Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 8

Специальные процессы очистки и облагораживания нефтяных фракций

Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,
доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.

Специальные процессы очистки и облагораживания нефтяных фракций

1. Некаталитические

- Адсорбционные
  - Депарафинизация (цеолитная ДП - процесс «Парекс»);
  - Деметаллизация нефтяных остатков (процесс «Хайвал»);
- Экстракционные
  - Деасфальтизация нефтяных остатков легкими алканами;

2. С жидким катализатором

  - абсорбционно-каталитическая демеркаптанизация (процесс «Мерокс»);

Специальные процессы очистки и облагораживания нефтяных фракций – это, как правило, относительно недорогие, зачастую некаталитические, процессы неглубокой переработки нефтяных фракций, предназначенные для:

- Промежуточной подготовки сырья, т.е. для повышения качества сырья различных вторичных процессов;
- Повышения одного или нескольких показателей товарных продуктов;

Депарафинизация топлив

Назначение процесса: очистка топливной фракции от высокозастывающих н-алканов с целью **снижения температуры застывания топлива** и **получения жидких н-парафинов**.

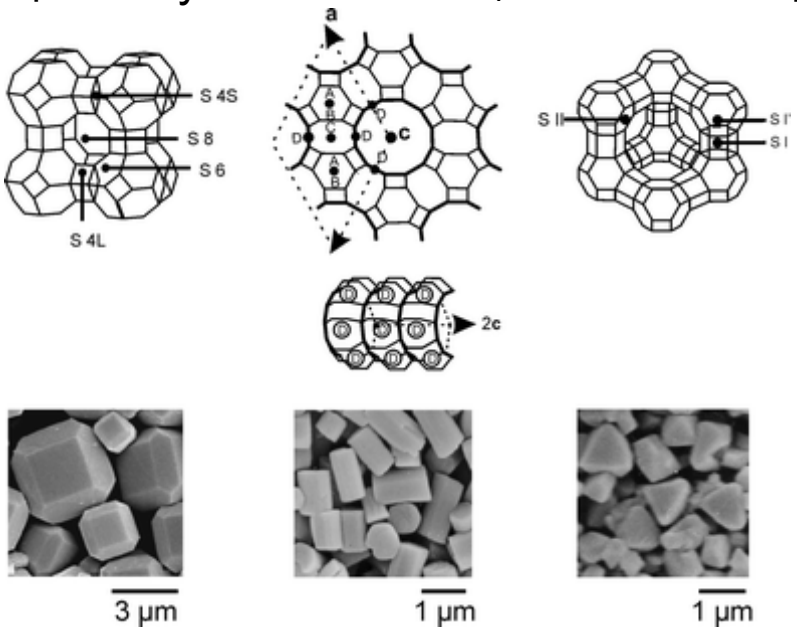
Варианты:
- Гидрокаталитическая (селективный ГК);
- Цеолитная;
- Карбамидная (отбор парафина 50-60 %, депрессия $T_{заст}$ 20-25 °С);

Цеолитная ДП (процесс «Парекс»):
Сырье: гидроочищенная фракция ДТ 200-320 °С;
Продукты:
- *Жидкие парафины C_9-C_{14} высокой чистоты* – сырье для БВК, моющих средств и т.д.;
- *Денормализаты*
    - низкозастывающие реактивные и дизельные топлива («А» и «З»);
    - реактивное топливо (*сырье для гидродеароматизации)*

Депарафинизация топлив

Адсорбент: цеолит CaA (диаметр пор – ок. 0,5-1,0 нм) – постепенно теряет свою емкость, загрязняясь продуктами полимеризации, цикл работы – 8-12 месяцев, затем – окислительная регенерация;
Десорбент (вытеснитель)**:** аммиак;

Остаточное содержание S перед адсорбером – 0,01 %.
Циркулирующий газ-носитель – *водородсодержащий газ* (*ВСГ*) – препятствует падению адсорбционной емкости цеолитов (фактически, тормозит коксообразование);
Длительность циклов *адсорбция : десорбция* = 1 : 2;
Мощность установки – 0,75-1 млн.т/год по ДТ



Показатели	Мас. %	Тыс.т/год
Взято		
Фракция 200-320 °C	99,87	760
ВСГ	0,13	3
Получено		
УВ газы C_1-C_4	0,85	6,5
Бензин C_5-180 °C	1,97	15
Денормализат	79,95	610
Жидкий парафин	17,03	130
Сероводород	0,20	1,5

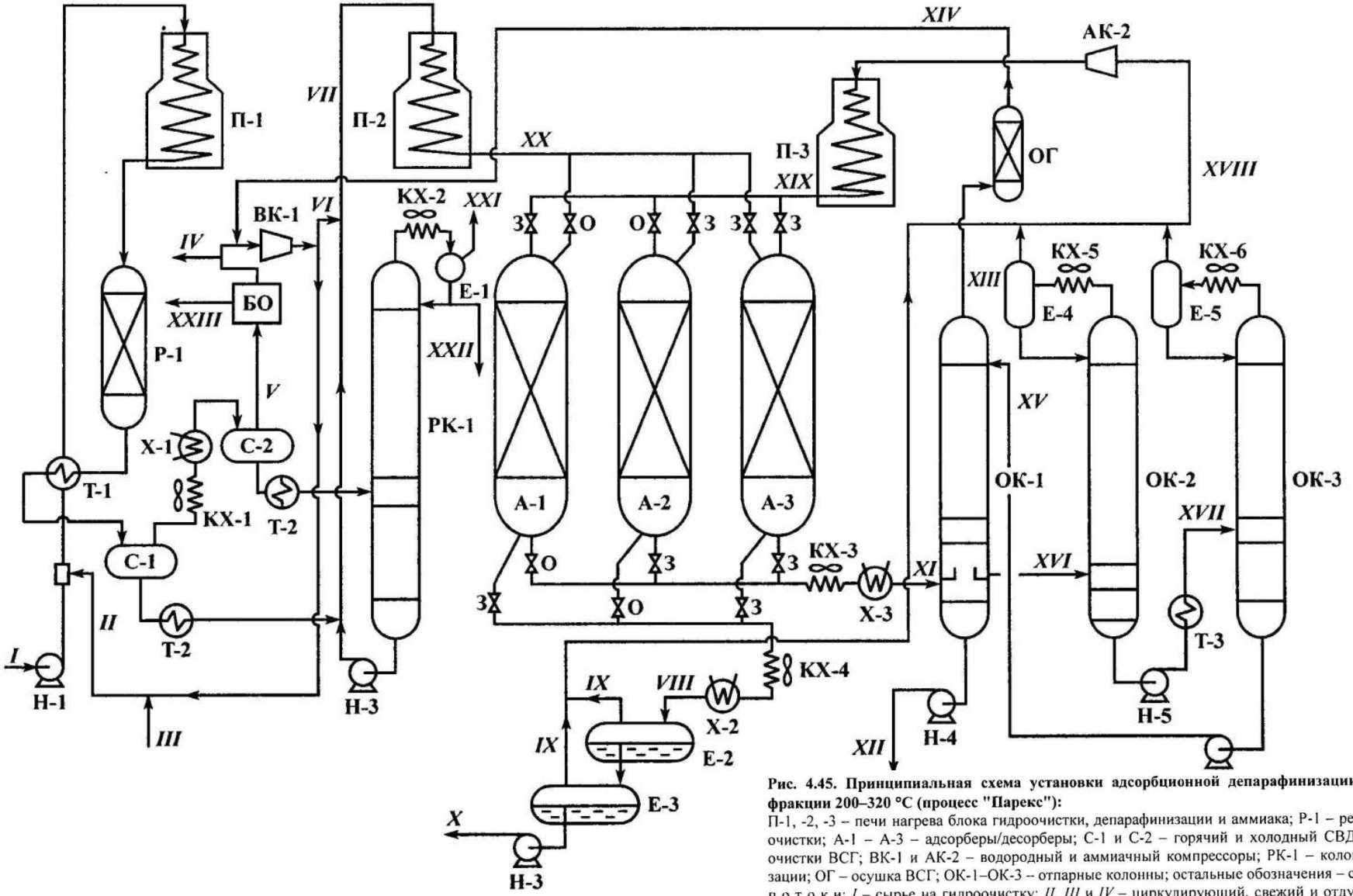


Рис. 4.45. Принципиальная схема установки адсорбционной депарафинизации дизельной фракции 200–320 °С (процесс "Парекс"):

П-1, -2, -3 – печи нагрева блока гидроочистки, депарафинизации и аммиака; Р-1 – реактор гидроочистки; А-1 – А-3 – адсорберы/десорберы; С-1 и С-2 – горячий и холодный СВД; БО – блок очистки ВСГ; ВК-1 и АК-2 – водородный и аммиачный компрессоры; РК-1 – колонна стабилизации; ОГ – осушка ВСГ; ОК-1–ОК-3 – отпарные колонны; остальные обозначения – см. рис. 4.41;

п о т о к и: *I* – сырье на гидроочистку; *II*, *III* и *IV* – циркулирующий, свежий и отдуваемый ВСГ блока гидроочистки; *V* – загрязненный сероводородом ВСГ; *VI* – циркулирующий ВСГ на адсорбцию; *VII* – смесь гидроочищенной фракции 200–320 °С с ВСГ; *VIII* – смесь сконденсированного жидкого парафина с аммиаком; *IX* – аммиак; *X* – товарный жидкий парафин; *XI* – смесь депарафинированной фракции 200–320 °С с ВСГ и примесью аммиака; *XII* – товарная депарафинированная фракция 200–320 °С; *XIII* – отпаренный ВСГ на осушку; *XIV* – осушенный ВСГ на циркуляцию; *XV* – вода на поглощение аммиака; *XVI*, *XVII* – аммиачная вода на отпарку аммиака; *XVIII* – аммиак на компрессию, нагрев и десорбцию; *XIX* – нагретый аммиак на десорбцию; *XX* – нагретая фракция 200–320 °С в смеси с ВСГ на адсорбцию; *XXI* – газ; *XXII* – бензиновая фракция; *XXIII* – сероводород

Качество исходной фракции 200-320 °С	
Содержание S, %, не более	0,01
Кинематическая вязкость, мм^2/с	4,5
Температура застывания, °С	-15
Температура вспышки, °С	73
Содержание н-алканов, %	18-23

Технологические параметры	
Температура в адсорбере, °С	380
Давление в адсорбере, МПа	0,8
Кратность ВСГ : сырье на адсорбцию (об.)	5:1
Кратность аммиак : н-алканы на десорбцию (об.)	4:1
Отбор жидкого парафина от потенциала, %	95
Чистота жидкого парафина по н-алканам, %	98,5-99,0

Показатели	Сырье (240-320 °С)	Жидкие парафины	Денормализат
Плотность, кг/м^3	817	770	828
Температура, °С			
застывания	-22	8	-60
помутнения	-19	9	-47
Содержание, % мас.			
н-парафинов	21,3	99	4,0
серы	0,01	-	0,011

Технология процесса деасфальтизации вакуумных остатков

Назначение процесса — удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и высоким содержанием серы – **подготовка сырья для топливной переработки;**

Сырье – мазуты и гудроны нефтей.

Целевой продукт - *деасфальтизаты,* используемые как сырье для процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга, гидрообессеривания;

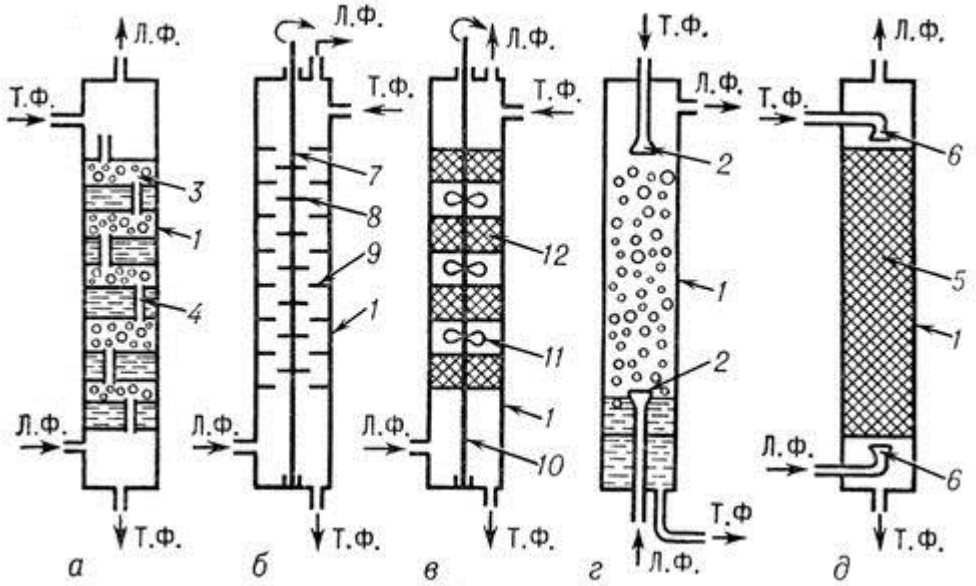
Побочный продукт – *асфальтиты (асфальты, фракция асфальтенов),* служащие сырьем для производства битумов или компонентами котельных топлив, С/Н = 9-11,6.

Таблица 4.4 — **Свойства деасфальтизатов одноступенчатой пропановой деасфальтизации, полученных на опытных установках**

Нефть	Вязкость при 100 °С, сСт	Коксуемость, %	Температура, °С		Содержание серы, %
			плавления	вспышки	
Волгоградская	22...25	0,8...1,2	43...45	270	0,4...0,5
Пермская	21...22	1,0...1,1	45...47	300	0,6
Туймазинская	20...23	0,9...1,2	48	270	1,8...2,0
Ромашкинская	21...23	1,0...1,2	52	270	2,3
Усть-балыкская	21	1,1	49	260	1,8
Самотлорская	20...21	1	44	280	1,7
Мангышлакская	18...19	0,65	65	255	0,2

ФХ-основы процесса экстракции

Рис. 4.1. Зависимость КТР для системы «масло из парафинистой нефти — фурфурол»

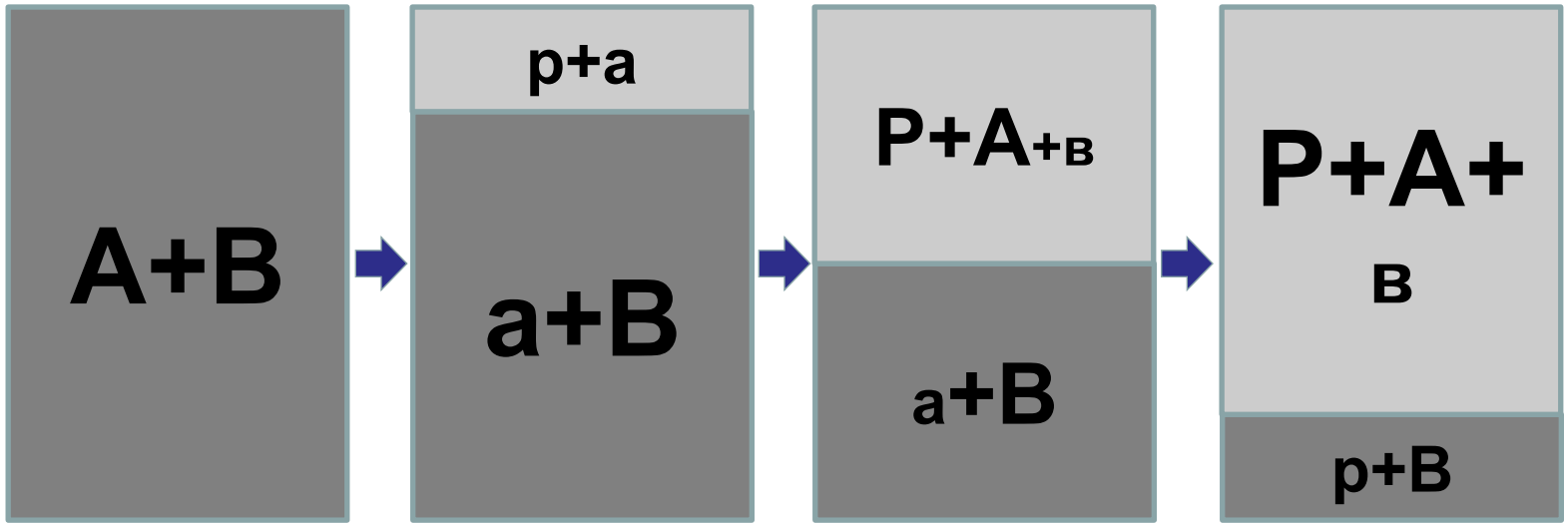


Схемы экстракционных колонн: а — колонна с ситчатыми тарелками; б — роторно-дисковый экстрактор; в — колонна с чередующимися смесительными и отстойными насадочными секциями; г — распылительная колонна; д — насадочная колонна; 1 — колонна; 2, 6 — распылители; 3 — ситчатая тарелка; 4 — переливные трубки; 5, 12 — насадки; 7, 10 — валы; 8 — плоский ротор; 9 — кольцевые перегородки; 11 — мешалки;

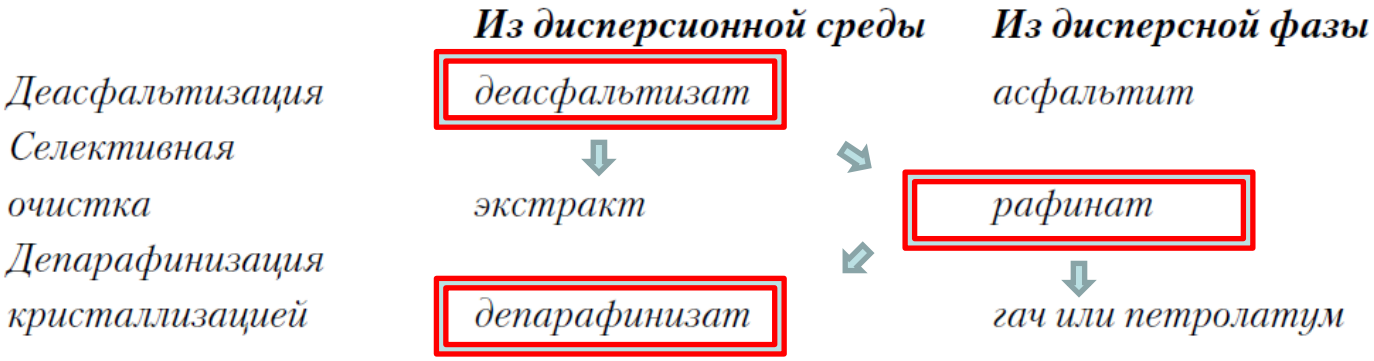
ФХ-основы процесса экстракции

Рис. 4.1. Зависимость КТР для системы
«масло из парафинистой нефти — фурфурол»

А – хорошо растворим
В – плохо растворим



ФХ-основы процесса экстракции



Основные показатели растворителя

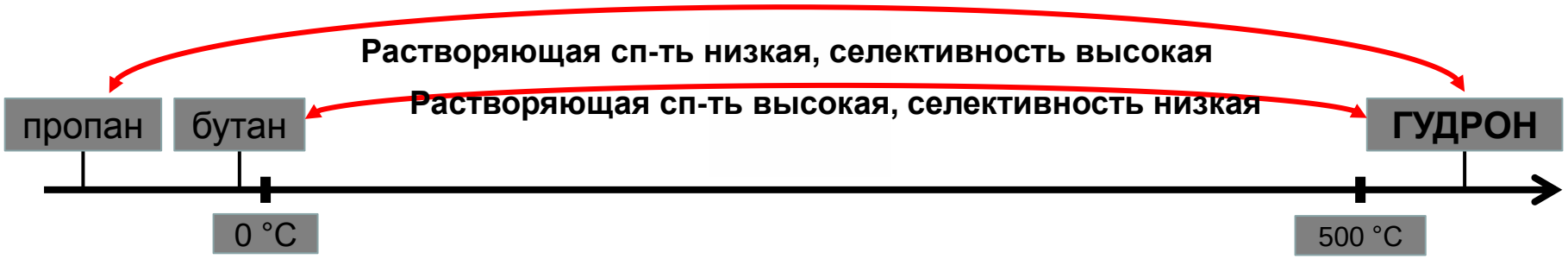
- Растворяющая способность – *абсолютная растворимость компонентов масляной фракции в определенном количестве растворителя*;
- Избирательность (селективность) – *способность растворять только компоненты определенной структуры*;

АНТИБАТНЫ

Основные «правила» экстракции

1. Растворяющая способность и селективность АНТИБАТНЫ.
2. Подобное растворяет подобное (признак подобия: близость строения молекул, близость температуры кипения).

Например, процесс деасфальтизации гудрона легкими алканами:
Алканы растворяют асфальто-смолистые отложения



3. *В промышленной практике:* экстракцией невозможно добиться полного извлечения нежелательного компонента, поэтому подбирая расход и условия ведения процесса, находят **оптимальное соотношение расхода целевого продукта и его качества** (соответствующие характеристики растворителя: *растворяющая способность и селективность*)

Сырье и продукты процесса деасфальтизации (различный фракционный состав)

Показатель	Нефть						
	волго-градская (жирнов-ская)	пермская	туйма-зинская	ромаш-кинская	ман-гышлак-ская	усть-ба-лыкская	самот-лорская
Маловязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С	330...400	300...400	300...400	300...400	300...400	320...400	340...400
Выход на нефть, %	16,2	18	15...17	15...17	16,3	13,3	12
Вязкость при 50 °С, сСт	8	7,3	7,4	7,2	6	7,7	8
Температура плавления, °С	7,5	15	14	13	23	10	8
Содержание серы, %	—	0,72	1,6	1,7	0,1	1,4	1,1
Дистилляты средней вязкости							
Пределы отбора, °С	400...480	400...500	400...450	400...450	400...450	400...450	400...450
Выход на нефть, %	16	7,6	8	8,4	10	7	8,7
Вязкость при 100 °С, сСт	6,5	5,4	6	6,3	5,1	5,5	5,2
Температура плавления, °С	29...31	32	34	34	37	27	23
Содержание серы, %	0,45	0,82	1,6	1,9	0,4	1,6	1,35
Вязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С		450...500	450...500	450...490	450...480	450...490	450...480
Выход на нефть, %		7,2	6	6,6	6,7	6,3	4,8
Вязкость при 100 °С, сСт		9,1	9,4	9,9	7,1	7,8	8,9
Температура плавления, °С		40	39	39	50	31	30
Содержание серы, %		0,9	1,8	2	0,57	1,9	1,55
Гудроны							
Начало кипения, °С	480	500	500	490	480	490	480
Выход на нефть, %	23,5	17,9	27	30	36,3	35,7	18,2
Вязкость условная при 100 °С	12...14	13...15	80	90	38	39	23
Коксуемость, %	8...9	–	12	16...18	11,6	17...20	11
Содержание серы, %	1,3	1,4	2,6	3	0,73	3,07	2,18

Таблица 4.4 — **Свойства деасфальтизатов одноступенчатой пропановой деасфальтизации, полученных на опытных установках**

Нефть	Вязкость при 100 °С, сСт	Коксуе-мость, %	Температура, °С		Содер-жание серы, %
			плавления	вспышки	
Волгоградская	22...25	0,8...1,2	43...45	270	0,4...0,5
Пермская	21...22	1,0...1,1	45...47	300	0,6
Туймазинская	20...23	0,9...1,2	48	270	1,8...2,0
Ромашкинская	21...23	1,0...1,2	52	270	2,3
Усть-балыкская	21	1,1	49	260	1,8
Самотлорская	20...21	1	44	280	1,7
Мангышлакская	18...19	0,65	65	255	0,2

Технология процесса деасфальтизации вакуумных остатков

Растворители — пентан-гексановая фракция 95-96-% чистоты (с примесями этана-бутана и гептана).

Избыток этана-бутана – повышается селективность экстракции, но повышается давление в колонне-экстракторе и системе регенерации растворителя.

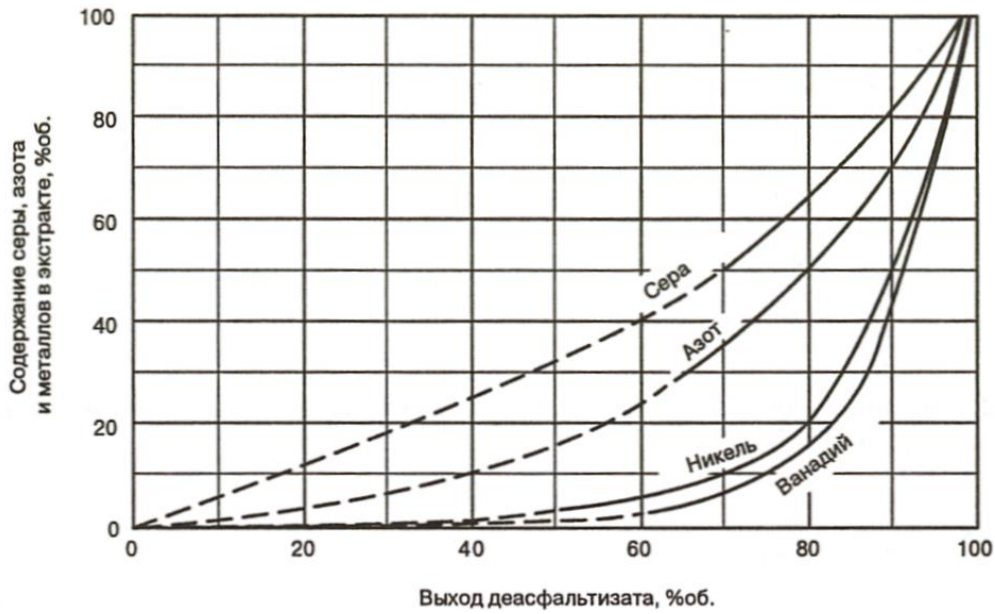
Избыток гептана – снижается селективность (избирательность) процесса, ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудшается цвет).

Избыток олефинов - снижается селективность, ухудшается качество деасфальтизата (возрастает содержание смол и полициклических ароматических УВ в деасфальтизате).

Чем тяжелее растворитель:

- Тем выше его растворяющая способность (меньше его количество для заданной производительности по деасфальтизату);
- Тем ниже селективность растворителя;

<u>Сера, металлы и азот концентрируются в крупных молекулах, смолах и асфальтенах!!!</u>



Технология процесса деасфальтизации вакуумных остатков

Качество сырья.

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

Гудрон с легкими фракциями (до 500 °С) – снижена селективность экстракции
+ ухудшаются показатели деасфальтизата по коксуемости и вязкости
Легкие фракции играют роль промежуточного растворителя!!!

Концентрированный гудрон – малый выход деасфальтизата.

Таблица 4.5 — **Результаты деасфальтизации остатков различного фракционного состава из грозненской парафинистой нефти**

Исходный продукт	Выход исходного продукта, % мас., от нефти	Выход деасфальтизата, % мас., от исходного продукта	Свойства деасфальтизата		Свойства смолисто-асфальтеновых веществ	
			вязкость при 10 °С, сСт	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

Технология процесса деасфальтизации вакуумных остатков

Температурный режим экстракции *(алканы обладают аномальной растворяющей способностью).*

50-70 °С — высокая растворяющая способность, низкая избирательность

85 °С и выше — высокая избирательность, низкая растворяющая способность, удаляются только тяжелые асфальтены.

САВ нерастворимы при любых температурах!

Кратность растворителя к сырью.

При избытке растворителя:

- возрастают затраты энергии на регенерацию растворителя в кипятильниках;
- снижается производительность установок по исходному сырью;
-Снижается избирательность растворения.

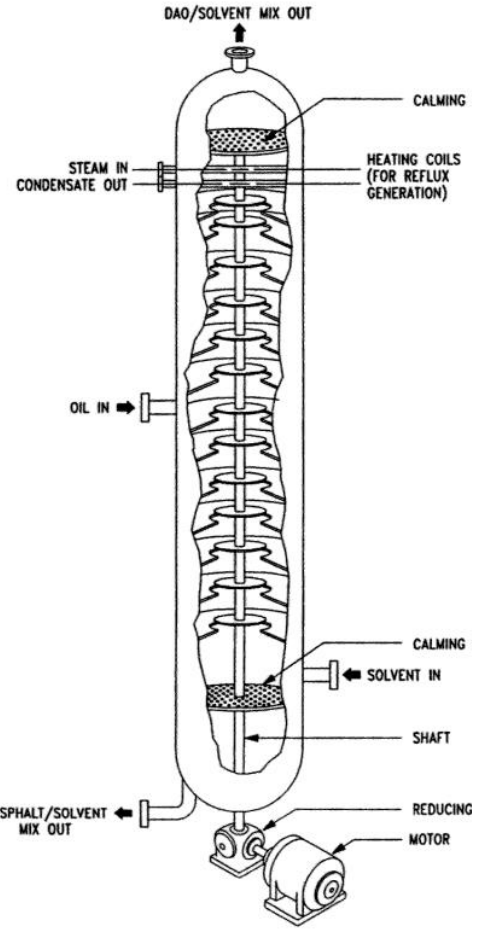
Процесс	ROSE	ROSE	ROSE	*Отечеств.*	DEMEX	Solvahl
Лицензиар	Kerr-McGee	Kerr-McGee	Kerr-McGee	СССР	UOP	IFP
Растворитель	Изобутан	Н-бутан	Н-пентан	Пропан	Легкие алканы	Гептан
Сырье	Гудрон	Гудрон	Гудрон	Мазут	Гудрон	-
Выход деасфальтизата, %	58,2	70,0	79,1	72	56-80	-
Плотность, % от сырья	95	96	97	-	94-96	-
Коксуемость, % от сырья	37	51	65	-	-	-
Степень обессеривания, %	22	15	9	31-33	19-31,5	-
Степень деазотирования, %	-	-	-	78-80	32-55	-
Степень удаления V, %	94	84	68	96	81-94	-
Степень удаления Ni, %	89	77	58	94,4	81-94	-

Технология процесса деасфальтизации вакуумных остатков

Показатель	Сырье – гудроны из нефтей				
	западно-сибирских	туркмено-узбекских	волго-уральских (туйма-зинской, ромашкин-ской)	пермских	волгоград-ских (жир-новской, коробков-ской)
Число ступеней деасфальтизации	1	2	1	1	1
1-я ступень					
Кратность пропан : сырье (по объему)	5 : 1	7 : 1	5 : 1	7 : 1	8 : 1
Температура в экстракционной 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 экстракционной колонне, °С					
верх	63...65	70...72			
низ	50...52	53...60			

Одноступенчатая деасфальтизация

Соотношение «растворитель/гудрон» = 4-6
Выход деасфальтизата – (39-45 %)



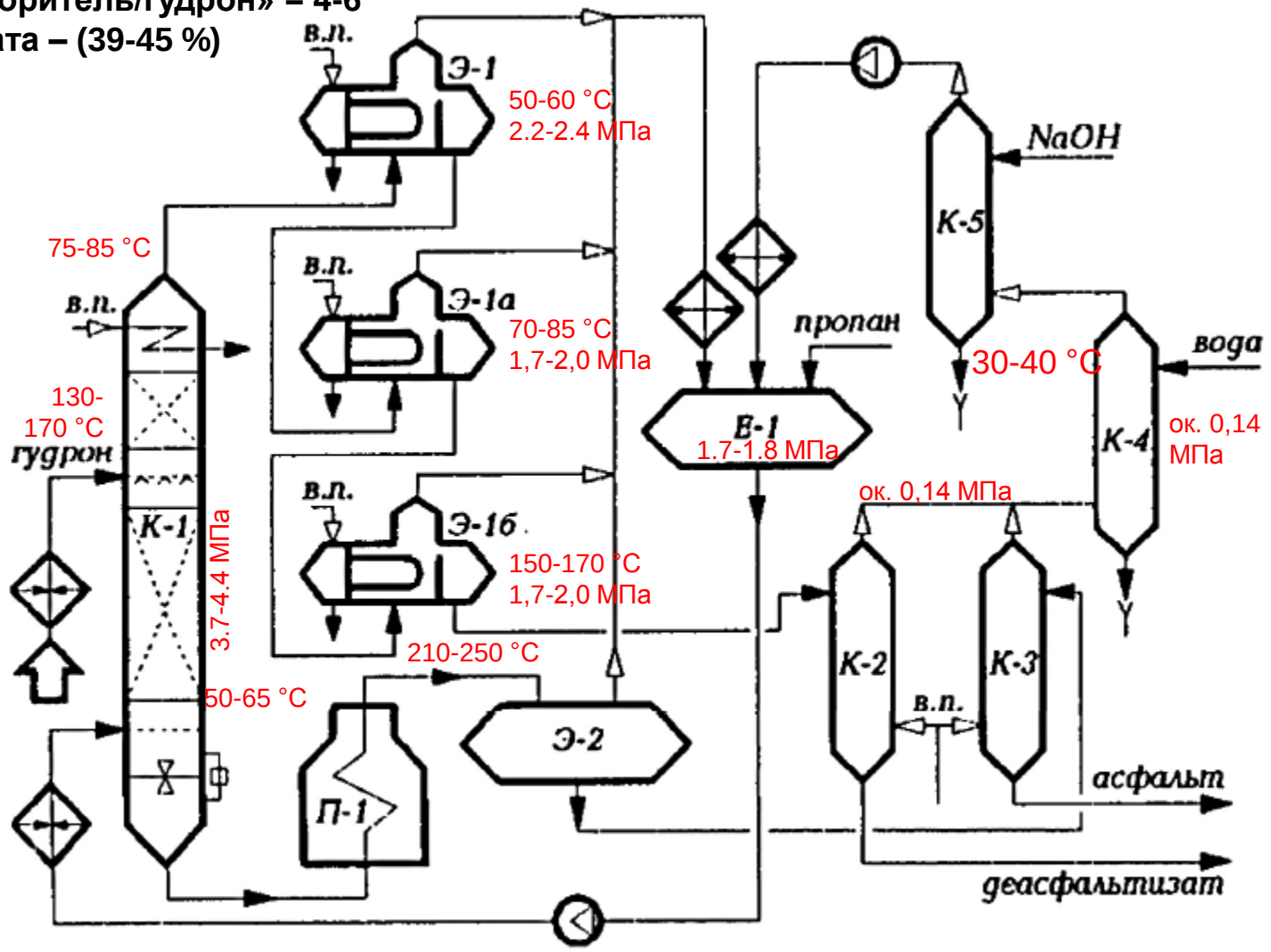


Рис. 4.6. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

Одноступенчатая деасфальтизация

Цилиндрическая экстракционная колонна оснащена уголковыми отбойниками жалюзийного типа (горизонтальные чередующиеся) или перфорированными тарелками. Иногда используют роторно-дисковый контактор.

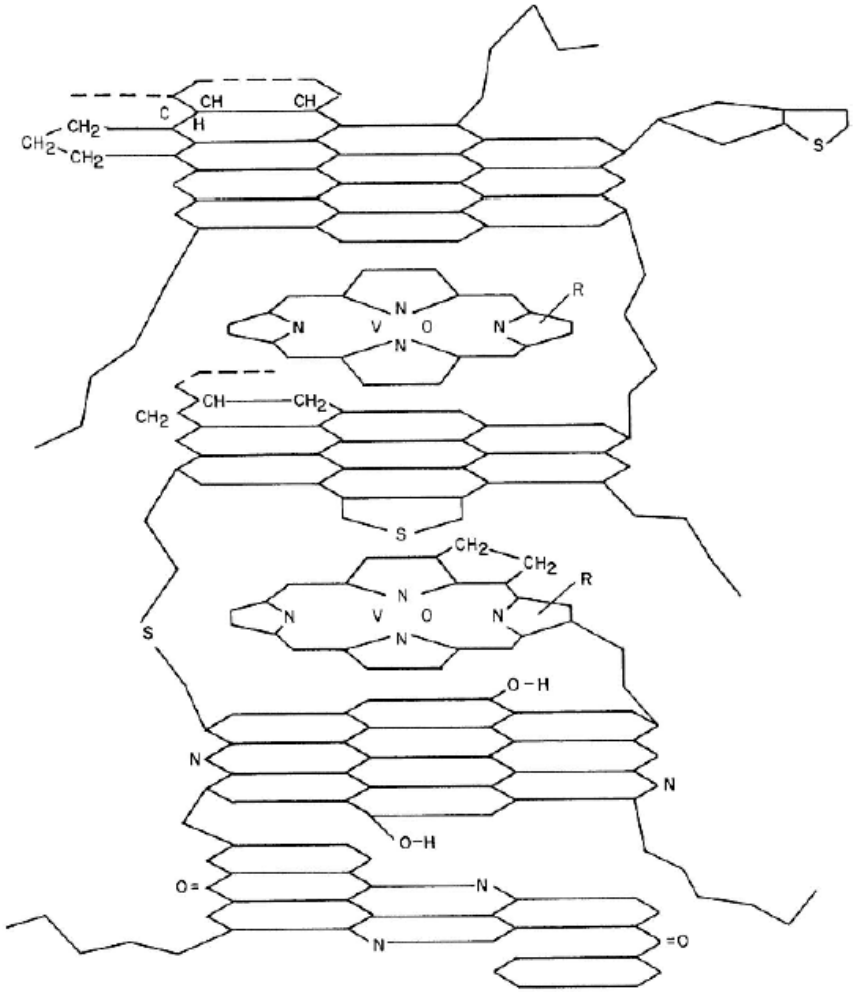
Способы регенерации растворителя:

- Испарение растворителя;
- Сверхкритическое разделение: при КТР масла и смолы выделяются из растворителя в отдельную фазу (дешевле на 20-30 %);

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

Одноступенчатая деасфальтизация

Таблица 6-13. Выходы и качество продуктов деасфальтизации растворителем

Свойство	Ед. изм.	Сырье 1	Сырье 2
Сырье			
Плотность	°API	8,2	13,8
Относительная плотность		1,0129	0,9738
Содержание серы	масс. %	3,9	0,6
Содержание азота	мг/кг	3100	2100
Содержание никеля	мг/кг	19	2
Содержание ванадия	мг/кг	61	11
Коксуемость по Конрадсону	масс. %	19	13
Вязкость при 99 °C	мм²/с	500	375
Деасфальтизат			
Выход	об. % (жидк.)	83	75
Плотность	°API	14,4	19,5
Относительная плотность		0,9698	0,9371
Содержание серы	масс. %	3,55	0,47
Содержание азота	мг/кг	2000	1200
Содержание никеля	мг/кг	3	0,3
Содержание ванадия	мг/кг	11	1,3
Коксуемость по Конрадсону	масс. %	8,4	4,7
Вязкость при 99 °C	мм²/с	92	79
Асфальт			
Выход	об. % (жидк.)	17	25
Относительная плотность		1,125	1,0839
Содержание серы	масс. %	5,6	0,94
Температура размягчения (КиШ*)	°C	150	93
Вязкость при 204 °C	мм²/с		100

Примечания:
Сырье 1: начальный пробег на вакуумном остатке ближневосточной нефти.
Сырье 2: вакуумный остаток с установки обессеривания атмосферного остатка ближневосточной нефти.
*КиШ — метод «кольца и шара».