

# МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

# Методы очистки масляного сырья

- **Смолисто-асфальтеновые вещества (1)** - удаление серной кислотой.
- **Ароматические углеводороды (в основном полициклические с короткими боковыми цепями) (2)** удаляют из масляного сырья в процессах **селективной и адсорбционной очистки** и превращают их в нафтеновые и парафиновые - при **гидрогенизационных процессах**. Однако полное удаление этих углеводородов может привести к ухудшению других свойств масел, например стабильности к окислению. Существует оптимальная глубина очистки селективным растворителем, которая изменяется в зависимости от состава масляного сырья.
- **Удаление парафиновых и циклических углеводородов с длинными боковыми цепями (3)** кристаллизующихся при пониженных температурах, осуществляют в процессе **депарафинизации** с целью получения низко застывающих масел.
- **Серо-, кислород- и азотсодержащие соединения (4)** удаление при гидрогенизационных процессах (гидроочистка, гидрокрекинг)

# Назначение процессов депарафинизации нефтяного сырья

Одним из основных требований к нефтепродуктам является их подвижность при низких температурах. Потеря подвижности топлив и масел объясняется способностью твердых углеводородов (парафинов и церезинов) при понижении температуры кристаллизоваться из растворов нефтяных фракций, образуя структурированную систему, связывающую жидкую фазу.

Для получения нефтяных масел с низкой температурой застывания в технологию их производства включен процесс депарафинизации, цель которого удаление твердых углеводородов.

В то же время твердые углеводороды, нежелательные в маслах и топливах, являются ценным сырьем для производства парафинов, церезинов и продуктов на их основе, находящих широкое применение.

# Назначение процессов депарафинизации нефтяного сырья

Твердые углеводороды нефтяных фракций, так же как и жидкие, представляют собой сложную смесь парафиновых углеводородов нормального строения разной молекулярной массы; изопарафиновых, различающихся по числу атомов углерода в молекуле, степени разветвленности и положению заместителей; нафтеновых, ароматических и нафтеноароматических с разным числом колец и длинными боковыми цепями как нормального, так и изостроения.

Химический состав твердых углеводородов зависит от температурных пределов выкипания фракции. В низкокипящих масляных фракциях нефти содержатся в основном твердые парафиновые углеводороды нормального строения. С повышением пределов выкипания содержание н-алканов снижается, а концентрация из парафиновых и циклических углеводородов, особенно нафтеновых, возрастает.

Основным компонентом твердых углеводородов (церезинов), концентрирующихся в остатке от перегонки мазута, являются нафтеновые углеводороды с боковыми цепями преимущественно изостроения; в меньшем количестве в них содержатся парафиновые и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями. С повышением температур выкипания фракции растет общее содержание твердых углеводородов и повышается их температура плавления.

# Методы депарафинизации нефтяных фракций

Депарафинизации нефтепродуктов может осуществляться несколькими методами:

- кристаллизацией твердых углеводородов при охлаждении сырья;
- кристаллизацией твердых углеводородов при охлаждении раствора сырья в избирательных растворителях;
- комплексообразованием с карбамидом;
- каталитическим превращением твердых углеводородов в низкозастывающие продукты;
- адсорбционным разделением сырья на высоко- и низкозастывающие компоненты;
- биологическим воздействием.

Наиболее широкое промышленное применение получили методы депарафинизации с использованием избирательных растворителей; реже используют процесс карбамидной депарафинизации, главным образом для понижения температуры застывания дистиллятов дизельных топлив.

# Методы депарафинизации с использованием избирательных растворителей

Этот процесс основан на разности растворимости твердых и жидких углеводородов в некоторых растворителях при низких температурах и может применяться для масляного сырья любого фракционного состава. Твердые углеводороды масляных фракций ограниченно растворяются в полярных и неполярных растворителях.

Растворитель, применяемый в процессе депарафинизации, должен:

- при температуре процесса растворять жидкие и не растворять твердые углеводороды сырья;
- обеспечивать минимальную разность между температурами депарафинизации (конечного охлаждения) и застывания депарафинированного масла и способствовать образованию крупных кристаллов твердых углеводородов. Упомянутая разность температур называется температурным эффектом депарафинизации (ТЭД);
- иметь не слишком высокую и не слишком низкую температуру кипения, так как высокая температура кипения приводит к повышению энергетических затрат и способствует окислению углеводородов при регенерации растворителя, низкая -- вызывает необходимость проведения процесса при повышенном давлении;
- иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;
- быть коррозионно-неагрессивным;
- быть доступным, по возможности дешевым и приемлемым с точки зрения санитарных норм.

# Депарафинизация избирательными растворителями

Для депарафинизации предложено большое число как полярных, так и неполярных растворителей. Однако только некоторые из них нашли промышленное применение (кетоны, хлорорганические соединения, сжиженный пропан, легкая фракция бензина - нафта). В настоящее время наиболее распространен процесс депарафинизации с использованием полярных растворителей -- низкомолекулярных кетонов, в частности метилэтилкетона и ацетона; иногда применяют метилизобутилкетон или сжиженный пропан.

Процесс депарафинизации является наиболее сложным, трудоемким и дорогостоящим в производстве нефтяных масел. Его эффективность и экономичность зависят, в частности, от скорости фильтрования суспензий; последняя в конечном итоге определяется структурой кристаллов твердых углеводородов, образующихся в процессе охлаждения сырья с растворителем, так как от их размеров зависят полнота и скорость отделения твердой фазы от жидкой.

Кристаллизация твердых углеводородов начинается с выделения из пересыщенного раствора зародышей кристаллов. При дальнейшем охлаждении раствора кристаллизация протекает на уже образовавшихся центрах кристаллизации. Для получения в процессе кристаллизации крупных кристаллов необходимо, чтобы число зародышей, образующихся в начальной стадии охлаждения, было невелико, так как дальнейшая кристаллизация происходит на этих центрах. При большом числе зародышей образуется мелкокристаллическая структура.

# Принципиальная схема установки депарафинизации

Процесс депарафинизации с применением избирательных растворителей осуществляется непрерывно и состоит из следующих стадий:

- смешения сырья с растворителем;
- термической обработки смеси;
- постепенного охлаждения полученного раствора сырья до заданной температуры, в результате чего из раствора выделяются кристаллы твердых углеводородов;
- отделения твердой фазы от жидкой;
- регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача или петролатума.



# Принципиальная схема установки депарафинизации

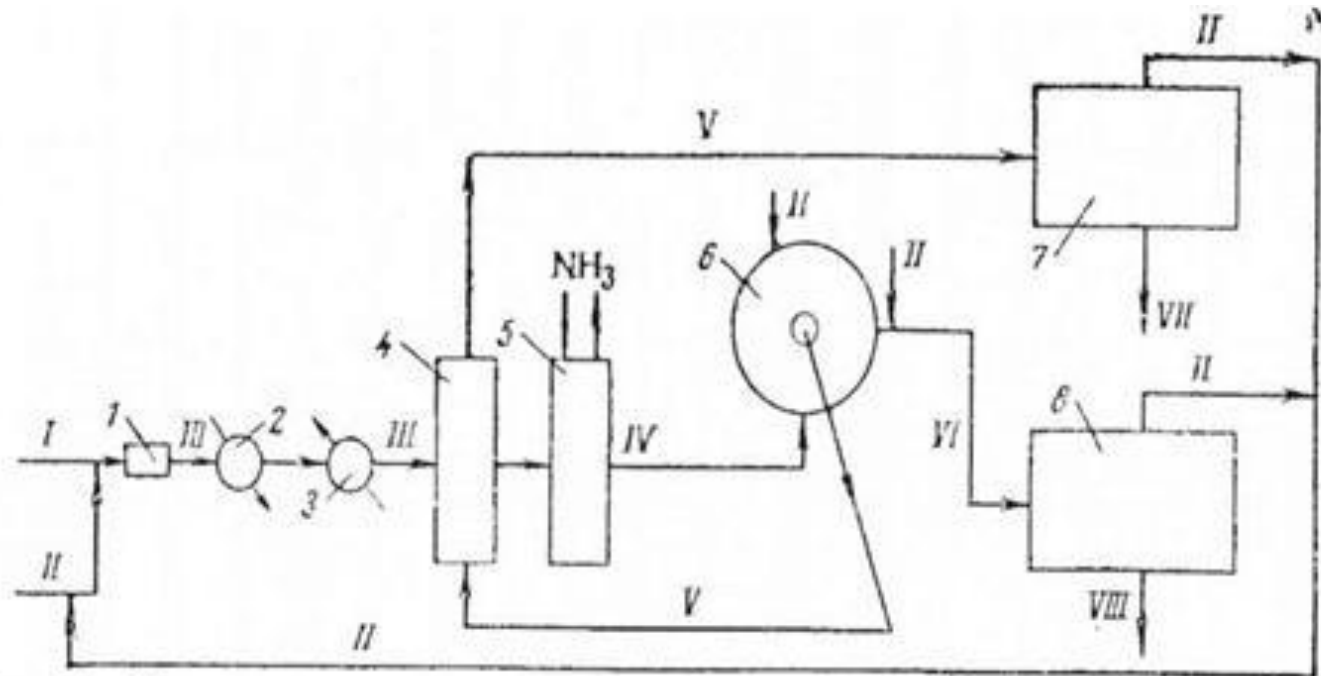


Рис. 51. Принципиальная схема установки депарафинизации с использованием избирательных растворителей:

1 — смеситель; 2 — паровой подогреватель; 3 — водяной холодильник; 4 — регенеративный кристаллизатор; 5 — аммиачный кристаллизатор; 6 — вакуумный фильтр; 7 — отделение регенерации растворителя из раствора депарафинированного масла; 8 — отделение регенерации растворителя из раствора гача или петролатума.

Линии: I — сырье; II — растворитель; III — раствор сырья; IV — суспензия твердых углеводородов; V — раствор депарафинированного масла; VI — раствор гача или петролатума; VII — депарафинированное масло; VIII — твердые углеводороды (гач или петролатум).

# Принципиальная схема установки депарафинизации

Депарафинируемое сырье I и растворитель II (рис.) в смесителе 1 смешивают в определенном соотношении и подвергают термообработке в паровом подогревателе 2. Если температура сырья, подаваемого на установку, выше 60 °С, то термообработку не проводят. Далее раствор сырья III охлаждается сначала в водяном холодильнике 3, потом в регенеративных кристаллизаторах 4, где хладогентом служит раствор депарафинированного масла (фильтрат) V, и, наконец, в аммиачных кристаллизаторах 5, в которых хладогентом является аммиак. Если температура конечного охлаждения раствора сырья ниже - 30 °С, то в качестве хладогента на последней стадии охлаждения используют этан. Холодная суспензия твердых углеводородов в растворе масла IV поступает через приемник (на схеме не показан) в фильтры 6 (на некоторых установках -- в центрифуги) для отделения твердой фазы от жидкой. Осадок твердых углеводородов на фильтре промывается холодным растворителем II и поступает в шнековое устройство, куда также добавляют некоторое количество растворителя II, обеспечивающее возможность перемещения осадка. В результате фильтрования получают раствор депарафинированного масла V, содержащий 75-80% растворителя, и раствор твердых углеводородов (гача или петролатума) VI с относительно небольшим содержанием масла. Оба раствора направляют в секции регенерации растворителя 7 и 8.

Полученное после регенерации растворителя депарафинированное масло VII поступает на доочистку, а твердые углеводороды VIII (гач в случае переработки дистиллятного и петролатум - остаточного сырья) - на дальнейшую переработку для производства парафина и церезина. Регенерированный растворитель возвращается на смешение с сырьем, промывку осадка и в небольшом количестве - в шнековое устройство. В зависимости от фракционного и углеводородного состава сырья растворитель можно подавать на смешение с сырьем как одновременно, так и порциями в определенные точки по ходу охлаждения сырья.

# Принципиальные схемы аммиачного холодильного отделения

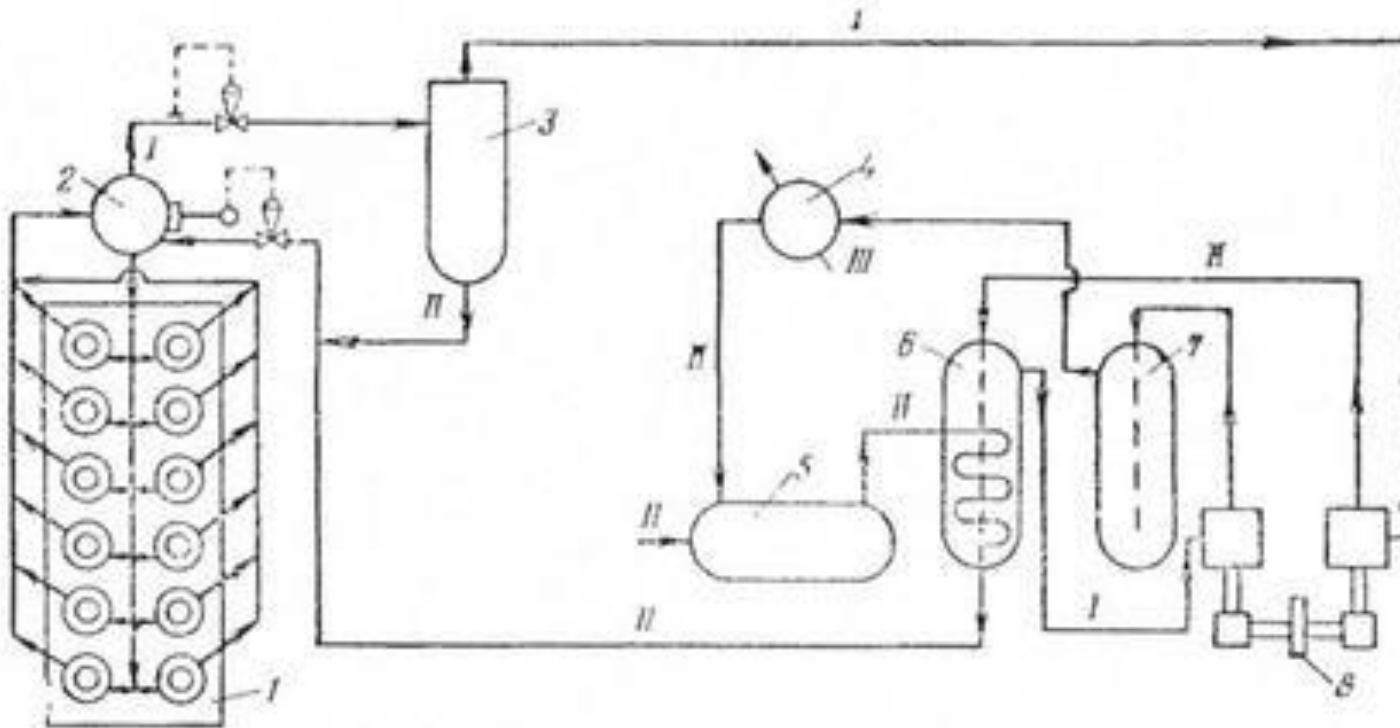


Рис. 52. Принципиальная схема аммиачного холодильного отделения установок депарафинизации и обезмасливания:

*I* — кристаллизатор; *2* — аккумулятор; *3* — отделитель жидкости; *4* — конденсатор-холодильник; *5* — рабочий ресивер; *6* — промежуточный сосуд; *7* — маслоотделитель; *8* — компрессор. Линии: *I* — газообразный аммиак; *II* — жидкий аммиак; *III* — вода.

# Принципиальные схемы аммиачного холодильного отделения

На большинстве установок депарафинизации и обезмасливания в качестве хладагента применяют аммиак, а в последнее время -- пропан, циркулирующий по замкнутой системе холодильной установки. Принципиальная схема холодильного отделения с использованием аммиака приведена на рис. Пары аммиака I, выходящего из кристаллизатора 1 (испарительная система), через аккумулятор 2 поступают в отделитель жидкости 3 (попадание жидкости в цилиндры компрессора может вывести его из строя), а затем - на I ступень сжатия двухступенчатого компрессора 8 и под давлением 0,25--0,3 МПа нагнетаются в промежуточный сосуд 6, в котором они доохлаждаются за счет испарения жидкого аммиака II, подаваемого из рабочего ресивера 5.

Из промежуточного сосуда 6 пары аммиака поступают в цилиндр высокого давления соответствующего компрессора, где сжимаются до давления конденсации (1--1,2 МПа). После этого через маслоотделитель 7 пары вводятся в вертикальные кожухотрубчатые водяные конденсаторы-холодильники 4. Сконденсировавшийся аммиак II стекает в рабочий ресивер 5, откуда поступает в змеевик промежуточного сосуда 6, где переохлаждается от 34--36 °С (температура конденсации) до 0--5°С за счет испарения аммиака, содержащегося в сосуде.

Переохлажденный аммиак поступает в аккумулятор 2, а затем в кристаллизатор 1, где за счет его испарения происходит охлаждение суспензии твердых углеводородов в растворе масла. Жидкий аммиак подается из промежуточного сосуда 6 в аккумулятор 2 через клапан, связанный с регулятором уровня. Температура охлаждаемой смеси на выходе из кристаллизатора

# Принципиальные схемы пропанового холодильного отделения

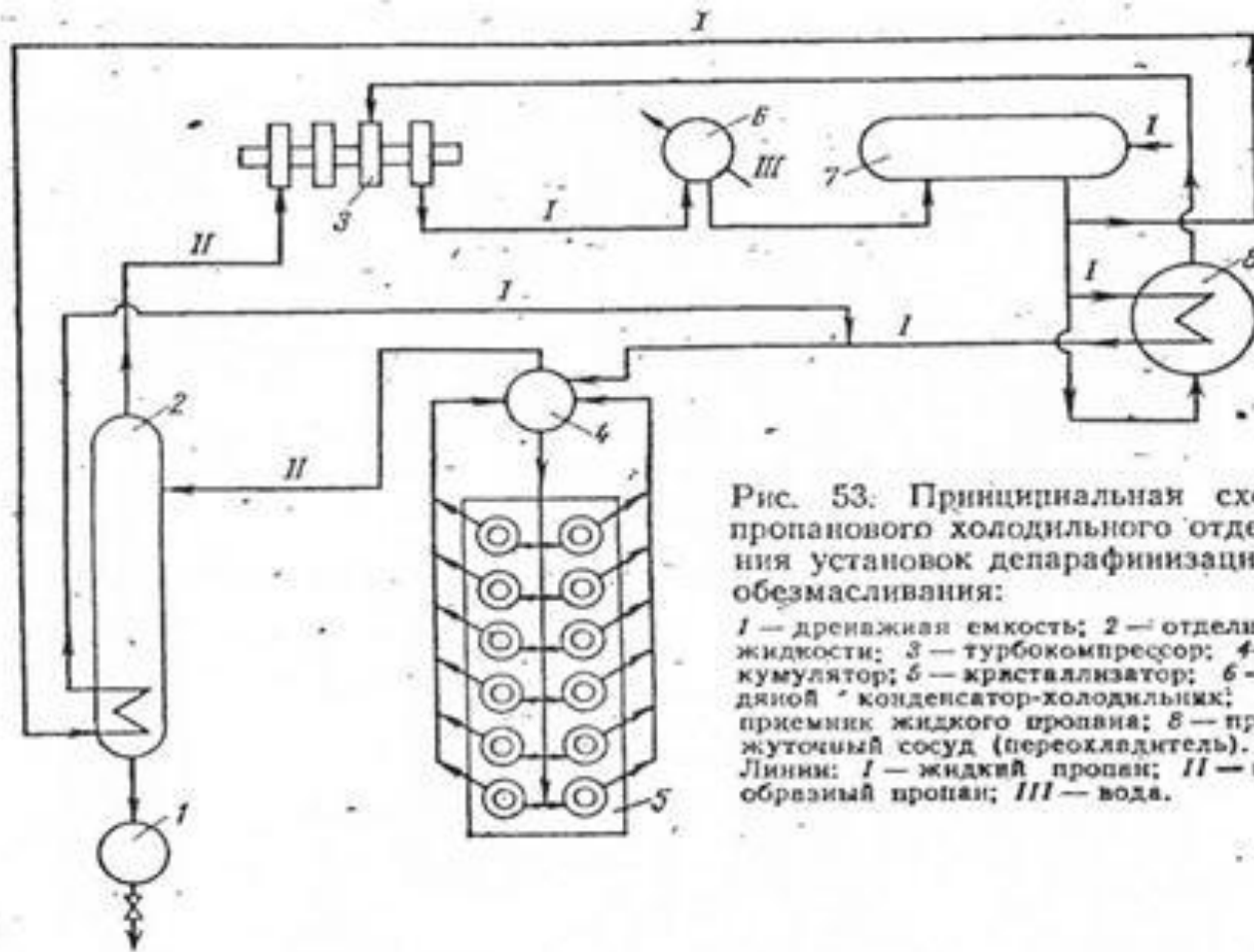


Рис. 53. Принципиальная схема пропанового холодильного отделения установок депарафинизации и обезмасливания:

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

# Принципиальные схемы пропанового холодильного отделения

Принципиальная схема холодильного отделения с использованием жидкого пропана дана на рис. 8. Пары пропана II из аккумулятора 4 через отделитель жидкости 2 поступают на прием I ступени четырехступенчатого турбокомпрессора 3, с выхода которого направляются в конденсатор-холодильник 6, где конденсируются, после чего жидкий пропан стекает в приемник 7. Оттуда жидкий пропан поступает в трубное пространство промежуточного сосуда 8, где охлаждается за счет испарения пропана, подаваемого в межтрубное пространство и отсасываемого II (приемной ступенью турбокомпрессора).

Часть жидкого пропана, минуя промежуточный сосуд, подается в змеевик отделителя жидкости 2, где охлаждается и далее смешивается с потоком жидкого пропана I, охлажденного в промежуточном сосуде и направляемого в кристаллизатор 5. Из нижней части отделителя жидкости 2 пропан стекает в дренажную емкость 1, откуда периодически выдавливается в приемник 7 и возвращается в систему.

# Депарафинизация избирательными растворителями

При замене аммиачного охлаждения на пропановое к установке предъявляются более высокие требования по соблюдению правил техники безопасности, которые обусловлены низкими пределами взрываемости пропана, отсутствием характерного запаха и возможностью скопления его в низких местах территории установки. Даже незначительное нарушение герметичности системы может вызывать сильное переохлаждение участка трубопровода (до  $-40^{\circ}\text{C}$ ) и, как следствие, его разрушение.

На установках глубокой (низкотемпературной) депарафинизации, чтобы охладить растворы до минус 60 - минус 62  $^{\circ}\text{C}$ , температура хладагента в кристаллизаторах должна быть минус 62 - минус 65  $^{\circ}\text{C}$ . Для этого при использовании аммиака требуется значительный вакуум (температура кипения аммиака при атмосферном давлении равна  $-33,4^{\circ}\text{C}$ , при 17,3 кПа около  $-70^{\circ}\text{C}$ , а при  $-77,3^{\circ}\text{C}$  аммиак кристаллизуется). Поэтому при глубокой депарафинизации конечное охлаждение проводят в этановых кристаллизаторах, выполненных из легированной стали.

# Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации в растворе пропана

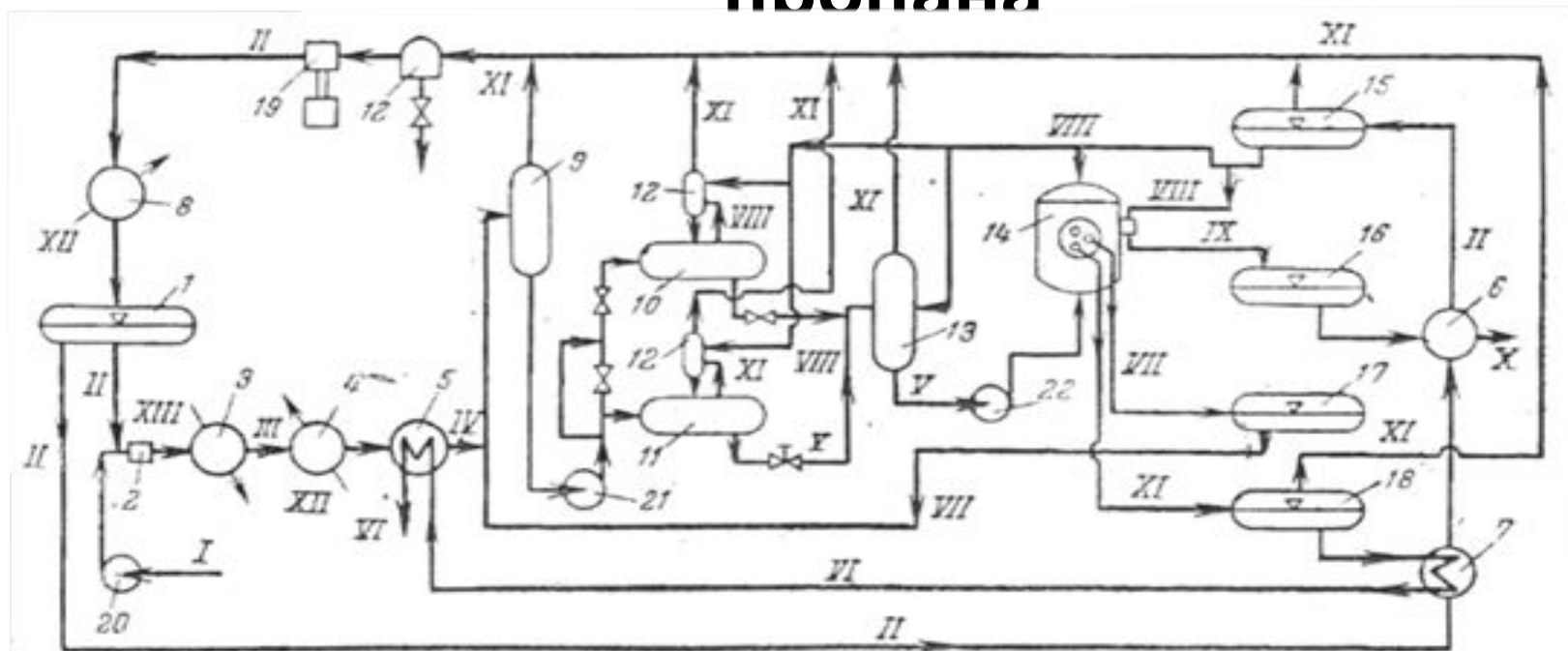
При депарафинизации в растворе сжиженного пропана существуют два варианта охлаждения раствора сырья: с хладоагентом, обычно используемым в последней стадии охлаждения аммиаком и за счет испарения из раствора самого пропана, которое осуществляется в вертикальных или горизонтальных аппаратах, действующих попеременно.

Скорость охлаждения растворов в них регулируется скоростью снижения давления. Следовательно, в данных аппаратах испарение пропана зависит от отсоса его паров, для чего на установках этого типа предусмотрены компрессоры.

Необходимую кратность пропана к сырью поддерживают, непрерывно добавляя пропан по мере его испарения или добавляя охлажденный пропан в конечной стадии охлаждения.



# Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации в растворе пропана



1-сборник жидкого пропана; 2- смеситель; 3- паровой подогреватель; 4, 8-холодильники; 5-7 - теплообменники; 9- промежуточная емкость для раствора сырья; 10, 11 - пропановые кристаллизаторы самоохлаждения периодического действия, работающие попеременно; 12-каплеотойник; 13 - приемник суспензии петролатума; 14-барабанный фильтр, работающий под давлением; 15-ёмкость для охлажденного пропана; 16- приемник суспензии петролатума; 17-приемник пропана от промывки осадка на фильтрах; 18-приемник раствора депарафинированного масла; 19-компрессор; 20-22- насосы.

# Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации в растворе пропана

Линии: I -сырье; II -пропан; III-раствор сырья; IV-охлажденный раствор сырья; V-суспензия петролатума; VI-раствор депарафинированного масла на регенерацию растворителя; VII -- раствор от промывки осадка на фильтрах; VIII- охлажденный пропан на разбавление лепешки петролатума и на промывку лепешки на фильтрах, на разбавление охлажденного раствора, на добавку к сырьевому раствору для компенсации убыли его при самоохлаждении; IX -суспензия петролатума после фильтра; X-раствор петролатума на регенерацию растворителя; XI- пары пропана на компрессию; XII- вода; XIII- водяной пар.

Сырье I подается насосом 20 в диафрагмовый смеситель 2, где смешивается со сжиженным пропаном II, поступающим из сборника 1 (рис. 62). Смесь подвергается термической обработке в паровом нагревателе 3 до 50--70 °С, а затем раствор III охлаждается водой в холодильнике 4 до 35-40 °С. Дополнительно раствор охлаждается холодным фильтратом VI в теплообменнике 5. Охлажденный раствор IV поступает в промежуточную емкость 9, откуда насосом 21 подается в один из попеременно действующих кристаллизаторов 10 и II, где за счет снижения давления происходит испарение пропана VIII, подаваемого в кристаллизатор из сборника 15 через теплообменник (на схеме не показаны) непосредственно в раствор, охлажденный до минус 30 - минус 45 °С.

В сборнике 15 пропан охлаждается в результате испарения части его. Суспензия V собирается в приемнике 13 и далее насосом 22 подается в барабанные фильтры 14, работающие под избыточным давлением-25--50 кПа (0,25--0,50 кгс/см<sup>2</sup>). Раствор депарафинированного масла VI поступает в приемник 18, откуда, пройдя теплообменники 7 и 5, направляется в секцию регенерации растворителя. Раствор от промывки осадка VII собирается в приемник 17 и затем добавляется к охлаждаемому раствору сырья IV перед кристаллизаторами 10 и 11. Осадок на фильтре промывается Охлажденным пропаном VIII, поступающим из сборника 15. Кроме того, пропан добавляется к петролатуму для разжижения осадка, облегчения транспортирования его шнеком и подачи в приемник 16, откуда через теплообменник 6 раствор петролатума X поступает в регенерационную часть установки. Осадок с барабана фильтра отдувается циркулирующим газообразным пропаном, подаваемым газодувкой. Пары пропана XI, пройдя брызгоотделитель 12, отсасываются компрессором 19, охлаждаются в холодильнике 8 и. поступают в сборник жидкого пропана 1.

Основная масса пропана как из раствора депарафинированного масла VI, так и из раствора петролатума X, отгоняется под давлением 1,5--1,7 МПа в паровых испарителях, аналогичных используемым на установках деасфальтизации масел. Остатки пропана удаляют в отпарных колоннах, работающих под давлением, близким к атмосферному. Из отпарных колонн смесь паров пропана и воды поступает в конденсатор смешения, затем в брызгоотделитель и на компрессор.

# Процессы депарафинизации избирательными растворителями

**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/м<sup>2</sup>-ч);

3) **растворители не горят и не образуют взрывоопасных смесей**, в результате отпадает необходимость в системе инертного газа.

**Недостатком** растворителей является низкая их **термическая стабильность** - они разлагаются при 130-140 °С с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения.

# Процессы депарафинизации избирательными растворителями

**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.

# Обезмасливание гача и петролатума

Процесс обезмасливания гача и петролатума предназначен для получения парафинов и церезинов. Обезмасливание можно проводить двумя методами:

1) кристаллизацией твердых углеводородов без применения растворителей, которая осуществляется фильтр-прессованием с последующим потением полученного гача;

2) кристаллизацией твердых углеводородов из раствора сырья в избирательных растворителях при охлаждении раствора.

# Современные процессы депарафинизации и обезмасливания

В СНГ и за рубежом разработаны и внедрены в промышленность установки, на которых **одновременно** осуществляются процессы **депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей или петролатумов**. Предпосылкой к созданию таких установок явилось использование при депарафинизации и обезмасливании одних и тех же растворителей и однотипного оборудования.

Совмещение процессов **экономически выгодно**, так как при этом сокращается число операций по регенерации растворителя и уменьшаются расходы на перемещение жидкостей. Существует несколько вариантов совмещенных схем депарафинизации и обезмасливания, различающихся по числу ступеней и температурам фильтрования, а также по ассортименту получаемой продукции.

Например, трехступенчатая схема: в I-ступени фильтрования осуществляется процесс депарафинизации рафината, а во II и III ступенях - процесс обезмасливания. Осадок, полученный на фильтрах II - ступени, разбавляется в шнеке теплым растворителем и подается в III ступень фильтрования, где после промывки осадка получается раствор товарного парафина или церезина, а фильтрат II - ступени используется для разбавления суспензии сырья. Фильтрат III-ступени после регенерации растворителя можно использовать для производства защитных восков, для шинных и других резин или добавлять к сырью каталитического крекинга.

# Карбамидная депарафинизация ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Карбамидная депарафинизация фракций дизельных топлив понижает температуру застывания до минус 45 °С для зимних дизельных топлив и до минус 60 °С для арктических дизельных топлив. Карбамид (мочевина)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , кристаллическое легко растворимое в воде и низших спиртах вещество с температурой плавления 132,5 °С, является основным высококонцентрированным азотным удобрением, получаемым при синтезе аммиака  $\text{NH}_3$  с диоксидом углерода  $\text{CO}_2$ . Высокоочищенный карбамид при пониженных температурах образует кристаллические комплексы с нормальными алканами (реакция с выделением тепла). При повышении температуры комплекс разлагается (разрушается) на фракцию выделенных жидких парафинов и карбамид. Для снижения вязкости и улучшения контакта карбамида с дизельным топливом применяют разные растворители - изопропиловый и изо-бутиловый спирты, используют активаторы комплексообразования - метанол, ацетон и др. Перемешивание карбамида и дизельного топлива при температуре 20-30 °С происходит в течение 30-50 мин в реакторе с мешалкой или в трубчатом реакторе (одном или последовательно в трех) с принудительным внешним перемешиванием с помощью насосов. Съем тепла производится охлаждающей водой или непосредственно в реакторе через внутреннее трубное устройство, или во внешних холодильниках при циркуляции через них реакционной смеси. Отделение образовавшегося комплекса - сырца от депарафинированного дизельного топлива производится отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием.

Комплекс-сырец (белый сметанообразный продукт) может увлекать с собой некоторое количество дизельного топлива, попадающее при разложении комплекса в парафины. Для исключения такого загрязнения парафинов предусматривается предварительная двух- или трехкратная промывка комплекс-сырца тяжелой бензиновой фракцией 180-220 гр.С с ее расходом от 40 до 140 % на дизельное топливо. Комплекс-сырец в смесителе смешивается с бензиновой фракцией и потом в отстойнике разделяется на промытый комплекс и смесь бензиновой фракции с извлеченным из комплекса-сырца дизельным топливом, направляемую в ректификационную колонну для разделения на компонент летнего дизельного топлива и бензиновую фракцию, вновь используемую в процессе для отмывки комплекса-сырца.

Промытый комплекс подогревается и разрушается при температуре 75-80 °С в трубчатом подогревателе водяным паром и в отстойнике разделяется на жидкие парафины и спиртовой раствор карбамида. Содержание карбамида в спиртовом растворе 38-48 мас. %, концентрация изопропилового спирта 62-68 %, расход карбамидного спиртового раствора около 4 т/т дизельного топлива. Карбамидная депарафинизация оставляет в получаемых парафинах опасные примеси растворителей и активаторов (спирты, метанол, ацетон и др.), поэтому парафины подлежат дальнейшей тщательной очистке. Мощность установок карбамидной депарафинизации составляет 0,5-1,0 млн т сырья в год и 35-70 тыс. т/год по жидким парафинам, выход которых равен около 7 мас. % и выход депарафинированной дизельной фракции около 93 мас. %. В настоящее время ограничивают применение карбамидной депарафинизации как устаревший процесс.

# Адсорбционная депарафинизация

Адсорбционная депарафинизация фракций дизельного топлива на цеолитах типа А позволяет избирательно удалять из них только нормальные алканы. Адсорбционное выделение нормальных алканов С<sub>10</sub>-С<sub>18</sub> (жидкие парафины) из фракции 200-320 °С может осуществляться процессом «Парекс» (ГДР). Предварительно очищенная фракция нормальных алканов С<sub>10</sub>-С<sub>18</sub> является сырьем для производства высококачественных (биологически разлагаемых) поверхностно-активных веществ (ПАВ), для микробиологического синтеза белкового кормового вещества (в последнее десятилетие мировая микробиология отказалась от парафинов - сырья для БВК, поэтому установки «Парекс» остановлены или реконструированы) и других производств.

Адсорбционная депарафинизация является физическим процессом депарафинизации фракций дизельного топлива с извлечением из сырья до 90-95 мас. % содержащихся в сырье н-алканов и получения депарафинированного дизельного топлива с температурой застывания до минус 50 °С, а также жидких парафинов чистотой 98,5-99,0 мас. %, при этом остальные 1,0-1,5 % представляют собой примеси ароматических (0,2-0,5 %) и нафтеновых углеводородов. Выделенные жидкие парафины подвергают дальнейшей глубокой очистке, например, олеумом серной кислоты до остаточного содержания ароматики 0,01 мас. % и менее с целью удаления канцерогенных ароматических углеводородов (3,4-бензпирена). Депарафинированная фракция 200-320 °С используется как компонент низкозастывающих дизельных топлив.



# Технологическая схема процесса «Парекес»

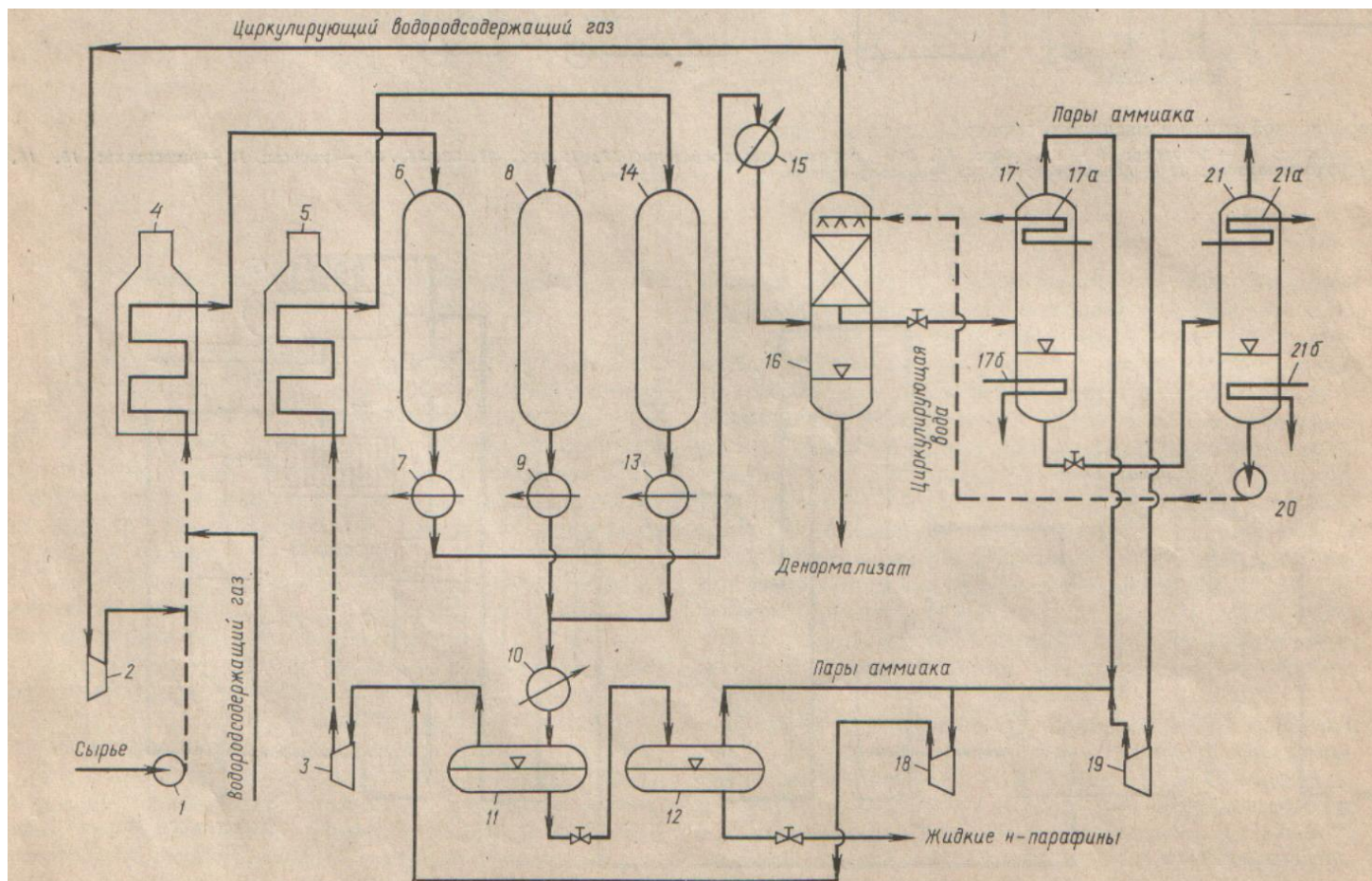


РИС. X-3. Принципиальная схема установки «Парекес»:

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

# Технологическая схема процесса «Парекес»

Основные секции установки «Парекес» следующие: нагревательная, в которой смесь сырья с водородсодержащим газом нагревается в теплообменниках, а затем в змеевике печи (в этой же секции, но в отдельной печи нагревается аммиак перед направлением его в слой адсорбента); адсорбции и десорбции с тремя периодически переключаемыми вертикальными аппаратами (один — адсорбер, а два других в данный период — десорберы); сепарации с двумя параллельными линиями; эта секция предназначена для разделения смесей, выходящих из адсорбера (линия «денормализата») и из двух аппаратов, эксплуатируемых в данный промежуток времени как десорберы (линия н-парафинов).

Технологическая схема установки представлена на рисунке; здесь три контура циркуляции: водородсодержащего газа, аммиака — вытеснителя — и воды, поглощающей пары аммиака в промывной колонне.

Режим процесса парофазной адсорбции: температура 300—400 °С, давление 0,5—1,0 МПа; длительность адсорбции примерно в два раза меньше продолжительности десорбции. Между этими стадиями в течение непродолжительного времени адсорбент продувается. Окислительную регенерацию адсорбента проводят обычно после 6000—8000 ч его эксплуатации

# Технологическая схема процесса «Парекес»

К сырью, подаваемому насосом /, присоединяются свежий и циркулирующий водородсодержащий газ (нагнетается компрессором 2). После нагрева в теплообменниках (условно показано пунктирной линией, ведущей к печи 4} и змеевике печи 4 смесь поступает в адсорбер 6 с неподвижным слоем адсорбента, извлекающим из сырья н-парафины. По выходе из адсорбера денормализат в смеси с водородсодержащим газом и аммиаком (остатка от предшествующей операции — десорбции) охлаждается в теплообменнике 7. Пройдя далее конденсатор-холодильник 15, смесь разделяется в промывной колонне 16 на две части: жидкую—охлажденный конденсат денормализата — и газопаровую. В верхней части колонны 16 пары аммиака поглощаются циркулирующей водой, поступающей далее в две последовательно соединенные колонны 17 и 21 для дегазации. Здесь из водного раствора удаляется аммиак; пары аммиака после ступенчатого сжатия компрессорами 18, 19 и 3 используются в процессе десорбции.

Выходящий из верхней части колонны 16 водородсодержащий газ сжимается компрессором 2 и, как рециркулят, присоединяется к сырью.

Работающие в стадии десорбции аппараты 8 и 14 продуваются перегретым в змеевике печи 5 газообразным аммиаком. Последний в смеси с вытесненными к-парафинами проходит теплообменники 9 и 13, а затем конденсатор-холодильник 10; конденсат отделяется от газообразного аммиака в сепараторе 11. В работающем при менее высоком давлении сепараторе 12 из жидкости выделяется растворенный аммиак. Вспомогательным компрессором 18 аммиак подается на прием компрессора 3 повышенного давления. В секции адсорберов — десорберов коммуникации системы автоматического переключения аппаратов с одной операции на другую не показаны.

Режим процесса парофазной адсорбции: температура 300—400 °С, давление 0,5—1,0 МПа; длительность адсорбции примерно в два раза меньше продолжительности десорбции. Между этими стадиями в течение непродолжительного времени адсорбент продувается. Окислительную регенерацию адсорбента проводят обычно после 6000—8000 ч его эксплуатации

# Процесс каталитической изодепарафинизации

В 1993 году фирмой Chevron был разработан первый процесс изодепарафинизации масляных фракций – процесс ISODEWAXING. В 1997 близкий по технологическому оформлению и химизму процесс был предложен фирмой Mobil – процесс Mobil Selective Dewaxing (MSDW). В этих процессах снижение температуры текучести сырья достигается не за счет гидрокрекинга n-парафинов сырья, а за счет их гидроизомеризации. Изопарафины, образующиеся в реакциях гидроизомеризации, остаются в составе целевого продукта, что приводит к значительному увеличению выхода депарафинированного масла. Увеличение доли изопарафинов в получаемом продукте улучшает не только его низкотемпературные характеристики, но и такие показатели как летучесть и стойкость к окислению.

# Процесс каталитической изодепарафинизации

Процессы изодепарафинизации осуществляются на платиновых катализаторах, содержащих цеолиты специфической структуры. Катализаторы изодепарафинизации, содержат благородный металл и, таким образом, в наибольшей степени подходят для переработки сырья, содержащего очень малые количества соединений серы и азота, к примеру, продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля, гачей или петролатумов.

К преимуществам процесса изодепарафинизации по отношению к процессам сольвентной и каталитической депарафинизации можно отнести следующие факторы:

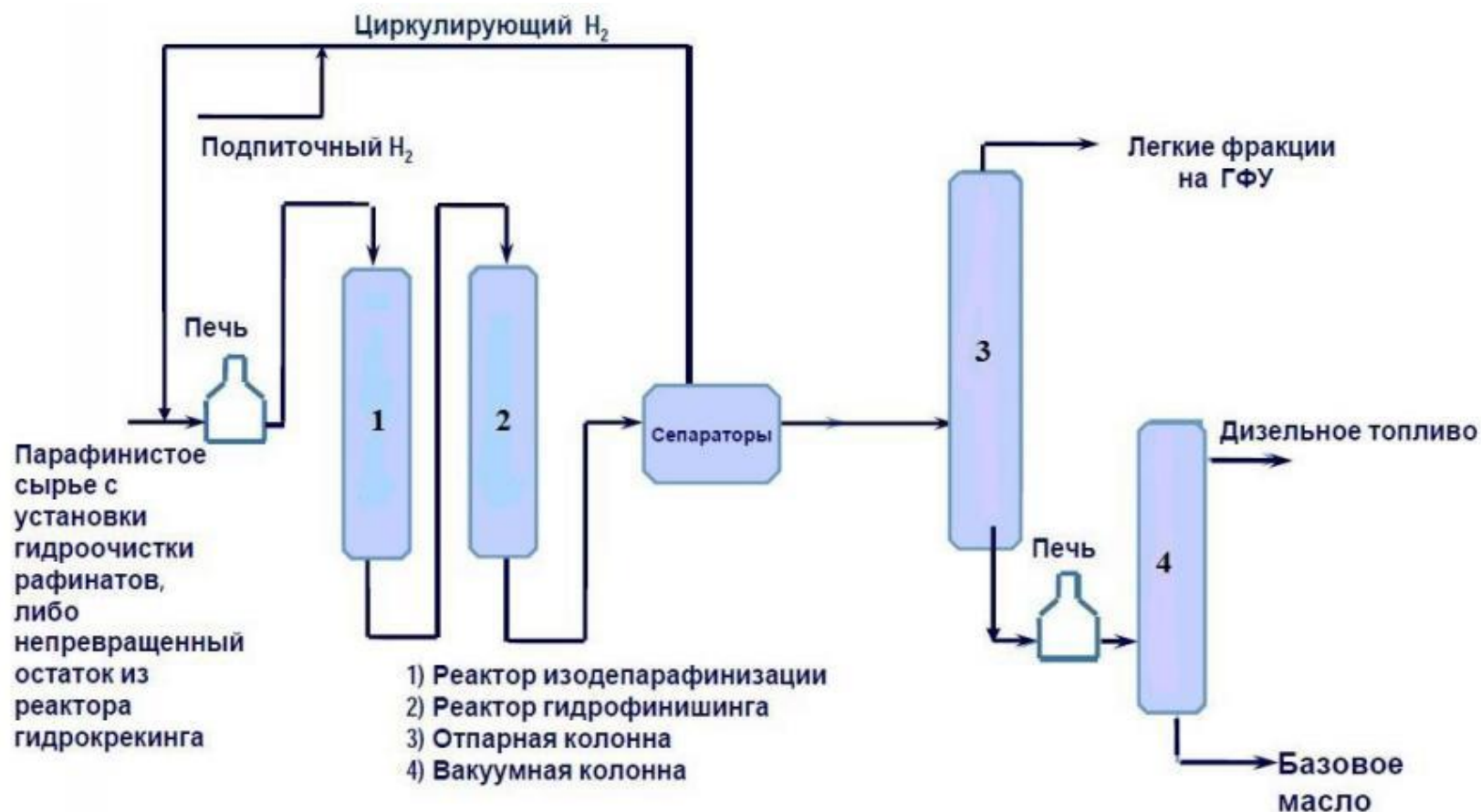
1. Выходы базовых масел для этого процесса выше достигаемых в процессах сольвентной или каталитической депарафинизации. При этом, чем больше содержание n-парафинов в исходном сырье, тем выше эта разница.

2. В процессе изодепарафинизации вырабатываются базовые масла с более высокими значениями индекса вязкости, с меньшей летучестью и лучшими показателями стойкости к окислению.

3. В процессе изодепарафинизации в качестве побочных продуктов образуются ценные средние дистилляты, которые могут быть использованы в качестве компонентов реактивного и дизельного топлив.

Процессы ISODEWAXING и MSDW близки по своему аппаратурному оформлению.

# Технологическая схема процесса ISODEWAXING фирмы Chevron



# Технологическая схема процесса ISODEWAXING фирмы Chevron

Как видно из приведенной схемы, в рамках данной технологии парафинистое масляное сырье (остаток гидрокрекинга или продукт гидроочистки рафинатов) проходит две стадии каталитической переработки: стадию изодепарафинизации и стадию гидрофинишинга. Процесс изодепарафинизации (ISODEWAXING) позволяет улучшить низкотемпературные свойства продукта путем изомеризации n-парафинов сырья.

Процесс гидрофинишинга (ISOFINISHING) позволяет улучшить цвет и стабильность изодепарафинизата за счет гидрирования ненасыщенных углеводородов. Продукт гидрофинишинга стабилизируется в отпарной и вакуумной колоннах для удаления побочных легких углеводородов. Следует отметить, что процесс гидрофинишинга с использованием катализаторов на основе благородных металлов является обязательным компонентом технологии изодепарафинизации.

## Условия процесса ISODEWAXING

- Показатель Значения Температура процесса, °С 300-400
- Давление, МПа - 1,4-20
- Объемная скорость подачи сырья, ч-1 - 0,2-10
- Соотношение водород:сырье, нл/л - 1000:1-1500:1

# Микробиологическая депарафинизация нефтяных фракций

Процесс *микробиологической депарафинизации нефтяного сырья* основан на способности некоторых микробов избирательно окислять парафиновые углеводороды, преимущественно нормального строения. Применение микроорганизмов для депарафинизации нефтяного сырья, для производства белково-витаминных концентратов (БВК), аминокислот, витаминов и других продуктов путем микробиологического синтеза на базе углеводородов основано на сходных биохимических процессах. Их сущность заключается в проникновении углеводородов в клетки микроорганизмов, способности их адаптироваться к углеводородному типу питания в начальной стадии окисления углеводородов.



# Основные процессы очистки и разделения нефтяного сырья при помощи адсорбентов.

## Контактная доочистка

**Установка контактной доочистки масел отбеливающими землями (глинами).**

Процесс контактной доочистки является завершающей стадией производства масел и предназначен для улучшения цвета масла и снижения коксуемости. В основу процесса положена способность естественных глин адсорбировать на своей поверхности различные вещества. При контактной доочистке применяют тонкодисперсный адсорбент — частицы размером около 0,1 мм.

Целевой продукт процесса — доочищенное базовое масло, побочный — отгон (смесь легких масляных фракций, продуктов разложения и т. п.). Отходом является отработанная земля, пропитанная маслом, содержание которого колеблется в зависимости от вязкости масла от 15 до 50% (масс.) на адсорбент; выход доочищенного масла 96—98% (масс.) на сырье.

# Основные процессы очистки и разделения нефтяного сырья при помощи адсорбентов через стационарный слой

Очистка (доочистка) фильтрованием (перколяцией) через неподвижный слой адсорбента один из наиболее старых процессов, применяемых при производстве масел и парафинов. В результате фильтрования из очищаемого продукта извлекаются компоненты/ухудшающие его свойства, — смолы, производные азота и кислорода, нафтеновые и сульфокислоты и другие нежелательные примеси. При этом улучшается цвет масел, и парафинов, исчезает запах, снижается коксуемость масел.

Перколяционной очистке подвергают масла и парафины, прошедшие очистку избирательными растворителями или кислотно-щелочную очистку. В зависимости от вязкости фильтруемого продукта, с которой связана глубина проникания масла в поры адсорбента и, следовательно, эффективность очистки, фильтрование проводят при температурах от 20, до 100 °С. Парафины фильтруют после их расплавления. Высоковязкие продукты перед фильтрованием растворяют в бензине или лигроине. В зависимости от вязкости очищаемого сырья выбирают адсорбент с соответствующим размером зерен или гранул (0,5—2 мм для вязких масел и 0,3—0,5 мм для маловязких).

Основным аппаратом установки является фильтр — полый цилиндрический аппарат диаметром 2—3 м и высотой (без головок) от 4,5 до 10 м. Вверху и внизу фильтра имеются головки с фильтрующей тканью, задерживающей частицы адсорбента, захваченные отфильтрованным продуктом. В нижней части фильтра предусмотрен люк для осмотра и ремонта. На наружной поверхности фильтра имеются два паровых змеевика с трубами, расположенными по винтовой линии. Змеевики изолированы кожухом из листовой стали, на которой нанесена изоляция из диатомовых плиток. Верхнее днище также покрыто изоляцией. Процесс фильтрования состоит из следующих операций: загрузки адсорбентом; наполнения фильтра продуктом или его раствором; фильтрования; промывки растворителем, продувки воздухом или инертным газом и пропарки водяным паром; выгрузки адсорбента.

Фильтруемый продукт можно подавать в фильтр сверху вниз или снизу вверх; последний способ подачи предпочтительней, так как в этом случае уменьшается возможность образования каналов в слое адсорбента, ухудшающих контактирование его с продуктом, что снижает эффективность процесса очистки. Первые порции фильтрата (профильтрованного масла), выходящего из фильтра после контакта со свежим адсорбентом, обладают лучшим качеством — они светлые, лишены запаха, не содержат вредных примесей, имеют низкую коксуемость. В дальнейшем качество очищаемых масел значительно ухудшается вследствие уменьшения активности адсорбента.

# Основные процессы очистки и разделения нефтяного сырья при помощи адсорбентов

## через стационарный слой

Адсорбент считается отработанным, когда качество отобранного после фильтрования продукта (смесь фракций разной глубины очистки) не отвечает предъявляемым требованиям. После этого фильтрование заканчивают и проводят последующие операции. Выгруженный из фильтра адсорбент регенерируют на отдельной установке выжигом в печи при 500—650 °С. На этой же установке подогревается свежий адсорбент. Основным узлом установки является узел фильтрования, состоящий из четырех последовательно включенных фильтров; три из них работают постоянно, в четвертом проводится регенерация адсорбента.

При перколяционной очистке парафинов расплавленный парафин через паровой подогреватель подается снизу в первый фильтр. Из первого фильтра продукт через промежуточную ем-

кость и подогреватель подается во второй фильтр. Из него парафин поступает в емкость, из которой через паровой подогреватель поступает в третий фильтр. По выходе из него очищенный парафин через промежуточную емкость подается в рамный фильтр-пресс, где отделяются мельчайшие частицы адсорбента, далее направляется в емкость очищенного парафина, из которой откачивается в отделение разлива парафина: По окончании цикла первый фильтр переключают на разгрузку и включают четвертый фильтр.

Перколяционный способ очистки **имеет следующие недостатки**, существенно влияющие на технико-экономические показатели процесса: **периодичность**; (громоздкость установок; большая продолжительность вспомогательных операций (на загрузку и разгрузку адсорбента в одном фильтре и регенерацию адсорбента затрачивается около 300 ч); большое количество сырья, адсорбента и растворителя, обращающихся в системе фильтров. Кроме того, на большинстве установок **адсорбент не регенерируется**, что значительно ухудшает технико-экономические показатели процесса.

# Непрерывный процесс адсорбционной очистки фильтрованием

Значительные преимущества перед процессами перколяции имеет непрерывный процесс адсорбционной очистки фильтрованием нагретого или растворенного в бензине или лигроине сырья (масляных дистиллятов и деасфальтизаторов): непрерывность; возможность получения масел требуемой глубины очистки, вплоть до получения белых масел; непрерывная регенерация отработанного адсорбента; лучшие технико-экономические показатели.

Непрерывную очистку и доочистку в движущемся слое адсорбента применяют: для доочистки масел и очистки парафинов и церезинов, полученных после всех основных процессов, предусмотренных в поточной схеме производства этих продуктов; для глубокой очистки (взамен селективной) деасфальтизаторов и масляных дистиллятов; для разделения деасфальтизаторов и масляных дистиллятов на компоненты с получением масел различного углеводородного состава (нафтенных; нафтоароматических, ароматических) и выделением нормальных парафиновых углеводородов.

При адсорбционной очистке фильтрованием через движущийся слой адсорбента в адсорбер можно подавать, как непосредственно очищаемый продукт, так и его раствор в бензине. В первом случае продукт должен быть нагрет до температуры, обеспечивающей вязкость масла 5 МПа·с, при которой достигается необходимая четкость разделения. Применяемая для этой цели установка состоит из следующих секций: фильтрования (в противотоке); промывки и отработанного адсорбента лигроином; регенерации адсорбента выжигом в регенераторе. Такие установки имеют малую пропускную способность, низкую глубину очистки (применялись только для доочистки), сложны в обслуживании, особенно при регенерации адсорбента. Этих недостатков лишен процесс, при котором поступающий на установку продукт предварительно растворяют в бензине. Адсорбент регенерируют в кипящем слое. После очистки получают два продукта, находящие практическое применение.

**Очистка и доочистка в движущемся слое адсорбента с применением растворителя.** Этот вариант процесса позволяет проводить как глубокую очистку масляного сырья, вплоть до получения белых масел, так и доочищать масла после очистки избирательными растворителями. Адсорбционной очистке подвергают деасфальтизаторы с коксуемостью 1,3—2% , и масляные дистилляты с коксуемостью 0,2—0,3%. Поступающее на очистку сырье предварительно растворяют в прямогонной фракции (115—130° С)— бензине «Галоша», алкилате, сырье для платформинга и др. Непременным условием при выборе растворителя является надлежащий разрыв (10—15 °С) между температурами начала кипения растворителя и очищаемого продукта (рафината) и между температурами кипения растворителя и десорбции этим растворителем. При выполнении этих требований исключена возможность «замасливания» растворителя из-за смешения его паров с парами очищенного продукта при регенерации растворителя из рафинатного раствора и не происходит испарение десорбента.