применении в качестве сырья гудронов глубоковакуумной перегонки этот показатель составит 50...64 °С.

Процесс деасфальтизации гудронов в мировой нефтепереработке применяют при производстве не только высоковязких остаточных масел, но и компонентов сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Растворители. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95...96%-й чистоты. В состав технического пропана (получаемого обычно из установок алкилирования) входят примеси этана и бутанов. Допускается содержание этана не выше 2 % масс. и бутанов не более 4 % масс. При повышенных концентрациях этана в техническом пропане, хотя и улучшаются избирательные свойства растворителей, повышается давление в экстракционной колонне и системе регенерации. При избыточном содержании бутанов за счет повышения растворяющей способности растворителя ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудшается цвет). Особенно нежелательно присутствие в пропане олефинов (пропилена и бутиленов), снижающих его селективность, вследствие чего возрастает содержание смол и полициклических ароматических углеводородов в деасфальтизате.

В последние годы в связи с внедрением в производство масел процессов гидрокрекинга, в которых происходит снижение вязкости остатка, возникла необходимость в получении деасфальтизатов повышенной вязкости – 30 мм²/с и более при 100 °С. Для получения таких деасфальтизатов применяют растворитель с повышенной растворяющей способностью – смесь пропана и до 15 % бутана или изобутана (последний предпочтительнее в силу более высокой избирательности).

В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси с пропаном, а также легкий бензин.

1.3.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов пропановой деасфальтизации

Качество сырья. Требуемое качество деасфальтизата обеспечивается регулированием технологических параметров процесса и фракционного состава сырья деасфальтизации на стадии вакуумной перегонки мазута.

При недостаточно четкой вакуумной перегонке мазута получающийся гудрон содержит большое количество фракций, выкипающих до 500 °С. Низкомолекулярные углеводороды, содержащиеся в остаточном сырье, более растворимы в пропане в области предкритических температур, чем высокомолекулярные фракции. Растворяясь в пропане, они действуют как промежуточный растворитель, повышая благодаря наличию в их молекулах длинных парафиновых цепей дисперсионную составляющую Ван-дер-Ваальсовых сил и тем самым растворяющую способность растворителя по отношению к высокомолекулярным и полициклическим углеводородам и смолам. Кроме того, при деасфальтизации облегченного маловязкого остатка возрастает температура образования двухфазной системы, приближаясь к критической температуре пропана. В результате ухудшаются показатели деасфальтизата по коксуемости и вязкости (таблица 1.3). При деасфальтизации более концентрированных остатков получающийся деасфальтизат характеризуется более низкой коксуемостью, лучшим цветом, меньшим содержанием металлов (ванадия и никеля), серы и т.д. При этом в силу низкого потенциального содержания ценных масляных фракций выход деасфальтизата, естественно, ниже, чем при переработке облегченных остатков. Однако чрезмерная концентрация остатка вакуумной перегонки также нецелесообразна, поскольку при этом помимо снижения отбора целевого продукта значительно повышается вязкость деасфальтизата, что не всегда допустимо.

На выбор фракционного состава сырья деасфальтизации влияет и химический состав остаточных фракций перерабатываемой нефти. При деасфальтизации остатков нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений целесообразно оставлять в гудроне до определенного предела низкомолекулярные фракции, повышающие растворяющую способность пропана. При переработке малосмолистых нефтей целесообразна, наоборот, более высокая концентрация гудронов.

Таким образом, для получения оптимального выхода деасфальтизата с заданными свойствами в зависимости от качества сырья необходимо подбирать оптимальные фракционный состав гудрона и режим его деасфальтизации.

Таблица 1.3 – Результаты деасфальтизации остатков различного фракционного состава из грозненской парафинистой нефти

Исходный продукт	Выход исходного продукта, % масс., от нефти	Выход деасфальтизата, % масс., от исходного продукта	Свойства деасфальтизата		Свойства смолисто-асфальтеновых веществ	
			вязкость при 10 °С, мм ² /с	коксуемость, %	пенетрация при 25°С	температура размягчения, °С
Мазут > 350°С	52	80	6,2	1,9	3	63
Концентрат > 450°С	27	62	23,6	1,48	4	62
Гудрон > 550 °С	20	53	31,6	1,23	6	61
Битум БН-3	10	19	46,3	0,81	7	61

Технологический режим. Материальный баланс и качество продуктов при деасфальтизации перерабатываемого остаточного сырья зависят от температурного режима экстракции и кратности растворителя.

Влияние температуры экстракции. При пониженных температурах (50...70 °С) пропан проявляет высокую растворяющую способность и низкую избирательность и является преимущественно осадителем асфальтенов. При повышенных температурах экстракции (85 °С и выше) у пропана, наоборот, низкая растворяющая способность и повышенная избирательность, что позволяет фракционировать гудроны с выделением групп углеводородов, различающихся по структуре и молярной массе. Следовательно, в этой температурной области пропан является фракционирующим растворителем. Высокомолекулярные смолы и полициклические ароматические углеводороды, выделяющиеся при предкритических температурах, благодаря действию дисперсионных сил извлекают из дисперсионной среды низкомолекулярные смолы и низкоиндексные углеводороды, повышая тем самым качество деасфальтизата, но снижая его выход. Антибатный характер зависимости растворяющей способности и избирательности пропана от температуры можно использовать для целей регулирования выхода и качества деасфальтизата созданием определенного температурного профиля по высоте экстракционной колонны: повышенной температуры вверху и пониженной – внизу. Более высокая температура в верхней части колонны будет способствовать повышению качества деасфальтизата, а пониженная температура низа колонны будет обеспечивать требуемый отбор целевого продукта.

Кратность пропана к сырью. В экстракционных процессах растворитель расходуется, во-первых, на насыщение сырья растворителем и, во-вторых, на последующее разбавление насыщенного раствора с образованием двухфазной системы. Первая составляющая расхода растворителя, очевидно, будет зависеть симбатно от потенциального содержания в сырье растворимых компонентов, а вторая – от гидродинамических условий в экстракционных аппаратах, благоприятствующих четкости разделения фаз. Чрезмерное разбавление дисперсионной среды свыше оптимальной величины не рационально, поскольку при этом возрастают затраты энергии на регенерацию растворителя, снижается производительность установок по исходному сырью и, что очень важно, это

может привести к ухудшению качества целевого продукта из-за снижения избирательности растворения.

Типичная экстремального характера зависимость коксуемости деасфальтизата от соотношения пропан : гудрон западно-сибирской нефти приведена на рисунке 1.4.

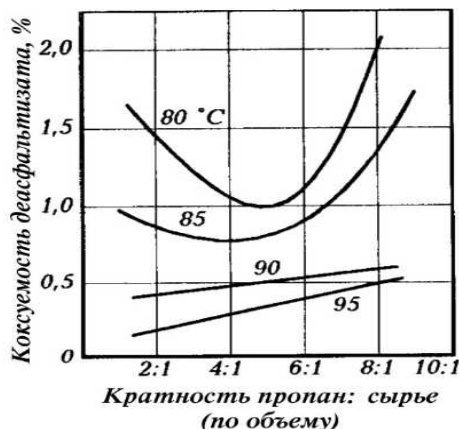


Рисунок 1.4 – Влияние кратности пропан : сырье на качество деасфальтизатов, получаемых из гудрона западно-сибирских нефтей при различных температурах деасфальтизации (данные В. М. Школьников)

Эксплуатацией промышленных установок пропановой деасфальтизации установлено, что чем выше содержание коксогенных соединений в гудроне, тем при более низкой оптимальной кратности растворителя получается деасфальтизат требуемого качества (с коксуемостью около 1 %). Например, если для гудронов из западно-сибирских нефтей оптимальная кратность пропан : сырье составляет (4,5...5,5) : 1 по объему, то для гудронов из малосернистых туркмено-узбекских нефтей – 7 : 1 (поскольку содержание смолисто-асфальтеновых веществ в гудроне западно-сибирских нефтей в ~ 1,3 раза выше).

Выход деасфальтизата в зависимости от качества сырья при отсутствии экспериментальных данных можно приближенно рассчитать по формуле Б.И. Бондаренко:

$$y = 94 - 4x + 0,1 \cdot (x - 10)^2,$$

где y – выход в процентах деасфальтизата с коксуемостью 1,1...1,2 %;

x – коксуемость сырья ($x=4...18$ %).

В таблице 1.4 приведены режимы деасфальтизации типичных видов отечественного сырья.

Таблица 1.4 – Типовой технологический режим деасфальтизации гудронов из различных нефтей

Показатель	Сырье – гудроны из нефтей				
	западноси- бирских	туркмено- узбекских	волго- уральских (туймазин- ской, ромаш- кинской)	пермских	волгоградских (жирновской, ко- робковской)
Число ступеней деасфаль- тизации	2	2	1	1	1
1-я ступень					
Кратность пропан: сырье (по объему)	5:1	7:1	5:1	7:1	8:1
Температура в экстракци- онной колонне, °С					
верх	78...82	77...79	79...82	78...80	75...77
низ	58...63	62...66	55...61	61...63	57...59
2-я ступень					
Кратность пропан: сырье (по объему)*	3 : 1	2,5:1			
Температура в экстракци- онной колонне, °С					
верх	63...65	70...72			
низ	50...52	53...60			

*Кратность дана на сырье 2-й ступени, которым является асфальт, полученный на 1-й ступени деасфальтизации

1.3.2. Принципиальные технологические схемы установок деасфальтизации пропаном

Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата разной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации того же сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья.

Одноступенчатая пропановая деасфальтизация. Одноступенчатые установки пропановой деасфальтизации гудрона включают следующие основные секции (рисунок 1.5): секцию деасфальтизации гудрона в экстракционной колонне (К-1) с получением растворов деасфальтизата и битума; секцию четырехступенчатой регенерации пропана из раствора деасфальтизата; секцию двухступенчатой регенерации пропана из битумного раствора; секцию обезвоживания влажного пропана и секцию защелачивания обезвоженного пропана от сероводорода, вызывающего коррозию аппаратуры.

Остаточное сырье (гудрон или концентрат) после нагрева до требуемой температуры в паровом подогревателе подается в среднюю часть экстракционной колонны К-1, а сжиженный пропан – в нижнюю ее часть. В средней части К-1 пропан в восходящем потоке контактирует с нисходящим потоком сырья и внутренним рециркулятом. В зоне контактирования расположены тарелки жалюзийного или насадочного типа. Для равномерного распределения по поперечному сечению пропан и сырье вводятся через распределители трубчатой конструкции с большим числом отверстий, обращенных вниз для сырья и вверх – для пропана.

<i>Температура, °C</i>	
<i>сырья при входе в К-1</i>	<i>130...170</i>
<i>вверху К-1</i>	<i>75...85</i>
<i>внизу К-1</i>	<i>50...65</i>
<i>в испарителе Э-1</i>	<i>50...60</i>
<i>в испарителе Э-1а</i>	<i>70...85</i>
<i>в испарителе Э-1б</i>	<i>150...170</i>
<i>битумного раствора при выходе из П-1</i>	<i>210...250</i>
<i>вверху К-4</i>	<i>30...40</i>
<i>Давление избыточное, МПа</i>	
<i>в приемнике жидкого пропана</i>	<i>1,7...1,8</i>
<i>в экстракционной колонне</i>	<i>3,7...4,4</i>
<i>в испарителе Э-1</i>	<i>2,2...2,4</i>
<i>в испарителе Э-1а и Э-1б</i>	<i>1,7...2,0</i>
<i>в колоннах К-2 и К-3</i>	<i>~0,14</i>
<i>Отношение пропан : сырье (об.)</i>	<i>(4...6) : 1</i>

1.3.3. Процесс пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях

Существенным недостатком процессов пропановой деасфальтизации гудронов являются большие расходы энергии. Основная доля энергозатрат в процессе деасфальтизации падает на узел регенерации растворителя. Это связано с тем, что в процессе используется большое количество растворителя, в 5...6 раз превышающее по объему исходное сырье. На всех действующих установках деасфальтизации регенерацию пропана осуществляют энергоемким способом испарения и последующей конденсации. Процесс испарения требует большого количества низкопотенциального тепла (прежде всего в виде острого водяного пара), которое трудно затем утилизировать, а последующие процессы конденсации и охлаждения паров растворителей требуют больших расходов охлаждающей воды и электроэнергии в аппаратах воздушного охлаждения.

В последние годы на многих установках пропановой и бутановой деасфальтизации регенерацию растворителя осуществляют в сверхкритических режимах, позволяющих проводить процессы регенерации без испарения и конденсации растворителя и тем самым существенно сократить энергозатраты. Так, экономия энергоресурсов в процессах "РОЗЕ" (фирмы "Керр-Макги"), "Демекс" (фирмы ЮОП) и "Асваль" (Французского нефтяного института), использующих способ регенерации растворителя без испарения, составляет 25...40 %. Кроме того, за счет исключения процесса конденсации при регенерации растворителя значительно уменьшается расход воды и сокращается потребность в холодильном оборудовании. На одном из отечественных НПЗ (Ново-Уфимском) испытана технология пропановой деасфальтизации гудрона с переводом на энергосберегающую регенерацию пропана из деасфальтизатного раствора в сверхкритических параметрах.

В сверхкритических условиях растворимость деасфальтизата в пропане (и в бутане, пентане) резко падает вследствие исчезновения межмолекулярных сил растворителя, поэтому в сепараторе (отстойнике) происходит расслоение раствора деасфальтизата на две жидкие фазы: верхнюю – пропановую и нижнюю – деасфальтизатную. Ниже приведена принципиальная схема узла регенерации пропана в сверхкритическом режиме из деасфальтизатного раствора.

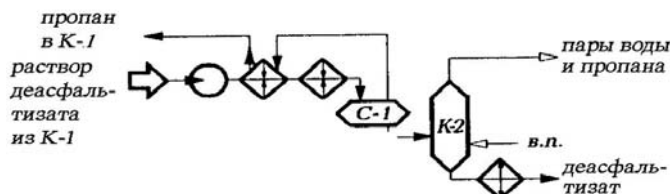


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема узла регенерации пропана в сверхкритическом режиме из деасфальтизатного раствора

Деасфальтизатный раствор, выводимый с верха K-1 (см. рисунок 1.5), насосом прокачивается через теплообменники и пароподогреватель, где нагревается до температуры 120...130 °С, "дожимается" до давления 5 МПа и поступает в сепаратор (отделитель) C-1, где раствор расслаивается на две фазы. Верхняя фаза состоит практически из чистого пропана, который после рекуперации тепла рециркулирует в экстракционную колонну K-1. Нижняя фаза, выводимая с низа C-1, содержит 80...95 % деасфальтизата. Остатки пропана с последнего отпариваются в отпарной колонне K-2.

Регенерация пропана из асфальтового раствора с низа K-1 осуществляется традиционным способом испарения и отпарки водяным паром.

Двухступенчатая деасфальтизация гудронов пропаном предназначена для получения из остаточного сырья двух деасфальтизатов разной вязкости. Получаемые деасфальтизаты I и II ступеней далее перерабатывают отдельно или в смеси в остаточные масла.

В результате перехода от одноступенчатой деасфальтизации к двухступенчатой суммарный выход деасфальтизата увеличивается на 15...30 % (относительных). Этот прирост зависит главным образом от качества сырья и предъявляемых к продуктам требований.

В экстракционной колонне деасфальтизации II ступени (K-1a) поддерживают меньшие температуру и давление, чем K-1; кратность пропана к сырью для II ступени значительно больше.

Экстракционные колонны при двухступенчатой де-асфальтизации соединены по схеме (рисунок 1.6).

Регенерацию пропана из растворов деасфальтизатов I и II осуществляют отдельно.

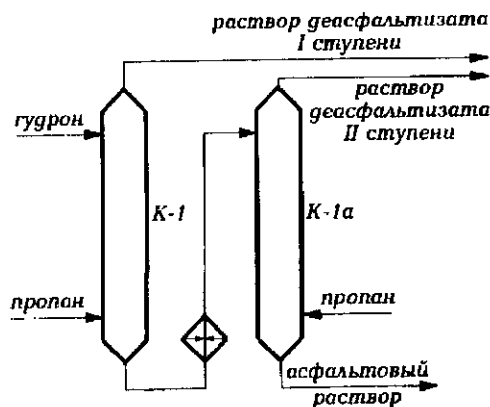


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема блока экстракции двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

Материальный баланс процесса двухступенчатой деасфальтизации гудрона западно-сибирских нефтей следующий (в % масс. к сырью):

1-я ступень		2-я ступень	
Поступило		Поступило	
Сырье	100	Раствор асфальта I ст.	167
Пропан	500	в т. ч. асфальт	67
		пропан	100
		пропан дополнительно	200
Всего	600	Всего	367

1-я ступень		2-я ступень	
Получено		Получено	
Раствор деасфальтизата I ст.	433	Раствор деасфальтизата II ст.	217
в т. ч. деасфальтизат I ст.	33	в т. ч. деасфальтизат	8
пропан	400	пропан	209
Раствор асфальта I ст.	167	Раствор асфальта II ст.	150
в т. ч. асфальт	67	в т. ч. асфальт	59
пропан	100	пропан	91
Всего	600	Всего	367

1.4. Технология процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизаторов

Назначение процессов селективной очистки – удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости (по признаку извлечения нежелательного компонента его можно назвать процессом деароматизации масел).

Сырьем процессов служат масляные дистилляты, получаемые при вакуумной перегонке мазутов, и деасфальтизаты гудронов.

Целевые продукты процессов – рафинаты – направляются на депарафинизацию с целью улучшения низкотемпературных свойств масел. Побочные продукты селективной очистки – экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, пластификаторов

каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент котельного топлива.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс (β , β' -дихлорэтиловый эфир) и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон (NMP).

1.4.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов очистки масел селективными растворителями

Процесс экстракции углеводородов избирательными растворителями является многофакторным: на результаты очистки влияют химический состав и качество сырья, природа и количество растворителя, температурный режим и эффективность экстракционного аппарата.

Качество сырья. Поскольку целевым назначением процесса очистки масел избирательными растворителями является повышение индекса вязкости, то качество сырья следует рассматривать в первую очередь с точки зрения содержания в нем высокоиндексных компонентов.

Известно, что в масляных фракциях нефтей парафино-нафтенowego основания содержится больше углеводородов, обеспечивающих высокий индекс вязкости, чем в соответствующих фракциях тяжелых высокоароматизированных нефтей. Поэтому, с точки зрения производства масел с хорошими вязкостно-температурными свойствами, первые нефти являются более предпочтительным исходным сырьем, чем вторые. Наоборот, высокая концентрация в исходном сырье смолистых и гетероорганических соединений, а также полициклических ароматических углеводородов, характеризующихся отрицательным индексом вязкости и подлежащих удалению при очистке, делает нецелесообразным использование такого сырья.

Существенное влияние на качество базовых масел и на технико-экономические показатели процессов селективной очистки оказывает фракционный состав сырья. При очистке масляных фракций, выкипающих в широком интервале температур, вместе с низкоиндексными компонентами удаляются и приближающиеся к ним по растворимости низкокипящие ценные углеводороды сырья. В то же время часть полициклических углеводородов, имеющих высокие КТР, остается в рафинате.

Чем уже температуры выкипания дистиллятных фракций, тем более эффективно проходит их очистка селективным растворителем.

При очистке деасфальтизатов важную роль играет глубина деасфальтизации, оцениваемая коксуемостью. Очевидно, что легче "деароматизировать" деасфальтизат с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, то есть деасфальтизат с меньшей коксуемостью. Поэтому коксуемость деасфальтизатов не должна превышать 1,2 % масс. (предпочтительно около 1,0 % масс.).

Природа растворителя. В настоящее время в мировой нефтепереработке для селективной очистки масел применяются в основном следующие три избирательных растворителя: фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

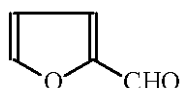
Фенол как избирательный растворитель для очистки масел известен давно. Еще в 1922 г. был взят патент на применение фенола для очистки нефтепродуктов. В 1930 г. в Канаде была построена первая промышленная установка селективной очистки масел фенолом.

По растворяющей способности фенол значительно превосходит фурфурол, поэтому очистка масел фенолом производится при меньшем расходе растворителя и при более низких температурах.

При очистке масел фенолом достаточно полно извлекаются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями. В значительно меньшей степени извлекаются фенолом смолистые соединения. Практически совсем не растворимы в феноле асфальтены, поэтому остаточные продукты (гудроны, полугудроны) должны быть предварительно деасфальтизированы.

При фенольной очистке масляные фракции одновременно обессериваются и деазотируются в результате их удаления в составе полициклических углеводородов и смол.

Сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления, вязкость и поверхностное натяжение фенола при температурах очистки, относящиеся к его недостаткам, затрудняют массообмен и способствуют образованию эмульсии. В результате при очистке масел фенолом не могут быть использованы высокоэффективные экстракционные аппараты, в частности роторно-дисковые контакторы, хорошо зарекомендовавшие себя при очистке фурфуролом.



Фурфурол – гетероциклический альдегид фуранового ряда. Фурфурол относится к числу избирательных растворителей с высокой селективностью и сравнительно низкой растворяющей способностью. При фурфурольной очистке масел достигается четкое экстрагирование низкоиндексных компонентов из сырья и, как следствие, высокие выходы рафината, однако процесс требует повышенного расхода растворителя по сравнению с фенольной очисткой.

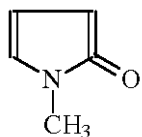
Фурфурол обладает более высокой плотностью, и в этой связи сепарация рафинатной и экстрактной фаз по высоте экстракционной колонны будет осуществляться более полно при очистке масел фурфуролом. Для улучшения разделения фаз при фенольной очистке масел приходится несколько снижать производительность установки по сырью.

Фурфурол имеет более низкую температуру плавления, а это в свою очередь обеспечивает более широкий диапазон рабочих температур в экстракционной колонне при фурфурольной очистке масел. Температура низа экстракционной колонны при фенольной очистке ограничена температурой плавления фенола.

Фурфурол имеет и более низкую температуру кипения, что снижает тепловые затраты при регенерации растворителей из фаз.

Из-за пониженной растворяющей способности фурфурол применяется при очистке преимущественно дистиллятных масляных фракций.

Основным недостатком фурфуrolа являются его низкие термическая и окислительная способности. По этой причине в технологическую схему фурфурольной очистки масел приходится ввести дополнительную стадию деаэрации сырья, где под вакуумом с подачей перегретого водяного пара из сырьевого потока удаляются воздух и влага. Кроме того, для предотвращения окисления фурфуrolа его вынуждены хранить под защитным слоем масла или инертного газа.



N-метилпирролидон имеет более высокую растворяющую способность по сравнению с фурфуролом и несколько меньшую – по сравнению с фенолом. От фенола *N*-метилпирролидон (НМП) отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел НМП обеспечивает больший (на 5...7 %) выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, НМП не образует азеотропа с водой, что практически исключает необходимость водного контура в блоке регенерации растворителя, при этом достигается снижение энергозатрат примерно на 25...30 %.

В структуре мощностей селективной очистки масел за рубежом, особенно в США, преобладают процессы с использованием НМП (~45 %) и фурфуrolа (~35 %), а в бывшем СССР – главным образом фенола (> 70 %).

Кратность растворителя. Количество растворителя подбирается в зависимости от качества сырья и требуемого качества рафината. Чем выше содержание низкоиндексных компонентов в сырье, тем выше должна быть кратность растворителя к сырью. Аналогично, ужесточение требований к качеству рафината требует увеличения расхода растворителя. При прочих равных условиях деароматизация дистиллятного сырья широкого фракционного состава, по сравнению с сырьем более узкого фракционного состава, требует большей кратности растворителя. При селективной очистке деасфальтизатов требуемая кратность растворителя симбатно возрастает с повышением их коксуемости:

	Коксуемость деасфальтизата, % масс.		
	1,25	1,52	1,90
Кратность фенола к сырью	2,8:1	3,2:1	4,5:1
Выход рафината, % масс.	67,7	55,1	50,0
Коксуемость рафината, % масс.	0,42	0,44	0,65

Увеличение кратности растворителя к сырью сопровождается дополнительным растворением компонентов сырья и переходом их в экстрактивный раствор. Поэтому выход рафината с увеличением кратности растворителя монотонно снижается, а его индекс вязкости и стабильность против окисления повышаются (рисунок 1.7). Однако улучшение качества масел наблюдается лишь до определенного момента, после которого как индекс вязкости, так и стабильность против окисления ухудшаются.

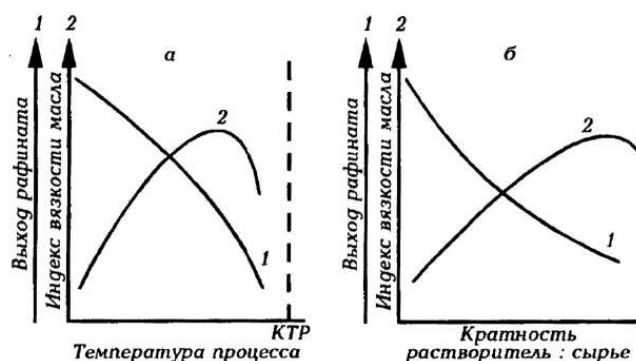


Рисунок 1.7 – Зависимость качества (1) и выхода (2) рафината от:
а) температуры процесса; б) кратности растворителя к сырью

Снижение индекса вязкости происходит в результате ухудшения избирательности растворения в области предкритического растворения (то есть вблизи КТР), а ухудшение стабильности против окисления связано с эффектом переочистки, то есть чрезмерным удалением из масел полициклических ароматических углеводородов и смол, являющихся естественными ингибиторами окисления. Поэтому в тех случаях, когда к индексу вязкости предъявляются обычные требования, процесс очистки следует проводить с получением рафината с наиболее высокой стабильностью против окисления. Установлено, что расход фенола в этом случае составляет 150...200 % для дистиллятного и 300...400 % для остаточного сырья. В тех же случаях, когда к индексу вязкости предъявляются повышенные требования, рафинат следует переочищать, а стабильность против окисления повысить введением антиокислительных присадок.

Температурный режим экстракции подбирается в зависимости от КТР сырья и требуемого качества рафината.

Чем выше температура кипения сырья, тем выше величина его КТР и тем при более высокой температуре можно его очищать. Повышенное содержание асфальто-смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов понижает КТР и требует более низкой температуры экстракции. Практически температура очистки поддерживается на 10...25 °С ниже КТР сырья в зависимости от требуемого качества рафината и составляет 55...70 °С для дистиллятного сырья, 75...95 °С для деасфальтизаторов при очистке фенолом, 60...90 и 95...115 °С соответственно при использовании фурфурола.

Повышение температуры очистки приводит к улучшению качества рафината и снижению его выхода вследствие увеличения растворяющей способности растворителя и соответственно более полного извлечения низкоиндексных компонентов сырья (рис. 4.9а). Однако избирательность разделения при этом ухудшается, особенно в области предкритических температур. Поэтому на практике целесообразно избегать применения температур, близких к КТР, а регулирование качества осуществлять путем увеличения кратности растворителя, подбором оптимального температурного градиента экстракции, методом возбуждения рисайкла и другими приемами.

Как и в процессе деасфальтизации, для улучшения четкости разделения процесс селективной очистки масел целесообразно вести при высоком темпера-

турном градиенте. На установках фурфурольной очистки масел градиент экстракции поддерживают на уровне 30...40 °С, а на фенольной – всего 10...20 °С.

Различие в температурных условиях экстракции предопределяется плотностью применяемости растворителя. При фенольной очистке из-за низкой разности плотностей растворителя и исходного сырья градиент экстракции снижают до минимума, так как при смешении вторичных потоков с близкими удельными массами сепарация фаз происходит гораздо медленнее и даже при сравнительно невысоких скоростях в экстракционных колоннах приходится принимать конкретные меры к снижению степени внутренней циркуляции промежуточных масляных фракций. Повышение градиента экстракции приводит к заметному повышению относительных скоростей контактирующихся фаз, в результате на отдельных участках по высоте экстракционной колонны не достигается фазового равновесия. Кроме того, эмульгируемость системы фенол – углеводороды еще более ухудшает фазовое равновесие в потоках. Более высокая плотность фурфурола позволяет вести процесс очистки с высоким градиентом экстракции.

Если температура верха экстракционной колонны ограничивается критической температурой растворения, то температура низа – вязкостными свойствами экстрактивного раствора.

Влияние рециркуляции. Одним из эффективных способов повышения четкости разделения масляных компонентов является возбуждение или ввод рециркулята в экстракционную колонну. В результате нарушения при этом межфазного равновесия усиливаются массообменные переходы из одной фазы в другую: из экстрактивного раствора выделяются высокоиндексные компоненты как наименее растворимые в данном растворителе, увеличивая выход рафината; из рафинатного раствора переходят в экстрактивный компоненты с более низким индексом вязкости, что приводит к повышению качества рафината. Расход рециркулята увеличивается и при повышении температурного градиента экстракции. Однако слишком большой градиент может привести к снижению эффективности процесса. При очистке фенолом возбуждение рециркулята достигается добавлением фенольной воды в отстойную зону колонны или прямо в экстрактивную фазу в количестве до 7 %, в результате понижается растворяющая способность, но повышается избирательность растворителя.

На установках очистки масел фурфуролом возбуждение рециркулята осуществляется путем рециркуляции экстракта в нижнюю часть экстракционной колонны. Количество рециркулируемого экстракта зависит от природы сырья и составляет от 30 до 70 % масс. на исходном сырье. Использование антирастворителей типа воды в данном случае оказалось неэффективным из-за низкой растворяющей способности фурфурола.

В тех случаях, когда растворяющая способность растворителя достаточно высока, для создания рециркулята можно использовать дополнительный растворитель, не смешивающийся с основным полярным растворителем, обладающий хорошей растворяющей способностью по отношению к высокоиндексным компонентам масляного сырья. Например, в комбинированном процессе деасфальтизации и селективной очистки гудронов, получившем название ду-

осол-процесса, используются смешанные растворители пропан и фенол (с добавкой крезоло). Пропан в этом процессе выполняет роль растворителя рафината и осадителя асфальтосмолистых веществ, а смесь фенола с крезолом – растворителя низкоиндексных компонентов.

1.4.2. Принципиальные технологические схемы селективной очистки масел

Установка (рисунок 1.8) состоит из следующих основных секций: абсорбции сырьем фенола из паров азеотропной смеси фенола и воды; экстракции; регенерации фенола из рафинатного и экстрактного растворов и "водного контура".

Дистиллятное или остаточное сырье (деасфальтизат), нагретое в теплообменнике и паровом подогревателе, подается на верхнюю тарелку абсорбера К-7 (где 16 тарелок). Под нижнюю тарелку К-7 выводятся пары азеотропной смеси. Пары воды по выходу из К-7 направляются в систему "водного контура" для производства водяного пара (на схеме не показан).

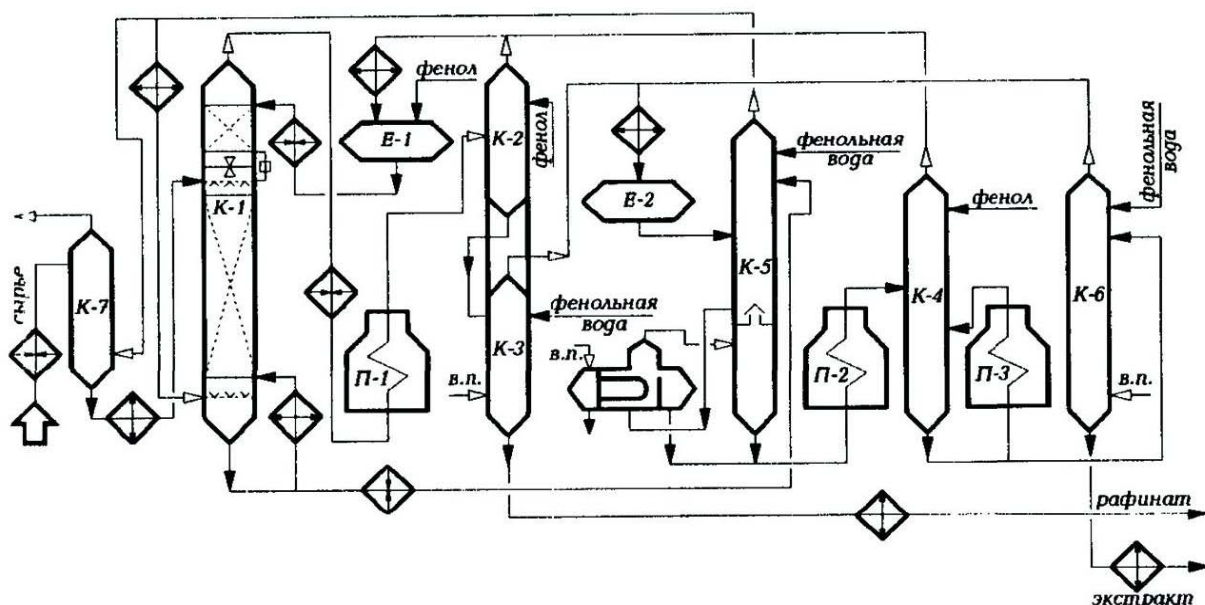


Рисунок 1.8 – Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масел фенолом

Сырье с растворенным фенолом через холодильник подается в среднюю часть экстракционной колонны насадочного или тарельчатого типа К-1. В верхнюю часть К-1 из емкости Е-1 через подогреватель подается фенол. Для увеличения отбора рафината в нижнюю часть К-1 вводится фенольная вода, соответствующая составу азеотропной смеси. Температурный режим (градиент) в К-1 регулируется температурами подаваемых фенола и сырья, а также циркулирующей части экстрактного раствора через холодильник. Для равномерного распределения потоков по сечению колонны все жидкости в нее вводятся через горизонтальные трубчатые распределители. В колонне К-1 образуются два слоя: рафинатный и экстрактный. Уровень раздела фаз поддерживается в К-1 при

помощи межфазового регулятора, установленного немного выше ввода сырья в колонну.

Регенерация рафинатного раствора осуществляется в две ступени: сначала в испарительной колонне К-2, куда раствор поступает после нагрева в теплообменнике и печи П-1, затем в отпарной колонне К-3. Уходящие с верха К-2 пары фенола конденсируются и охлаждаются в теплообменнике и холодильнике и поступают в емкость сухого фенола Е-1. Пары фенола и воды с верха К-3 после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды Е-2. Рафинат через теплообменник и холодильник откачивается с установки.

Регенерация экстрактного раствора осуществляется в три ступени. Откачиваемый с низа К-1 экстрактный раствор после нагрева в теплообменнике поступает в сушильную колонну К-5. Колонна разделена полуглухой тарелкой на две части: верхнюю, снабженную 12 тарелками, и нижнюю – кубовую. В К-5 одновременно обезвоживается и фенольная вода, подаваемая из Е-2. Часть паров азеотропной смеси (около 91 % воды и 9 % фенола) подается в абсорбер К-7, а остальное количество после конденсации в аппаратах воздушного охлаждения подается в низ экстракционной колонны К-1.

Экстрактный раствор, собирающийся на полуглухой тарелке К-5, перетекает в кипятильник (обогреваемый парами фенола из К-4), где происходит дополнительное отпаривание азеотропной смеси фенола и воды. Пары азеотропной смеси из кипятильника возвращаются под полуглухую тарелку.

Обезвоженный экстрактный раствор, откачиваемый с низа сушильной колонны К-5, после нагрева в печи П-2 поступает в испарительную колонку К-4. Для поддержания заданной температуры низа К-4 предусмотрена подача горячей струи через печь П-3. Пары фенола, уходящие с верха К-4, конденсируются и охлаждаются в теплообменниках и холодильниках и поступают в емкость сухого фенола Е-1.

С низа К-4 экстракт с небольшим содержанием фенола перетекает в отпарную колонну К-6. Отходящие с верха К-6 пары фенола и воды после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды Е-2.

Экстракт с низа К-6 откачивается через теплообменники и холодильники в товарный парк.

Для снижения температуры паров растворителя до температуры их конденсации при заданном давлении в колоннах и уменьшения содержания масла в феноле в колонны регенерации растворителя предусмотрена подача орошения: сухой фенол – в К-2 и К-4, фенольная вода – в К-3, К-5 и К-6.

Примерный технологический режим в колоннах регенерации и абсорбции приведен ниже.

Колонны	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
К-2	0,20...0,23	190	270...280
К-3	0,12...0,13	190	260...270
К-5	0,12...0,14	112	200...230
К-4	0,25...0,27	230	280...290
К-6	0,12...1,13	230	260...275
К-7	0,13	112	113...115

Материальный баланс установки селективной очистки фенолом масляного дистиллята и деасфальтизата западно-сибирских нефтей следующий:

<i>Поступило, % мас.</i>	<i>Вязкий дистиллят</i>	<i>Деасфальтизат</i>
<i>Сырье</i>	100	100
<i>Фенол</i>	200	260
<i>Всего</i>	300	360
<i>Получено, % мас.</i>		
<i>Рафинатный раствор</i>	64	71
<i>в т. ч. рафинат</i>	56	60
<i>фенол</i>	8	11
<i>Экстрактный раствор</i>	236	289
<i>в т. ч. экстракт</i>	44	40
<i>фенол</i>	192	249
<i>Всего</i>	300	360

1.4.3. Отличительные особенности установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном

На Ново-Уфимском НПЗ реконструирована установка селективной очистки масел с заменой токсичного растворителя фенола на малотоксичный растворитель N-метилпирролидон (НМП). Это первая установка НМП-очистки масел в нефтепереработке России. Реконструкция проведена без больших капитальных затрат, поскольку схемы экстракции и регенерации растворителей из рафинатных и экстрактных растворов практически остались прежними. Основные технические решения, принятые при переводе установки с фенола на НМП, следующие:

1 Смонтирована вакуумсоздающая система, состоящая из конденсатора смешения (барометрического конденсатора), емкости, насоса и холодильника воздушного охлаждения. Под вакуум с остаточным давлением 150 мм рт.ст. переведены отпарные колонны рафината (К-3) и экстракта (К-6) по схеме, показанной на рисунке 1.9.

2 Для обеспечения подбора жидкости на приеме центробежных насосов отпарные колонны К-3 и К-6 подняты на 3,5 м от прежней отметки.

3 Печь П-2 увеличена по тепловой мощности и переведена на двухпоточную схему.

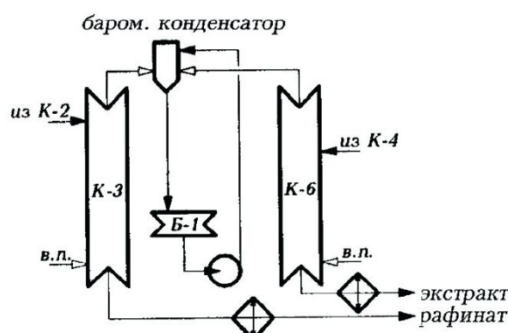


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема работы отпарных колонн установки N-метилпирролидоновой очистки масел

В результате перевода установки на НМП достигнуты следующие результаты:

- 1) исключен выброс фенола в окружающую среду на десятки тонн в год. Поскольку НМП обладает значительно меньшей токсичностью, существенно повысилась экологическая безопасность на установке;
- 2) облегчились эксплуатация установки и ремонтные работы, поскольку из-за низкой температуры застывания НМП ($-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ вместо $+41\text{ }^{\circ}\text{C}$ у фенола) отпала необходимость в пароспутниках на трубопроводах;
- 3) повысился из-за лучшей избирательности НМН отбор рафината на 5...10 % при увеличении производительности установки на 10-15 %;
- 4) удельные энергозатраты снижены на 5-10 %.

Масла, вырабатываемые с применением N-метилпирролидоновой очистки, по качеству не уступают маслам фенольной очистки.

1.5. Технология процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией

Назначение процессов депарафинизации – удаление из рафинатов высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания.

Различают процессы:

обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от -10 до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$;

глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже.

Целевым продуктом депарафинизации являются депарафинизаты – депарафинированные дистиллятные и остаточные масла, свойства которых представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Свойства продуктов депарафинизации

Показатель	Сырье – рафинаты из фракций западно-сибирских нефтей			
	маловязкий	средней вязкости	вязкий	остаточный
Тип процесса	глубокая	обычная	обычная	обычная
Депарафинированное масло				
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$:				
при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	7...13	–	–	–
при 100°C	–	4...5,5	6,5...8	19...23
Индекс вязкости	–	90...95	90...95	88...92
Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	$-30...-45$	$-10...-15$	$-10...-15$	$-10...-15$
Гач (петролатум)				
Содержание масла, %	15...25	15...25	15...25	10...25

В качестве побочных продуктов получают: *гачи* из дистиллятного и *петролатумы* из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов, широко применяемых в различных областях промышленности (в бумажной, текстильной, полиграфической, кожевенной, спичечной, лакокрасочной, пищевой промышленности; в медицине

для изготовления свечей, вазелинов, восковых композиций, консистентных смазок; в химической промышленности для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств, α -олефинов и др.).

Процесс представляет собой одну из разновидностей процесса экстракции – экстрактивную кристаллизацию – и основан на разной растворимости углеводородных компонентов масел в некоторых растворителях при низких температурах.

Для процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей и петролатумов экстрактивной кристаллизацией предложены и испытаны сотни полярных и неполярных растворителей и их смеси. Однако только некоторые из них нашли применение в промышленных условиях. Наибольшее распространение в современных производствах масел получили кетон-ароматические углеводороды: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом. За рубежом все более широкое распространение получает смесь МЭК с метилизобутилкетонам.

В качестве хладагентов на установках депарафинизации применяются пропан или аммиак, использование которых позволяет получать масла с температурой застывания до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. На установках глубокой депарафинизации при производстве масел с температурой застывания $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже в дополнение к охлаждению аммиаком или пропаном применяется охлаждение этаном или этиленом.

1.5.1. Основные закономерности застывания и кристаллизации углеводородных компонентов сырья депарафинизации

После деасфальтизации и селективной очистки в дистиллятных и остаточных рафинатах остаются все типы высокомолекулярных углеводородов, за исключением асфальтенов, смол и полициклических ароматических углеводородов с короткой алкильной цепью, являющихся, с одной стороны, коксогенными и, с другой – низкоиндексными компонентами масляного сырья.

Углеводородные компоненты, входящие в состав сырья депарафинизации, по характеру их застывания можно подразделить на следующие две основные группы:

- низкозастывающие компоненты, не способные кристаллизироваться и теряющие свою подвижность при охлаждении вследствие вязкостного застывания (застекловывания), называемые в целом вязкостно-застывающими компонентами;
- кристаллизующиеся компоненты, затвердевающие при охлаждении в кристаллическую массу, называемые структурно-застывающими компонентами.

Вязкостное застывание масел вызывается компонентами, вязкость которых при охлаждении повышается до значительной величины ($2 \cdot 10^5 \dots 6 \cdot 10^5\text{ мм}^2/\text{с}$) вследствие либо высокого уровня их вязкости вообще, либо крутой вязкостно-температурной кривой, то есть низкого индекса вязкости. Для низкоиндексных масел вязкость, соответствующая вязкостному застыванию, будет наступать при более высоких температурах, чем для высокоиндексных масел.

Установлено, что наихудшими индексами вязкости обладают подлежащие удалению из масел высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями. Наилучшей вязкостно-температурной зависимостью обладают углеводороды, имеющие длинную алифатическую цепь, в частности алкилароматические и алкилнафтенновые углеводороды.

Структурное застывание нефтепродуктов, в частности масел, вызывается образованием в них при охлаждении твердой фазы, частицы которой при достижении определенной концентрации связываются между собой и образуют кристаллическую структуру, иммобилизующую всю массу продукта. К таким кристаллизующимся компонентам сырья депарафинизации относятся твердые компоненты, обычно именуемые "твердыми парафинами" или "церезинами". Следует, однако, иметь в виду, что под термином "парафины" в данном случае подразумеваются не только углеводороды ряда алканов, но и твердые кристаллические нафтенные и ароматические углеводороды. Общим для них является их способность выделяться в тех или иных кристаллических формах из раствора в нефтепродуктах при охлаждении. Следовательно, разные формы (вязкостное и структурное) застывания масел обуславливаются различными причинами и разными их компонентами.

Вследствие различной природы потери подвижности требуются различные методы (способы) обработки для понижения температуры застывания нефтепродуктов. Так, температура застывания продуктов, имеющих вязкостную форму застывания, может быть понижена путем удаления перечисленных выше низкоиндексных компонентов.

При структурном застывании нефтепродуктов температуру их застывания можно понижать удалением именно кристаллизующихся компонентов или ограничением их способности вызывать застывание вводом присадок – депрессаторов. Следует отметить, что депрессаторы могут понижать температуру застывания не всех нефтепродуктов, а только тех из них, которые имеют структурное застывание, вызываемое выкристаллизовыванием парафинов. Температуру же вязкостного застывания нефтепродуктов депрессаторы изменить не могут. Поэтому нефтяные масла, которые подвергались достаточно глубокой депарафинизации, оказываются неприемлимыми к депрессаторам. На недепарафинированные нефтепродукты, не содержащие низкоиндексных компонентов, депрессаторы действуют весьма эффективно, и температура их застывания может быть понижена на 40 °С и более.

По современным представлениям наиболее вероятен следующий механизм действия депрессаторов.

Процесс кристаллизации начинается с выделения из пересыщенного раствора мельчайших частиц кристаллизующегося компонента – зародышей кристаллов. Они способны расти, причем рост кристаллов происходит преимущественно на острых углах первоначальных зародышей. При достижении достаточной концентрации кристаллов происходит их сращивание с образованием кристаллической сетки, ячейки которой иммобилизуют оставшуюся незастывшей жидкость.

Депрессаторы, являясь поверхностно-активными веществами по отношению к парафинам, оказывают тормозящее действие на образование новых кристаллических зародышей. В результате образуются компактные кристаллические структуры, не соединенные друг с другом в единую кристаллическую сетку и не способные иммобилизовать всю массу раствора, что сказывается в виде понижения температуры застывания нефтепродукта (но не температуры помутнения).

Некристаллизуемые компоненты масел. Общей и характерной особенностью некристаллизуемых компонентов сырья для депарафинизации является их способность сохранять жидкое состояние до низких температур, отвечающих эксплуатационным требованиям к маслам, и терять свою подвижность вследствие вязкостного застывания. При процессах депарафинизации некристаллизуемые компоненты сырья остаются в депарафинизате и образуют его основную составную часть.

Температура вязкостного застывания некристаллизуемых компонентов масел является пределом, до которого можно снизить температуру их застывания путем депарафинизации. Она обуславливает, следовательно, и предельную глубину депарафинизации масел.

Основой низкозастывающих компонентов нефтяных масел являются алкилнафтеновые и алкилнафтенoarоматические углеводороды.

Кристаллизуемые компоненты масел. Основной их характерной особенностью является способность их переходить в твердое состояние с образованием кристаллической фазы.

Индивидуальные представители этих компонентов в чистом виде переходят из жидкого состояния в твердое и обратно при строго определенной температуре, являющейся физической константой данного углеводорода и именуемой температурой плавления или температурой кристаллизации.

На основании многочисленных исследований химической природы кристаллизуемых углеводородов, входящих в состав как дистиллятных, так и остаточных фракций нефти, можно выделить следующие закономерности:

1 Углеводороды симметричной малоразветвленной структуры более склонны к кристаллизации, чем углеводороды других структур. Внесение асимметрии и разветвленности в молекулу углеводорода снижает его способность кристаллизоваться.

2 Среди углеводородов нефти с одинаковой молярной массой наиболее высокими температурами плавления обладают алканы нормального строения.

3 Алканы нормального строения, содержащиеся в нефтепродуктах, относятся без исключения к кристаллизующимся компонентам.

4 С повышением температуры кипения и молярной массы масляных фракций относительное содержание n-алканов, находящихся в данной фракции твердых углеводородов, уменьшается при возрастании содержания углеводородов изостроения и циклических структур, при этом возрастает одновременно и цикличность, то есть среднее число колец, приходящееся на одну молекулу алкилнафтенoarоматических углеводородов.

Вышеизложенное поясняет, почему в технических парафинах, вырабатываемых из более высококипящих фракций нефти, содержится большее количество твердых изоалканов и алкилнафтен, чем в парафинах из более легких масляных фракций нефти.

Кристаллическая структура твердых углеводородов имеет весьма важное значение в процессах депарафинизации и обезмасливания, поскольку форма и размеры кристаллов преимущественно определяют скорость и полноту разделения фаз и, следовательно, производительность фильтровальных аппаратов.

Исследования с применением электронных микроскопов показали, что индивидуальные парафины при кристаллизации могут образовать две модификации (аллотропические формы) кристаллических структур: крупнокристаллическую волокнистую и пластинчатую (чешуйчатую).

Установлено, что углеводороды всех гомологических рядов при кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе и из нефтяных фракций, образуют кристаллы орторомбической формы, состоящие из параллельных ромбических плоскостей. Кристаллы твердых углеводородов, образованных из разных гомологических рядов, различаются по размерам и числу ромбических плоскостей. Наиболее крупные и волокнистые кристаллы имеют парафиновые углеводороды. Нафтен, нафтенароматические углеводороды характеризуются меньшим размером и меньшим числом ромбических плоскостей.

Поскольку масляное сырье представляет собой многокомпонентную смесь кристаллизующихся углеводородов, растворенных в низкозастывающих компонентах, при депарафинизации в основном будет иметь место совместная, то есть многокомпонентная кристаллизация с образованием различных более сложных смешанных форм кристаллических структур. При совместной кристаллизации из углеводородных сред в первую очередь выделяются кристаллы наиболее высокоплавких углеводородов, на кристаллической решетке которых последовательно кристаллизуются углеводороды с более низкими температурами плавления. При этом форма кристаллов остается ромбической, а их размер зависит от молекулярной массы и химической природы кристаллизующихся углеводородов. Так, с повышением молекулярной массы и температуры кипения *n*-алканов кристаллическая структура их становится все более мелкой. Обуславливается это тем, что с повышением молекулярной массы уменьшается подвижность молекул парафина. Это затрудняет их диффузию к ранее возникшим центрам кристаллизации и вызывает образование новых дополнительных кристаллических зародышей малых размеров.

В этой связи исключительно важно обеспечить более четкое фракционирование масляных дистиллятов на стадии вакуумной перегонки, поскольку попадание высококипящих фракций в дистиллят даже в небольших количествах резко ухудшает, то есть измельчает кристаллическую структуру сырья, что приводит затем к значительному снижению производительности и ухудшению качественных показателей работы депарафинизационных установок.

1.5.2. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов депарафинизации

Природа, состав и кратность растворителя к сырью. Растворители в процессе депарафинизации выполняют следующие функции:

- 1) снижение вязкости обрабатываемого сырья для облегчения последующего отделения выкристаллизовавшегося парафина от депарафинируемого масла. Чтобы выполнить эту функцию, сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость в широком интервале температур вплоть до температур кристаллизации;
- 2) функции избирательного растворителя. Они должны при температурах депарафинизации хорошо и полностью растворять низкозастывающие масляные углеводороды и не растворять при этом кристаллизующиеся компоненты сырья.

В неполярных растворителях, ранее применявшихся для депарафинизации (сжиженном пропане, бутане и гептане), твердые углеводороды при температурах плавления растворяются неограниченно, причем их растворимость изменяется экстремально с ростом молекулярной массы растворителя (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Зависимость растворимости парафина с температурой плавления 54 °С в сжиженных и жидких парафиновых углеводородах от их молярной массы

Высокая растворимость твердых парафинов в неполярных растворителях требует для их выделения глубокого охлаждения. Этим объясняется высокий температурный градиент депарафинизации (ТГД) при депарафинизации в растворах сжиженного пропана и легкого бензина (15...25 °С), что делает процесс неэкономичным из-за больших затрат на охлаждение раствора. Неполярные растворители имеют еще ряд следующих недостатков: малая избирательность, приводящая к высокому содержанию масла в твердой фазе, необходимость малых скоростей охлаждения раствора и, как следствие, снижение производительности установок; в случае применения сжиженных углеводородов – необходимость повышенного давления в аппаратах депарафинизации.

В полярных растворителях твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. Однако многие из полярных растворителей при низких температурах плохо растворяют вязкозастывающие компоненты масляных фракций, что приводит к их выделению из раствора вместе с твердыми компонентами сырья. В связи с этим большая часть растворителей, применяемых при депарафинизации и обезмасливании, представляет собой смеси полярных и неполярных растворителей, в которых первый является осадителем твердых парафинов, а второй – растворителем вязкостно-застывающих компонентов масляного сырья. Наибольшее распространение в производствах масел получили смеси низкомолекулярных кетонов (ацетон, метилэтилкетон) с бензо-

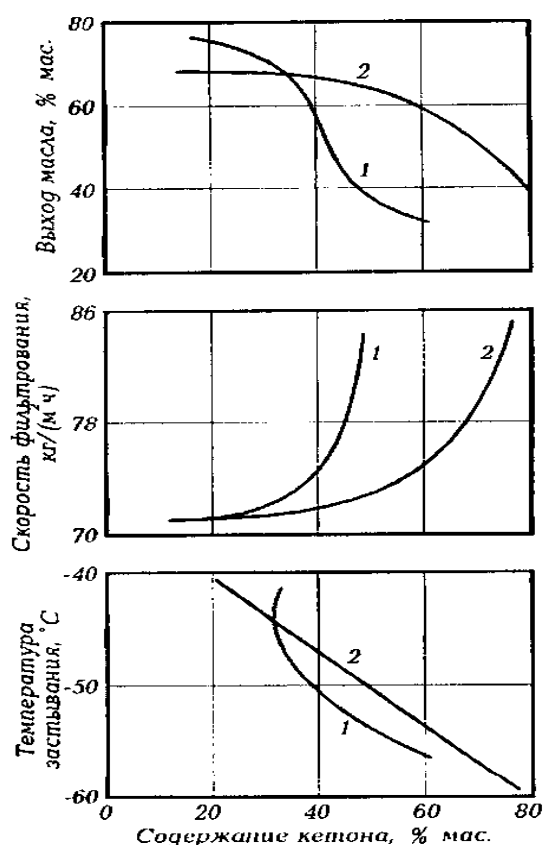


Рисунок 1.11 – Влияние содержания кетона в растворителе на показатели депарафинизации маловязкого рафината: 1 – ацетон; 2 – МЭК

лом и толуолом, а в последнее время – только с толуолом – менее токсичным по сравнению с бензолом.

Метилэтилкетон (МЭК), по сравнению с ацетоном, обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и потому требует меньших количеств добавки толуола. При прочих равных условиях выход депарафинизата с применением МЭК в качестве осадителя больше, чем с ацетоном, а ТГД и содержание масла в твердой фазе меньше (рисунок 1.11).

Это обуславливается тем, что с ростом молярной массы кетонов повышается роль дисперсионных сил, а, следовательно, и растворяющая их способность. При увеличении содержания ароматического растворителя в смеси с кетонами увеличиваются продолжительность фильтрования (то есть работы фильтров без забивки), ТГД и выход депарафинизата, но повышается температура его застывания (таблица 1.6).

На практике содержание ацетона или МЭК в смеси с толуолом составляет соответственно 25...40 и 40...60 %.

На зарубежных НПЗ в последние годы широко применяют в качестве растворителей в процессах депарафинизации кетоны большей молекулярной массы, такие как метилизобутилкетон, метилпропилкетон, метилизопропилкетон и др.

Таблица 1.6 – Влияние состава растворителя на показатели депарафинизации дистилятного рафината 350...420 °С

Растворитель	Продолжительность фильтрования, с	Выход депарафинированного масла, % масс.	Температура застывания депарафинированного масла, °С	ТЭД, °С
Ацетон : толуол				
15 : 85	442	76	–2	16
25 : 75	310	74	–5	13
35 : 65	160	73	–8	10
45 : 55	152	68	–11	7
МЭК : толуол				
40 : 60	170	75	–7	13
50 : 50	160	72	–13	7
60 : 40	130	72	–14	6
80 : 20	100	68	–15	5

Эти кетоны, по сравнению с ацетоном и МЭК, обладают повышенной растворяющей способностью при лучшей избирательности и применяются без добавления бензола или толуола. Важным их достоинством является низкий (практически нулевой) ТГД, большая относительная скорость фильтрования и большой выход депарафинизата (таблица 1.7). К недостаткам этих кетонов следует отнести их дефицитность в нашей стране и дороговизну. Более высокомолекулярные кетоны (с числом углеродных атомов более 6) характеризуются высокой вязкостью при низких температурах и более высокой температурой кипения и поэтому не используются в процессах депарафинизации и обезмасливания.

Таблица 1.7 – Результаты депарафинизации туймазинских рафинатов в растворе кетонов

Растворитель	Содержание кетона в растворе, % об.	Температура, °С		ТЭД, °С	Относительное увеличение, %	
		конечного охлаждения	застывания масла		скорости фильтрования	выхода депарафинированного масла
Дистиллятный рафинат (350...500 °С)*						
Метилизобутилкетон	100	–25	–25	0	120	109
Ацетон	30	–25	– 18	7	100	100
Метилизобутилкетон	100	–35	–35	0	110	105
Метилэтилкетон**	40	–35	–30	5	100	100
Ацетон	30	–35	–28	7	90	98
Остаточный рафинат (>500 °С)***						
Метилизобутилкетон	100	–25	–25	0	140	102
Метилэтилкетон**	40	–25	–20	5	100	100
Ацетон	30	–25	–18	7	96	95

* Кратность растворителя (масс.): на разбавление сырья – 3 : 1, на промывку – 1 : 1.

** Скорость фильтрования и выход депарафинированного масла в опытах с метилэтилкетонами приняты за 100 %.

*** Кратность растворителя (масс.): на разбавление сырья – 4 : 1, на промывку – 1 : 1.

Разбавление сырья депарафинизации маловязким растворителем не только вызывает снижение вязкости кристаллизующегося раствора, но и положительно влияет на микроструктуру выделяющегося парафина. Кристаллические образования, возникающие из маловязкого раствора, имеют более крупные и четкие формы.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость раствора снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и, следовательно, образованию мелких трудно-фильтруемых кристаллов. С другой стороны, чрезмерное разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе. В результате этого средняя длина диффузионного пути кристаллизующихся молекул увеличивается настолько, что даже при медленном охлаждении они не успевают достигнуть поверхности первичных зародышей, что вызывает возникновение большого количества мелкодисперсных кристаллов парафинов. Оптимальная величина кратности растворителя зависит от фракционного и химического состава сырья, его вязкости, химической природы растворителя и требований к качеству депарафинизатов.

При этом следует учесть то обстоятельство, что с увеличением кратности растворителя повышаются эксплуатационные затраты. Очевидно, что с повышением вязкости сырья и глубины депарафинизации требуемая кратность растворителя будет возрастать.

Качество сырья. По влиянию качества сырья на эффективность процессов депарафинизации установлены следующие закономерности:

1 Чем выше температура кипения и вязкость сырья, тем меньше полнота выделения твердых парафинов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания депарафинизата. Поэтому процесс депарафинизации остаточных рафинатов характеризуется меньшими скоростями фильтрации и более низкой производительностью установок.

2 Чем выше вязкость сырья и содержание в нем кристаллизующихся компонентов, тем большая кратность растворителя требуется.

3 Чем уже фракционный состав сырья, тем выше скорость фильтрации, выход депарафинизата и меньше содержание масла в гаче.

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из важных параметров процессов депарафинизации и обезмасливания, который обуславливает микроструктуру кристаллов парафинов. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинизата. Кроме того, при этом повышается содержание масла в гаче или петролатуме. При снижении скорости охлаждения раствора образуются агрегаты кристаллов, разделенные жидкой фазой и свободно перемещающиеся в дисперсионной среде. Это позволяет проводить процесс депарафинизации с высокой скоростью фильтрования. Выбор оптимальной скорости охлаждения определяется фракционным составом сырья, природой и кратностью растворителя. Обычно чем выше температура выкипания масляной фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора. При прочих равных условиях последняя для дистиллятного сырья выше, чем для остаточного.

Практикой эксплуатации установок депарафинизации установлено, что скорость охлаждения наиболее важна на начальной стадии охлаждения, то есть в момент образования первичных центров кристаллизации. При температурах конечного охлаждения, когда основная масса парафинов выкристаллизовалась из раствора, скорость охлаждения может быть повышена.

На полноту и четкость отделения кристаллов парафинов от дисперсионной среды влияет также предварительная термическая обработка раствора до температуры, на 10...15 °С превышающей температуру полной растворимости мельчайших частиц парафинов в масле, которые могут стать первичными центрами кристаллизации с образованием мелких кристаллов твердых углеводородов.

Порционная подача растворителя является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы в процессах депарафинизации и обезмасливания. При порционной подаче растворителя создаются условия для раздельной кристаллизации высоко- и низкоплавких парафинов. При первом разбавлении сырья часть растворителя подает-

ся в количестве, достаточном для образования первичных, наиболее крупных, кристаллов из высокоплавких парафинов нормального строения. При дальнейшем охлаждении раствора с подачей следующей порции растворителя осуществляется кристаллизация на первичных кристаллах более низкоплавких компонентов, в состав которых могут входить низкомолекулярные *n*-алканы, изоалканы и циклические углеводороды. Такой способ подачи растворителя позволяет не только повысить скорость фильтрования и выход депарафинизата, но и проводить процесс с большей скоростью охлаждения.

Порционная подача растворителя особенно эффективна при депарафинизации и обезмасливании дистиллятного сырья широкого фракционного состава. При депарафинизации рафинатов узкого фракционного состава этот способ менее эффективен из-за большей однородности состава кристаллизующихся парафинов.

Температура конечного охлаждения (фильтрования) должна быть ниже заданной температуры застывания депарафинизата на величину, равную ТГД (5...10 °С) для кетонсодержащих растворителей.

1.5.3. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой депарафинизации в растворе кетон-толуол

Установки депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей и петролатумов являются наиболее сложными, многостадийными, трудоемкими и дорогостоящими в производстве нефтяных масел. Они состоят из следующих основных отделений: кристаллизации и фильтрования (рисунок 1.12), регенерации растворителя из раствора депарафинизата и растворов гача или петролатума (рисунок 1.13), а также холодильного отделения. На первой ступени установка депарафинизации с двухступенчатым фильтрованием получают депарафинизат, а на второй ступени дополнительно извлекают масло из гача или петролатума.

Отделение кристаллизации и фильтрования. Сырье – рафинат – насосом через пароподогреватель Т-10 и водяной холодильник Т-23 подается в регенеративные кристаллизаторы КР-1...КР-6, где охлаждается фильтратом, полученным в I ступени фильтрации. Сырье разбавляется влажным и охлажденным сухим растворителями на выходе из КР-1, КР-3 и КР-5, иногда и КР-7. Растворители подаются соответственно насосами из емкостей влажного Е-6а и сухого Е-6 растворителей, показанных на рисунке 1.13.

Из регенеративных кристаллизаторов раствор сырья далее поступает через аммиачные кристаллизаторы КР-7...КР-9, где за счет испарения хладагента охлаждается до температуры фильтрования, в приемник Е-1, откуда самотеком на барабанные вакуумные фильтры I ступени Ф-1. В приемник Е-1 поступает также охлажденный фильтрат II ступени, подаваемый из Е-2а насосом Н-19 через аммиачный кристаллизатор КР-10.

Кристаллизаторы представляют собой горизонтальные теплообменники типа "труба в трубе". Внутренняя труба снабжена вращающимся валом с металлическими скребками для удаления парафинового слоя со стенок трубы. Раствор депарафинизируемого сырья прокачивается по внутренним трубкам, а

хладагент (аммиак, пропан, этан или холодный фильтрат) – противотоком по межтрубному кольцевому пространству.

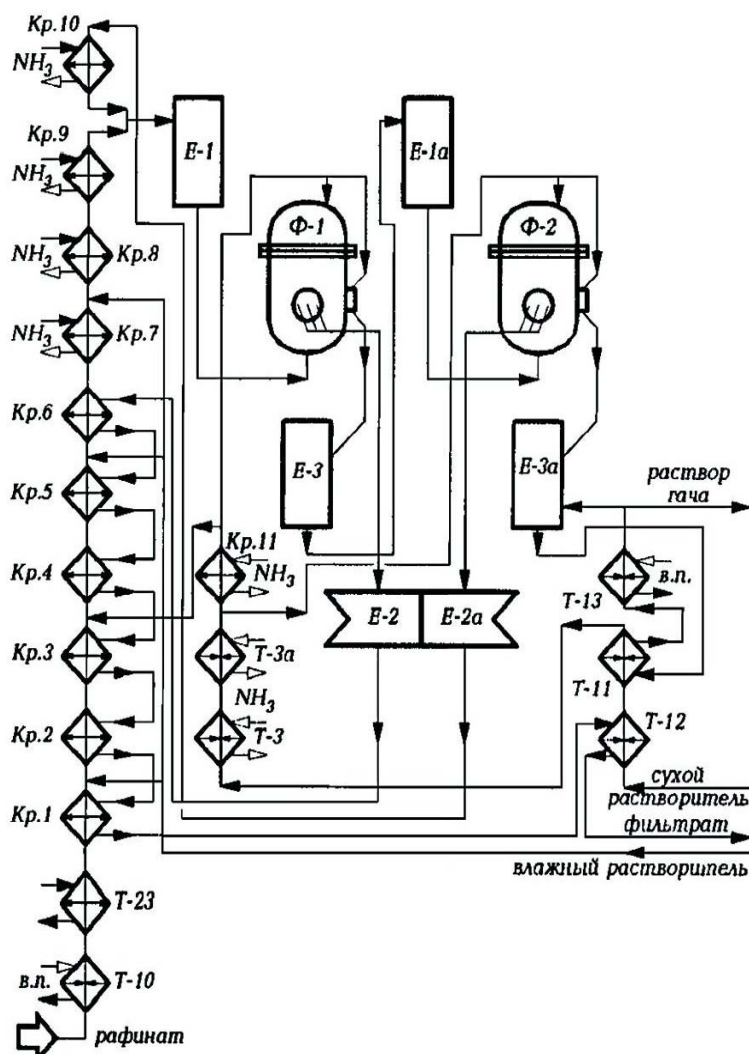


Рисунок 1.11 – Технологическая схема отделений кристаллизации и фильтрации установки двухступенчатой депарафинизации

Вакуумный фильтр представляет собой стальной барабан, вращающийся на подшипниках в герметично закрытом кожухе. На наружную поверхность барабана натянута фильтровальная ткань, основанием которой служит металлическая сетка. Охлажденный раствор сырья подается в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости в фильтре поддерживается таким, чтобы в нее было погружено ~60 % поверхности барабана. При вращении барабана фильтрующая его поверхность последовательно погружается в суспензию сырья. В погруженной части барабана за счет вакуума во внутренних его секциях, создаваемых вакуум-компрессором, отсасывается инертный газ, происходит фильтрование. Фильтрат проходит через ткань, а кристаллы отлагаются на наружной поверхности ткани, образуя осадок в виде лепешки толщиной до 12 мм. По выходу из зоны фильтрования лепешка попадает в зону промывки, где промывается от масла охлажденным растворителем. Затем лепешка попадает в зону просушки, где из нее отсасывается оставшийся растворитель, и далее в зону отдувки инертным газом. После отдувки лепешка срезается ножом, скользящим по кре-

пежной проволоке, направляется к шнеку и сбрасывается вместе с добавленным растворителем в приемник для гача или петролатума. По мере необходимости (когда ткань забивается кристаллами твердых углеводородов и льда) подачу сырья прекращают и проводят горячую промывку. Она может быть запрограммирована по времени и температуре промывки и на большинстве установок осуществляется автоматически в период рабочего цикла.

В процессе эксплуатации установки инертный газ непрерывно циркулирует в свободной от жидкости части корпуса барабана и емкостях, в которых имеется растворитель. В качестве инертного газа применяют генераторный газ, получаемый сжиганием очищенного газообразного топлива. Циркуляция инертного газа предотвращает образование взрывоопасной смеси воздуха и паров растворителя.

Фильтрат I ступени собирается в вакуум-приемнике Е-2, откуда насосом прокачивается через регенеративные кристаллизаторы КР-6...КР-1, теплообменник Т-12 и поступает в приемник Е-4 и далее в отделение регенерации растворителя.

Лепешка, снятая с фильтров I ступени, после разбавления растворителем собирается в сборнике Е-3. Отсюда она насосом подается в приемник Е-1а и далее самотеком в фильтры Ф-2. Фильтрат II ступени поступает в вакуум-приемник Е-2а.

Лепешка твердых углеводородов с фильтров Ф-2 после разбавления растворителем подается шнеком в приемник Е-3а. Отсюда раствор гача (петролатума) насосом подается в отделение регенерации растворителя.

Отделение регенерации растворителя. Регенерация растворителя из раствора депарафинизата (фильтрата) осуществляется в четыре ступени последовательно в трех отгонных колоннах К-1, К-2, К-3 и отпарной колонне К-4. Необходимое для отгона растворителя количество теплоты обеспечивается в теплообменниках Т-14 и Т-8 и паровыми подогревателями Т-8а, Т-6, Т-7и Т-19. Пары сухого растворителя с верха отгонных колонн конденсируются и охлаждаются в теплообменниках Т-14, Т-8 и холодильниках Т-22 и Т-15, после чего конденсат направляется в емкость сухого растворителя Е-6. Смесь паров растворителя и воды из отпарной колонны К-4 конденсируется в холодильнике Т-16 и поступает в отстойник – декантатор Е-7а. Целевой продукт – депарафинированное масло – откачивается насосом в товарный парк.

Во избежание "замасливания" сухого растворителя на верхние тарелки К-1, К-2 и К-3 подается в качестве орошения растворитель.

Регенерация растворителя из раствора гача (петролатума) производится в три ступени: сначала в двух отгонных К-1а и К-2а, затем в отпарной колонне К-3а. Тепло для испарения паров растворителя из раствора гача подводится пароподогревателями Т-4, Т-5а и Т-19а. С верха колонн К-1а и К-2а отходят пары не сухого, а влажного растворителя, поскольку содержащаяся в растворе сырья вода кристаллизуется в процессе охлаждения и при фильтровании остается в лепешке гача.

Пары влажного растворителя после конденсации и охлаждения в Т-18 направляются в емкость влажного растворителя Е-6а.

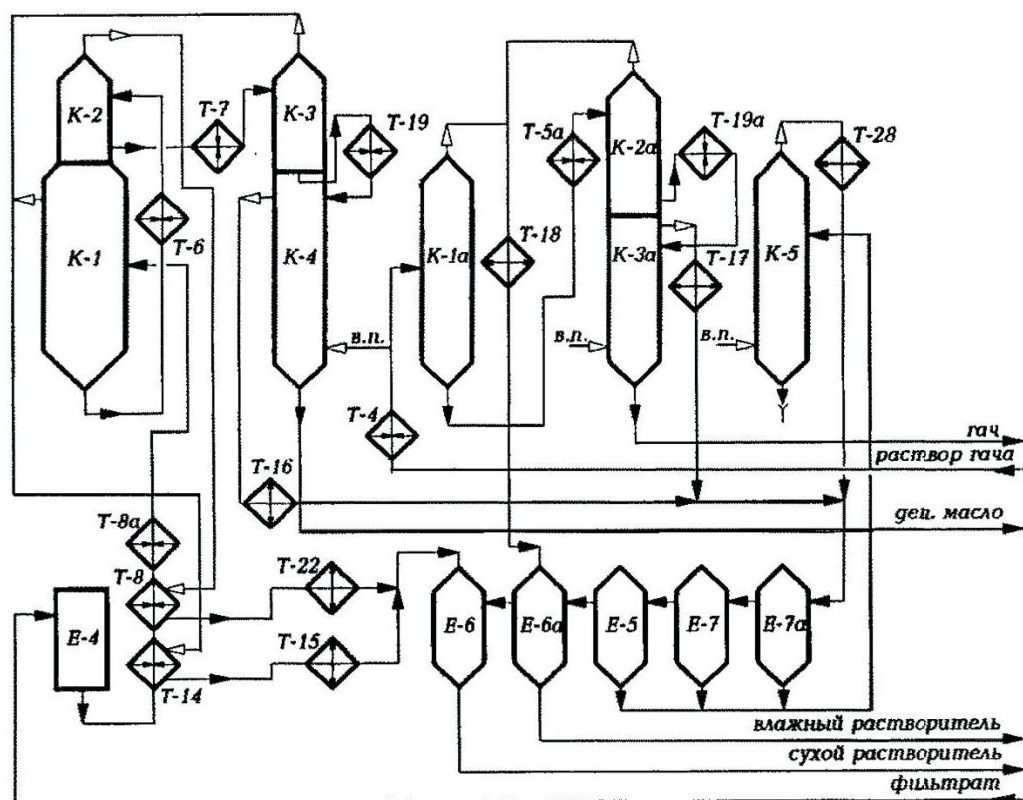


Рисунок 1.13 – Технологическая схема отделения регенерации растворителя установки двухступенчатой депарафинизации

Смесь паров растворителя и воды из К-3а конденсируется и охлаждается в холодильнике Т-17 и поступает в отстойник-декантатор обводненного растворителя Е-7а. Гач (петролатум) из колонны К-3а откачивается насосом в резервуарный парк. В деkantаторе Е-7а обводненный растворитель отстаивается и разделяется на два слоя. Верхний слой (вода в растворителе) перетекает в следующие деkantаторы Е-7 и Е-5 и поступает в емкость влажного растворителя Е-6а. Нижний слой (растворитель в воде) из деkantаторов подается насосом в верхнюю часть укрепляющей кетоновой колонны К-5. Пары растворителя и воды, выходящие с верха К-5, конденсируются в Т-28, конденсат поступает в Е-7а. С низа колонны К-5 отводится в канализацию дренажная вода.

На некоторых современных установках депарафинизации тепло, необходимое для регенерации растворителя, обеспечивается не водяным паром, а теплоносителем, подогреваемым в печах.

Ниже приведен температурный режим регенерации кетон-ароматического растворителя:

Колонны	Температура на входе, °С	Количество отгоняемого растворителя в % мас. от общего количества
К-1	90...105	35...45
К-2	145...165	35...50
К-3	155...165	до 10
К-4	150...160	до 5
К-1а	~110	40...50
К-2а	150...160	45...55
К-3а	155...165	до 5

Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки дистиллятных и остаточных фракций из западно-сибирских нефтей приведен в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки фракций из сернистых западно-сибирских нефтей

Показатель	Сырье			
	дистилляты			деасфальтизат
	маловязкий*	средней вязкости	вязкий	
Кратность разбавления сырья, растворитель: сырье (по массе): перед 1-й ст. перед 2-й ст.	(2,5...4,8):1 (0,6...2,0):1	(1,4...1,8):1 (0,4...0,5):1	(1,5...2,5):1 (0,5...0,8):1	(2,5...3,3):1 (0,5...0,9):1
Кратность промывки лепешки на фильтрах, растворитель : сырье (по массе): на 1 -й ст. на 2-й ст.	(0,5...1,0):1 (0,3...0,7):1	(0,5...1,0): 1 (0,2...0,5): 1	(0,5...1,2):1 (0,2...0,5):1	(0,8...1,4):1 (0,3...1,0):1
Температура фильтрования, °С на 1 -й ст. на 2-й ст.	–48...–57 –24...–38	–20...–25 –10...–20	–20...–25 –10...–20	–20...–25 –15...–20
Скорость фильтрования, м ³ /м(м ² ·ч): на 1 -й ст. на 2-й ст.	0,3...0,8 0,2...0,7	0,3...0,8 0,3...0,6	0,3...0,8 0,3...0,6	0,3...0,6 0,2...0,3
Скорость охлаждения суспензии перед 1 -й ст. °С/мин	2,5...6	3...7	3...7	2...5

* Низкотемпературная (глубокая) депарафинизация

Процессы обезмасливания гачей (петролатумов) осуществляются на подобных депарафинизации установках с использованием тех же растворителей, но с большей кратностью (5...9 : 1) к сырью и при повышенных температурах фильтрации (0...5 °С).

Материальный баланс двухступенчатой депарафинизации в растворе МЭК – толуол дистиллятных и остаточных рафинатов их сернистых западно-сибирских нефтей приведен ниже.

	Вязкий дистиллят	Деасфальтизат
1-я ступень		
Поступило, %		
Сырье	100	100
Растворитель на разбавление	80	155
Фильтрат 2-й ст. на разбавление	120	145
Растворитель на промывку	100	100
Всего	400	500
Получено, %		
Раствор депарафинированного масла	330	422
в том числе:		
масло (целевой продукт)	80	75
растворитель	250	347
Раствор гача (петролатума)	70	78
в том числе:		
гач (петролатум)	30	33
растворитель	40	45
Всего	400	500
2-я ступень		
Поступило, %		
Раствор гача (петролатума) 1-й ст.	70	78
Растворитель на разбавление	60	80
Растворитель на промывку	40	60
Всего	170	218
Получено, %		
Раствор гача (петролатума) 2-й ст.	50	73
в том числе:		
гач (петролатум)	20	25
растворитель	30	48
Фильтрат 2-й ст.	120	145
в том числе:		
масло ¹	10	8
растворитель	110	137
Всего	170	218

¹ Масло, содержащееся в фильтрате 2-й ступени, из процесса не выводится, циркулируя в составе фильтрата 2-й ступени, подаваемого на разбавление сырья перед 1-й ступенью.

Дальнейшим развитием многоступенчатых схем фильтрования в процессах депарафинизации является разработка и освоение в производстве масел совмещенных процессов депарафинизации – обезмасливания. На таких установках фильтрование проводится в три-пять ступеней, при этом одновременно осуществляется депарафинизация рафинатов и обезмасливание гачей или петролатумов.

Глубокая депарафинизация применяется при производстве низкозастывающих маловязких масел, таких как трансформаторное, конденсаторное, арктическое и др. Процесс проводят также в растворе кетон-толуол при температурах конечного охлаждения и фильтрования суспензий от –62 до –64 °С. Такая низкая температура охлаждения не может быть достигнута в аммиачных кристаллизаторах, поэтому на конечной стадии охлаждения в качестве хладагента используют сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются только маловязкие рафинаты, твердые углеводороды, которых состоят в основном из н-алканов, образующих крупные кристаллы, что позволяет при фильтровании с достаточной полнотой отделять твердую фазу от жидкой и получать масла с температурами застывания от –45 до –55 °С. Выход глубокодепарафинированного масла составляет 55...65 % масс. от сырья.

Технологическая схема процесса глубокой депарафинизации аналогична схеме обычной депарафинизации, за исключением того, что после регенератив-

ных и аммиачных (или пропановых) кристаллизаторов раствор рафината дополнительно охлаждается в этановых кристаллизаторах. Глубокую депарафинизацию обычно проводят с двухступенчатым фильтрованием, а иногда и в три ступени, последовательно повышая температуру.

1.5.4. Разновидности процессов депарафинизации экстрактивной кристаллизацией

В производствах нефтяных масел применяются также другие виды процессов депарафинизации, такие как пропановая депарафинизация, "Эделеану", "Дилчил" и другие, отличающиеся используемыми растворителями и в связи с этим, некоторыми технологическими особенностями.

Процесс депарафинизации пропаном. В этом процессе пропан используется одновременно как растворитель, хладагент и инертный газ, что несколько упрощает аппаратное оформление и снижает энергетические затраты в отделениях как кристаллизации и фильтрования, так и регенерации растворителя, тем самым повышает экономичность процесса.

Вследствие малой вязкости раствора сырья в сжиженном пропане скорость охлаждения при пропановой депарафинизации значительно выше, чем при использовании кетоновых растворителей. В процессе охлаждения, особенно остаточного сырья, совместная кристаллизация твердых углеводородов и оставшихся в рафинате смолистых веществ приводит к образованию крупных (дендритных) кристаллов, что обеспечивает повышенную скорость их фильтрования. Вследствие высокой растворяющей способности пропана кратность его к сырью небольшая и составляет от 0,8 : 1 до 2 : 1 (об.).

При пропановой депарафинизации дистиллятных рафинатов из-за образования мелкокристаллических парафинов скорость фильтрования, по сравнению с депарафинизацией полярными растворителями, ниже. Повысить эффективность этого процесса в данном случае можно добавлением некоторых присадок, способствующих образованию более крупных кристаллов. Благодаря низкой избирательности пропана процесс депарафинизации проходит с высоким ТГД (15...25 °С) и потому требует глубокого охлаждения, что является его основным недостатком.

Процесс депарафинизации "Эделеану". Растворителем служит смесь дихлорэтана (40...70 %) – осадителя твердых углеводородов и метилхлорида (60...30 %) – растворителя некристаллизующихся компонентов сырья. Процесс проводится на тех же установках, что и кетоновая депарафинизация. Основные достоинства растворителя процесса "Эделеану":

- 1) низкий температурный градиент (0...1 °С) депарафинизации, что дает существенную экономию холода;
- 2) высокая скорость фильтрования (до 200 кг/(м²·ч));
- 3) растворители не горят и не образуют взрывоопасных смесей, в результате отпадает необходимость в системе инертного газа. Недостатком растворителей является их низкая термическая стабильность – они разлагаются при 130...140 °С с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения.

Процесс депарафинизации "Дилчил" применяется для депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов с использованием смеси МЭК с метилизобутилкетонем или толуолом. Процесс отличается от традиционных использованием весьма эффективных кристаллизаторов "Дилчил" оригинальной конструкции. В кристаллизаторах этого процесса используется прямое впрыскивание предварительно охлажденного в аммиачном холодильнике растворителя и поток нагретого в паровом подогревателе депарафинируемого сырья. В результате такой скоростной кристаллизации образуются разрозненные компактные слоистые кристаллы сферической формы. Внутренний слой этих кристаллов состоит из первичных зародышей из высокоплавких парафинов, а внешний слой образован из кристаллов низкоплавких углеводородов. Суспензия из кристаллизатора "Дилчил" после охлаждения до требуемой температуры в скребковых аммиачных кристаллизаторах затем направляется в вакуумные фильтры.

Благодаря такой компактной сферической форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать высоких выходов депарафинизата при одновременном снижении вдвое содержания масла в гаче. Температурный градиент депарафинизации в этом процессе составляет от 0 до 7 °С. Для предотвращения образования льда в оборудовании, работающем с холодным растворителем, применяют систему обезвоживания растворителя.