

Р. Р. Гайнуллин, Э. Т. Гизятуллин, Н. Л. Солодова,
А. И. Абдуллин

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДАМИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Ключевые слова: депарафинизация, n-парафин, депарафинизат, топливо, масло, растворитель, карбамид, цеолит.

В статье рассматриваются способы получения низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации. Приведены наиболее распространенные процессы депарафинизации, описаны основы процессов, технологические параметры, разновидности и способы применения в промышленности.

Keywords: dewaxing, n-paraffin, dewaxing product, fuel, oil, solvent, carbamide, zeolite.

This article describes manners to obtaining of waxy oil products on the basis of dewaxing methods. Educed the most widespread dewaxing processes, described the basics of the process, technological parameters, varieties and methods of using in the industry.

Введение

В связи с суровыми климатическими условиями нашей страны, задача производства низкозастывающих нефтепродуктов, удовлетворяющих современным и перспективным экологическим требованиям, особенно актуальна. Доказательством этого является постоянно растущий спрос на высококачественные низкозастывающие и малосернистые дизельные и авиационные топлива, гидрожидкости и масла. Однако ресурсы сырья, используемого для получения низкозастывающих нефтепродуктов (малопарафинистые нефти нафтенового основания), практически исчерпаны. Поэтому возникла необходимость в переработке и получении указанных нефтепродуктов из парафинистых нефтей.

Неудовлетворительные низкотемпературные свойства нефтяных дистиллятов (как прямогонных, так и вторичного происхождения) определяются в основном присутствием в дистиллятах парафиновых углеводородов нормального и слаборазветвленного строения, обладающих высокими значениями температуры кристаллизации. При увеличении числа атомов углерода в молекуле n-алканов температура застывания их линейно увеличивается.

Поэтому понижение температуры приводит к быстрому снижению подвижности дистиллятов, структурообразованию и выпадению осадка. В зависимости от природы исходных нефтей среднестиллятные фракции содержат от 9 до 32% (масс.) n-парафиновых углеводородов. Для получения низкозастывающих дистиллятов содержание n-парафинов не должно превышать 2-7% мас. в зависимости от химического состава дистиллята [1].

Основными способами получения высококачественных низкозастывающих масел, дизельных и авиационных топлив из дистиллятных фракций парафинистых нефтей являются:

- снижение температуры конца кипения дистиллятных фракции, что ограничивает содержание высококипящих n-парафинов в тяжелой части дистиллятов.

- смешение с более легкой фракцией, приводящее к снижению температуры застывания топлива за счет увеличения содержания в нем n-алканов C₆-C₁₄.

- добавление присадок, улучшающих прокачиваемость нефтепродукта при низких температурах и снижающих температуру застывания и помутнения [2].

- снижение температуры застывания, помутнения и фильтруемости путем процесса депарафинизации. Этот процесс основан на выделении нормальных парафинов из нефтяных фракций или изменении их углеводородного состава. К первому типу процессов относятся: депарафинизация кристаллизацией из растворов, карбамидная депарафинизация, электродепарафинизация, адсорбционная (цеолитная) и микробиологическая депарафинизация. Ко второму – каталитическая гидродепарафинизация [3,4]. Далее подробно будут рассмотрены разновидности процесса депарафинизации.

Депарафинизация кристаллизацией

Процесс проводится с целью удаления твердых парафинов при охлаждении сырья в смеси с избирательными растворителями и основан на разной растворимости углеводородных компонентов. В промышленности используют большое количество избирательных растворителей: кетоны, бензол, толуол и их смеси, сжиженный пропан, легкие бензиновые фракции и др. При этом достигаются конечные температуры охлаждения и фильтрования до минус 60 – 80°C и с использованием не только аммиачного, пропанового (температура застывания масла достигается до -20°C), но и этанового (температура застывания масла достигается до -30°C) циклов охлаждения [5].

Различают процессы: обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от -10°C до -15°C и глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания -30°C и ниже. На сегодняшний день наибольшее распространение среди растворителей получили кетон-ароматические растворители: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом, за рубежом – смесь МЭК с метилизобутилкетонам. Углеводородные компоненты, входящие в состав сырья, по характеру их застывания можно подразделить на две группы: 1) низкозастывающие компоненты, теряющие подвижность при охлаждении вследствие вяз-

костного застывания; 2) кристаллизующиеся или структурно-застывающие компоненты при охлаждении.

В первом случае температура застывания может быть понижена путем удаления низкоиндексных компонентов (высокомолекулярные САВ и полициклическая ароматика с короткими боковыми цепями). Во втором случае – удалением самих кристаллизующихся компонентов (твердые парафины или церезины), либо ограничением их действия путем ввода депрессаторов (ПАВ). Депрессаторы тормозят образование новых центров кристаллизации – кристаллических зародышей. Благодаря такому воздействию образуются компактные кристаллические структуры, не связанные друг с другом в кристаллическую сетку, что приводит к понижению температуры застывания [6]. К жидким или низкозастывающим компонентам относятся: алкилнафтоновые и алкилнафтоароматические углеводороды. К твердым или кристаллизующимся компонентам масел относятся: нормальные алканы и маловетвленные симметричные углеводороды.

Растворители, применяемые в процессе депарафинизации должны обладать следующими свойствами: 1) при температуре процесса растворять жидкие и не растворять твердые углеводороды сырья; 2) способствовать образованию крупных кристаллов и обеспечивать минимальный ТЭД (температурный эффект депарафинизации) – разность между конечным охлаждением и застыванием депарафинированного масла; 3) иметь среднюю температуру кипения и низкую температуру застывания; 4) быть коррозионно-неагрессивным [7].

В зависимости от вида растворителя существует достаточное количество технологических схем процесса депарафинизации кристаллизацией. Рассмотрим некоторые из них.

Депарафинизация в растворе кетон-ароматических растворителей. В качестве ароматической составляющей применяется бензол и толуол, а в последнее время – только толуол. Изменяя соотношение кетона и ароматического компонента в смеси, позволяет применять их для депарафинизации сырья любой вязкости и фракционного состава при различных температурах процесса и получать масла с широким диапазоном температур застывания. Данный процесс проводится по двухступенчатой схеме с отмывкой гача на второй ступени фильтрования при более высокой температуре. Это позволяет снизить содержание масла в гаче или петролатуме по сравнению с одноступенчатым процессом. Установка представлена из двух частей: кристаллизации и фильтрования; регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла (фильтрата) и гача. В первой части: фильтрат путем последовательного охлаждения в холодильниках, регенеративных кристаллизаторах поступает на охлаждение аммиачным циклом до температуры фильтрования. Затем охлажденная суспензия твердого углеводорода в масле поступает на фильтрацию и через вакуумный приемник фильтрат уходит на регенерацию растворителя. Осадок (парафиновая лепешка) снимается с фильтров двух ступеней и

промывается холодным растворителем для более полного удаления масла. Во второй части технологической схемы регенерация растворителя из раствора фильтрата осуществляется в четыре ступени в сложных отпарных колоннах. Проходя последовательно четыре колонны, пары растворителя отделяются от жидкости и выводятся сверху, а жидкая часть поступает в следующую колонну и на орошение. Регенерация растворителя из раствора гача осуществляется в три ступени в отпарных колоннах. В зависимости от качества исходного сырья и необходимой глубины депарафинизации выход депарафинированного масла составляет обычно 65-85% [7].

Использование МЭК вместо ацетона в качестве осадителя твердых парафинов позволяет увеличить выход депарафинированного масла примерно на 2-5% (масс.), снизить температурный эффект депарафинизации в среднем на 5°C, расширить пределы оптимальных концентраций кетона, что делает процесс более гибким, снизить потери растворителя и улучшить расходные показатели (на 1 т. депарафинированного масла): снижается количество пара и электроэнергии, и практически в 2 раза – количество воды [7].

Депарафинизация в растворе пропана. Есть два варианта осуществления данного процесса: с аммиаком (хладоагентом), используемым в основном на последней стадии охлаждения, либо за счет испарения из раствора в вертикальных или горизонтальных аппаратах самого пропана, для чего обязательным является наличие компрессоров на установке. Данный процесс является экономичным и простым, а так же исключается линия инертного газа, т.к. пропан используется и для отдувки осадка на фильтре. Существенным отличием пропановой депарафинизации от МЭК является большая скорость охлаждения при низких температурах вследствие малой вязкости раствора. В процессе охлаждения остаточного сырья образуются крупные дендритные кристаллы, обеспечивающие высокую скорость фильтрования, а в случае дистиллятного сырья, наоборот, из-за образования мелкокристаллической структуры. Благодаря высокой растворяющей способности пропана кратность к сырью у него небольшая – от 0.8:1 до 2:1 (об.). Однако, высокая растворимость твердых углеводородов требует более низких температур, что приводит к увеличению ТЭД на 15-20°C, что является недостатком [7]. При этом процессе сырье смешивается со сжиженным пропаном, охлаждается и поступает в кристаллизатор, где за счет дросселирования происходит испарение пропана, предварительно охлажденного до -30°C ÷ -45°C (в данном случае пропан охлаждается за счет испарения части его). Затем суспензия подается в барабанные фильтры. Раствор депарафинированного масла пройдя теплообменники поступает в секцию регенерации растворителя. Осадок с барабана отдувается пропаном. Основная масса пропана из раствора фильтрата и петролатума отгоняется в паровых испарителях и отпарных колоннах. Примерный выход депарафинированного масла составляет 74 – 76%.

Депарафинизация в растворе дихлорэтан – метиленхлорид. Данный процесс широко используется на зарубежных заводах под названием Di-Me для производства низкозастывающих дистиллятных и остаточных масел. Дихлорэтан (50 – 70%) используют как растворитель и осадитель твердых углеводородов, а метиленхлорид (50 – 30%) – в качестве растворителя масла. Использование такой смеси растворителя позволяет получить экономическую эффективность путем снижения расходов на холод, поскольку процесс можно проводить при температурах близких к температуре застывания депарафинированного масла (ТЭД от 0 до – 1°C). По сравнению с депарафинизацией в растворе пропана, в данном случае кратность разбавления сырья растворителем увеличена до 1:3 – 1:6 (об.) [7]. Депарафинизация в растворе дихлорэтан – метиленхлорид может проводиться по двум ступеням. При одноступенчатой схеме получают масла с температурой застывания –20°C и парафины с содержанием масла 2 – 6% (масс.). Работа установки по двухступенчатой схеме позволяет получить парафины с содержанием масла менее 2% (масс.). Высокая скорость фильтрования суспензии твердых углеводородов (до 200 кг/(м²·ч) по сырью) является одним из достоинств процесса.

Другим достоинством является негорючесть растворителя и отсутствие образования взрывчатых смесей. К недостаткам процесса можно отнести термическую нестабильность растворителей при 130 – 140°C с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения. Установка аналогична процессу депарафинизации в растворе кетон-ароматических растворителей. Соотношение растворителей в смеси может быть разнообразным, в зависимости от получаемого масла от 35:65 (цилиндровое) до 50:50 (машинное, индустриальное).

Процесс депарафинизации «Дилчил». Данный процесс может быть использован для депарафинизации рафинатов из любого масляного сырья. Растворитель представляет собой смесь метилэтилкетона с метилизобутилкетонами или толуолом. Данный процесс позволяет получить масла с температурой застывания до – 55°C. При одноступенчатой схеме фильтрования можно получать гач с содержанием масла 3 – 15% (масс.) [7]. При применении двухступенчатой схемы получают парафины с содержанием масла менее 0,5% (масс.). Особенностью процесса является метод его проведения: прямое впрыскивание растворителя (предварительно охлажденного в теплообменнике и аммиачном холодильнике) в нагретое сырье и их дальнейшее перемешивание в кристаллизаторе «дилчил». Этот метод позволяет получить компактные разрозненные кристаллы сферической формы. Внутренний слой этих кристаллов состоит из первичных зародышей высокоплавких парафинов, а внешний слой образован из кристаллов низкоплавких углеводородов. Благодаря такой компактной сферической форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать высоких выходов депарафинированного масла при одновременном снижении вдвое содержание масла в гаче. Температурный гра-

диент депарафинизации в этом процессе составляет от 0 до 7°C.

Глубокая (низкотемпературная) депарафинизация. Данный процесс применяется для производства низкозастывающих маловязких масел (авиационное, трансформаторное, арктическое, конденсаторное и др.) в растворе кетон – толуол при температуре конечного охлаждения и фильтрования суспензии от –62°C до –64°C. Поскольку испарение сжиженного аммиака не позволяет достигнуть такой температуры, в процессе используется в качестве хладагента сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются преимущественно нормальные алканы, которые входят в состав рафинатов низкокипящих масляных фракций и образуют крупные кристаллы. Этот факт позволяет получать масла с температурой застывания от –45°C до –55°C [7]. По сравнению с обычной депарафинизацией, в результате данного процесса происходит более резкое изменение показателей качества депарафинированного масла. Как и технологическая схема депарафинизации в растворе дихлорэтана–метиленхлорида, технологическая схема данного процесса аналогична депарафинизации в кетон–ароматическом растворителе, за исключением конечного охлаждения в этановом цикле. Глубокую депарафинизацию проводят с фильтрованием в две, иногда в три ступени, последовательно повышая температуру.

Карбамидная депарафинизация

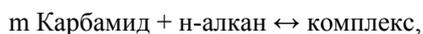
Карбамидная депарафинизация основана на способности карбамида образовывать кристаллические комплексы (аддукты) с парафиновыми углеводородами нормального строения.

Это промышленный процесс, применяемый при производстве низкозастывающих топлив, маловязких масел и жидких парафинов – ценного нефтехимического сырья (используются при производстве синтетических жирных кислот и спиртов, α-олефинов, моющих средств, ПАВ и др.). Этот процесс отличается от депарафинизации избирательными растворителями тем, что для выделения твердых углеводородов сырье или его растворы не нужно охлаждать до низких температур, т.е. процесс можно проводить при положительных температурах [6,7].

Карбамид (мочевина) (NH₂)₂CO, представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, низших спиртах и не растворимое в углеводородных растворителях. В процессе комплексообразования кристаллы карбамида переходят из тетрагональной структуры в гексагональную структуру. Последние имеют полости, в которых могут располагаться парафины нормального ряда. Связь между молекулами карбамида, а значит, образование полостей «сотов», осуществляется за счет межмолекулярной водородной связи. В образовании этой связи участвует атом кислорода одной молекулы и атом водорода амидной группы другой молекулы, а сами молекулы повернуты по отношению друг к другу на 120° [7]. По другим представлениям при образовании комплекса большое число молекул

карбамида навивается на молекулу нормального алкана с образованием полости с поперечным сечением 5-6 А. В этой полости располагается молекула нормального алкана, имеющая в поперечном сечении 3,8-4,2 А. Любая другая молекула, имеющая большие размеры в поперечном сечении, не может образовать комплексы с карбамидом, если только она не имеет длинную углеводородную цепь нормального строения [8].

Процесс комплексобразования обратим: образующийся комплекс при нагревании распадается:



где m - отношение числа молей карбамида и n -алкана (обычно $m \sim 0,7 \cdot n$, где n - число углеродных атомов n -алкана).

Результаты карбамидной депарафинизации зависят от множества факторов. Необходимым условием процесса комплексобразования является наличие в системе активатора - облегчающего и ускоряющего образование комплекса. В качестве активаторов процесса наибольшее распространение получили вода, спирты (метилловый, этиловый, изопропиловый), кетоны (ацетон, МЭК), низкомолекулярные хлорированные углеводороды и др. Активатор, являясь полярным веществом, способствует гомогенизации среды, ослабляет связи парафиновых углеводородов с другими компонентами сырья, способствует перестройке кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную, повышая тем самым его активность [9].

При карбамидной депарафинизации широко используют большое число разнообразных по структуре растворителей. Кроме создания гомогенной фазы, растворители обеспечивают легкость перемешивания и транспортировки компонентов, участвующих в процессе депарафинизации. Кроме того они используются для промывки комплексов. Растворителей, которые одинаково хорошо растворяли бы как нефтепродукт, так и карбамид не существует. Поэтому применяются растворители, растворяющие только один из компонентов, участвующих в комплексобразовании: нефтепродукт или карбамид. К первым относятся галоидалкилы, кетоны, некоторые спирты, углеводороды или фракции углеводородов с низкой температурой кипения. К растворителям, применяемым на практике и растворяющим только карбамид, относятся вода и водные растворы низкомолекулярных спиртов [8].

Образование комплексных соединений карбамида является экзотермическим процессом, тепловой эффект которого в расчете на один атом углерода в молекуле n -алкана составляет $\sim 6,7$ кДж. Комплексобразование целесообразнее по условиям равновесия проводить при высокой концентрации карбамида и относительно низкой температуре, что является важным достоинством процесса. Обычно процесс карбамидной депарафинизации дизельных дистиллятов ведут при 20—35, масляных — при 30—40°C [6]. Другим существенным преимуществом карбамидной депарафинизации является значительно более высокая селективность по отношению к нормальным парафиновым углеводородам, что

определяет большой выход денормализата (75 - 90 % масс.).

Большое влияние на результаты процесса оказывает наличие различных примесей в очищаемой фракции. Смолы, содержащиеся в нефтепродуктах, не только замедляют комплексобразование, но и ухудшают качество полученных продуктов. Сернистые, кислород- и азотсодержащие вещества отрицательно влияют на комплексобразование. Отрицательное влияние примесей заключается в том, что, адсорбируясь на комплексе, они затрудняют рост кристаллов комплекса. В связи с этим желательно подвергать карбамидной депарафинизации фракции, предварительно очищенные, например, в процессе гидроочистки.

С повышением температуры кипения фракции эффективность карбамидной депарафинизации падает. Это связано с тем, что в высококипящих фракциях парафины имеют значительное количество высокоплавких углеводородов гибридного строения, не образующих комплекса с карбамидом, т.е. с повышением температуры кипения фракции доля парафинов нормального строения, как правило, уменьшается. Этим объясняется ограниченность использования карбамидной депарафинизации для снижения температуры застывания только дизельных и легких масляных фракций.

Количество карбамида, необходимое для депарафинизации, обычно подбирают экспериментальным путем для каждого типа сырья, как правило, оно колеблется в пределах 70-150% на сырье [8].

Процесс комплексобразования проводят при интенсивном перемешивании, которое способствует более тесному контакту компонентов реагирующей смеси и тем самым интенсифицирует процесс. При благоприятных условиях комплексобразование завершается даже в первые минуты контакта, однако для более полного извлечения n -парафинов время контакта увеличивают до 0,5-1 ч. Для сокращения продолжительности контакта целесообразно введение «затравки» - комплекса, образованного ранее карбамидом и n -парафиновым углеводородом [8,10].

Разработаны и внедрены различные варианты карбамидной депарафинизации, различающиеся по агрегатному состоянию применяемого карбамида, природе растворителя и активатора, оформлению реакторного блока, способу отделения и разложения комплекса, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. В настоящее время для депарафинизации нефтяных фракций карбамидом применяется несколько технологических схем, например депарафинизация с кристаллическим карбамидом и депарафинизация в спиртовом растворе карбамида. Основные этапы процесса — образование карбамидного комплекса, отделение его, промывка и деструкция, регенерация.

Образование комплекса, требующее тесного контакта карбамида и нефтяной фракции, происходит или в мешалке, или в трубчатом реакторе с принудительным перемешиванием при помощи насосов. При этом реагирующая смесь охлаждается водой. Использование низкокипящих растворителей дает возможность отводить тепло из реактора за

счет частичного испарения растворителя. Отделение комплекса от депарафинированного продукта осуществляется отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием.

Комплекс-сырец, представляющий собой белый сметанообразный продукт, увлекает с собой некоторое количество нефтяной фракции. При разрушении комплекса эта фракция попадает в парафин и делает его непригодным для дальнейшего использования. Поэтому вводится стадия промывки комплекса-сырца лигроином (пределы выкипания 180—220°C). Промывка обычно проводится в две или три ступени, расход лигроина составляет от 40 до 140% на сырье. Деструкция промытого комплекса происходит при нагревании его до 70—75°C [11]. Свободный карбамид растворяется в водной среде, а парафины отстаиваются. Заключительная стадия - регенерация карбамида и растворителей, освобождение депарафинированного продукта от растворителей. В результате получают депарафинированный продукт с более низкой температурой застывания, чем у исходного сырья, и парафины (экстракт), состоящие в основном из парафиновых углеводородов нормального строения. Регенерированные карбамид и растворители возвращают в систему.

Адсорбционная депарафинизация

Депарафинизация адсорбентами типа молекулярных сит. В последнее время появились адсорбенты типа молекулярных сит, которые отличаются от других адсорбентов. Если полярные (алюмосиликаты, силикагели и др.) адсорбенты делят смеси углеводородов по их химической природе, а активные угли – по склонности к кристаллизации, то молекулярные сита разделяют смесь углеводородов по их форме и размеру молекул. Молекулярные сита – кристаллические вещества, кристаллы которых пронизаны однотипными порами молекулярных размеров. В эти поры могут проникать и задерживаться только те молекулы, поперечные размеры которых меньше диаметра поры. Среди углеводородов различных структур наименьшим поперечным размером обладают нормальные алканы, которые имеют практически неизменный поперечный размер 4,9 А от C₃ до C₁₄. Молекулярные сита относятся по своей химической природе к естественным или синтетическим цеолитам, кристаллы которых состоят из групп SiO₄ и AlO₄, между которыми расположены ионы щелочных или щелочно-земельных металлов. Углеводородные смеси можно обрабатывать молекулярными ситами в паровой и жидкой фазах. Следует отметить, что целесообразно будет подвергать депарафинизации молекулярными ситами узкие масляные фракции не столько для снижения температуры застывания, сколько для выделения n-парафинов [9].

Процесс цеолитной депарафинизации «Парекс». Разработан в Германии, основным назначением которого является получение жидких нормальных парафинов высокой степени чистоты и денормализаторов – компонентов зимних и арктических

сортов реактивных и дизельных топлив, преимущественно из дистиллятных керосиновых и дизельных фракций. Получаемые парафины используются в качестве сырья для производства БВК (белково-витаминного концентратов), моющих средств, ПАВ и др. Сырье изначально подвергается гидроочистке. В качестве адсорбента используется цеолит цеосорб 5АМ (типа СаА). Используемый адсорбент – цеолит, обладающий молекулярно-ситовым эффектом, избирательно адсорбирует n-алканы из смесей их с углеводородами изо- или циклического строения. Процесс проводится в среде водородсодержащего газа, являющегося газом-носителем сырья, что позволяет увеличить межрегенерационный период установки. Десорбция осуществляется нагретыми парами аммиака – вытеснителя адсорбированных n-алканов. Обе стадии процесса являются парофазными, осуществляются при температуре около 380°C и давлении 0,5 – 1 МПа. Длительность адсорбции примерно в 2 раза меньше десорбции. Поэтому на установке предусмотрены 3 адсорбера со стационарным слоем адсорбента (цеолита), один из которых работает в режиме адсорбции, а два других – в режиме десорбции [6].

Электродепарафинизация

Альтернативой вышеизложенным способам депарафинизации является процесс электродепарафинизации как одного из простейших методов. Процесс основан на эффектах электрофореза, диэлектрофореза и диполофореза [12]. Суть его заключается в создании на кристаллах твердых углеводородов парафинсодержащего сырья (при его охлаждении) электрического заряда с помощью депрессорных присадок с последующим выделением твердой фазы в электрическом поле на электродах. В результате получают нефтепродукты с улучшенными низкотемпературными свойствами. Существует два способа электродепарафинизации: 1) с возможностью агломерирования парафина без его осаждения; 2) выделение парафинов осаждением на электродах. В первом случае используется поле переменного тока, преимуществом которого является значительное увеличение скоростей охлаждения и фильтрации или центрифугирования. Во втором случае используется постоянное электрическое поле, с выделением парафина на положительном и отрицательном электродах.

На качество депарафинированных продуктов так же оказывает влияние время осаждения. Скорость осаждения и выход парафина при электродепарафинизации можно увеличить путем добавления специальных веществ – промоторов (уксусная, пальмитиновая, олеиновая и стеариновая кислоты) к сырью перед охлаждением. Предполагается, что они осаждаются вместе с парафинами. Добавки особенно эффективны, если применяются в сочетании с такими разбавителями, как керосин, бензин, пропан и др. Процесс электродепарафинизации нефтепродуктов в присутствии присадок в качестве активаторов электрического заряда ограничен преимущественно масляным сырьем. Практи-

чески отсутствуют данные по депарафинизации дизельных топлив. Вероятно, это связано с отсутствием присадок, которые могли бы быть активаторами электрокинетического потенциала относительно н-алканов, содержащихся в дизельных топливах [13].

Микробиологическая депарафинизация

Процесс микробиологической депарафинизации основан на способности некоторых видов микробов избирательно окислять парафиновые углеводороды, преимущественно нормального строения, в качестве источника энергии, необходимой для их жизнедеятельности. Сущность процесса заключается в проникновении углеводородов в клетки микроорганизмов, способности их адаптироваться к углеводородному типу питания в начальной стадии окисления углеводородов [6].

К числу таких микроорганизмов относятся *pseudomonas* и некоторые типы *levures* (грибков), жизнедеятельность которых протекает в нефтяных фракциях. Они относятся к аэробным микроорганизмам, усваивающим главным образом парафины нормального строения, включая углеводороды с 25 углеродными атомами в молекуле. При этом углеводороды иного строения не мешают [14]. Такие микроорганизмы развиваются почкованием и спорообразованием; развитие стимулируется определенными условиями и режимом, в том числе температурой, отсутствием загрязнений и предотвращением проникновения в углеводородную среду веществ, являющихся ядами по отношению к микроорганизмам.

Биомасса, накопленная микроорганизмами в результате процесса окисления парафиновых углеводородов, является побочным продуктом процесса и после выделения в чистом виде используется в качестве основы для получения кормового белка. Депарафинизат, в зависимости от состава сырья, используют как компонент зимнего дизельного топлива или низкозастывающего маловязкого масла.

Производство низкозастывающих продуктов осуществляется в две стадии: первая – собственно микробиологическая депарафинизация. Она проводится в водной среде с добавками питательных солей в депарафинизаторе, который является основным аппаратом установки. В качестве питательной среды для микроорганизмов в водную часть вводят соли, содержащие Na, P, K, Mg, S и другие элементы, а также кислород воздуха. Кроме того, для развития микроорганизмов в водную среду добавляют некоторые соединения, содержащие Fe, Zn, Cu, Mn. В депарафинизаторе при соблюдении всех условий культивирования происходит окисление непрерывно поступающей нефтяной фракции. Процесс протекает при температуре 26—35 °С, рН водной среды 3—4,5, концентрации сырья в среде 10—25%; длительность процесса 12—20 ч, скорость накопления биомассы 0,8-2,4 кг/(м³·ч) [14].

Вторая стадия – выделение депарафинированного продукта из стойкой эмульсионной смеси с микробной массой и водой проводится при помощи добавления «комплекса», представляющего собой

10%-ный водный раствор кальцинированной соды (2%) и аммиака (8%), и отстаивания.

При надлежащем режиме выход сухого вещества культур соответствует 100%-ной усваиваемости микроорганизмами нормальных парафинов. На нефтеперерабатывающем заводе во Франции имеется опытная установка, на которой таким образом перерабатывают дистилляты, выкипающие в пределах 180—400°С и содержащие 3,2—14% нормальных парафинов. После бактери-альной депарафинизации их остается 0,15—3,4%, благодаря чему температура застывания нефтяной фракции снижается на 24-40°С [7,14].

Каталитическая гидродепарафинизация

Используемые энергоемкие и мало технологичные методы получения низко-застывающих нефтепродуктов (карбамидная депарафинизация, низкотемпературная депарафинизация и др.) вытесняются новыми эффективными процессами каталитической депарафинизации, не связанными с потерей нефтепродукта.

Процесс каталитической гидродепарафинизации является новым многоцелевым каталитическим процессом переработки нефти, направленным на селективное удаление н-алкановых углеводородов из различных нефтяных фракций с применением металлцеолитных катализаторов в присутствии водорода. Он применяется для снижения температуры застывания базовых компонентов смазочных масел и средних дистиллятов, температуры помутнения дизельных топлив и температуры кристаллизации авиационных топлив [15].

В процессе гидродепарафинизации протекают реакции селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации н-парафинов, при этом молекулы парафинов каталитически разрываются и изомеризуются до изопарафинов. Также протекают вторичные реакции гидрокрекинга изопарафинов, гидрирование ароматических углеводородов до нафтен, насыщение непредельных углеводородов и гидрирование нафтен. В то же время может происходить глубокая гидроочистка керосина и дизельного топлива с удалением серы и азота [16].

Селективность каталитического действия в процессах гидродепарафинизации достигается применением специальных металлцеолитных катализаторов на основе некоторых типов узкопористых цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5 - 0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам парафинов нормального строения.

Катализаторы селективного гидрокрекинга должны обладать бифункциональными свойствами. С одной стороны они должны содержать внутри пор кислотные центры для крекинга н-алкановых углеводородов (активные центры реакций, протекающих по карбоний-ионному механизму), с другой стороны - иметь гидрирующие центры (благородные и неблагородные металлы) для гидрирования ненасыщен-

ных продуктов крекинга и предотвращения образования продуктов уплотнения и коксообразования на катализаторе (активных центрах реакций, протекающих по окислительно-восстановительному механизму).

В большинстве промышленных процессов цеолитные катализаторы используются в виде таблеток, содержащих наряду с основным компонентом (цеолитом) необходимое количество инертного связующего, являющийся носителем активных компонентов катализатора и обеспечивавший его требуемую прочность (окись алюминия, окись кремния, их смесь, глины).

Катализаторы готовят ионным обменом щелочных катионов на катионы аммония, двух- или трехвалентные катионы главных подгрупп II и III групп, а также на катионы переходных элементов VIII группы периодической системы. В качестве активного гидрирующего компонента в цеолиты вводят: Co, Pd, Pt, Rh, Ru, W, Mo или сочетание двух и более этих металлов в составе одного катализатора: Ni-W, Ni-Mo, Co-W и т.д. [17].

Металлцеолитные катализаторы активируются предварительной термообработкой (удалением адсорбированной воды, образующей гидратную оболочку вокруг катионов) и восстановлением в токе чистого осушенного водорода. На практике активацию платинацеолитного катализатора гидродепарафинизации масел осуществляют непосредственно в реакторе установки путем циркуляции предварительно осушенного водородсодержащего газа.

Для повышения эффективности селективного гидрокрекинга n-алкановых углеводородов рекомендуется удалять металлы с внешней поверхности металлцеолитных катализаторов обработкой последних комплексобразующими реагентами и гетероорганическими соединениями, имеющими диаметр молекул, превышающий диаметр входных пор. Другим способом повышения селективности катализаторов гидродепарафинизации является заполнение части внутреннего объема цеолитного носителя коксом путем обработки катализатора при повышенных температурах тяжелыми нефтяными фракциями [1].

В настоящее время насчитывается свыше 100 типов синтетических цеолитов, однако для синтеза катализаторов гидродепарафинизации применяются только цеолиты с внутрикристаллическими порами, доступными для проникновения углеводородов с диаметром молекул не более 5А: шабазит, эрионит, морденит, а в последнее время ZSM-5 [17].

Особенно быстрое развитие процессы каталитической депарафинизации получили в последние десятилетия в связи с разработкой методов синтеза и промышленным освоением производства высококремнеземных (ВК) - цеолитов типа ZSM. Структура этих цеолитов представляет собой жесткий каркас из тетраэдрического кремния при очень малом количестве тетраэдрического алюминия. Все цеолиты этого типа гидрофобны, слабо адсорбируют ненасыщенные молекулы. Благодаря высокому силикатному модулю ВК-цеолиты обладают высокой

термической стабильностью и кислотностью, что позволяет осуществлять процессы каталитической депарафинизации в мягких температурных условиях. Уникальные особенности строения и конфигурации входных окон цеолитов типа ZSM позволяют избирательно сорбировать нормальные и слаборазветвленные углеводороды.

Разработка катализаторов депарафинизации и процессов на их основе проводится ведущими фирмами США, Англии, Франции, ФРГ (ExxonMobil Research & Engineering Co.; Texaco Inc.; Mobile Oil Co.; British Petroleum Co.), а также в СНГ.

В настоящее время разработка процессов гидродепарафинизации и катализаторов для них осуществляется в двух направлениях:

- процессы и катализаторы, направленные исключительно на улучшение низкотемпературных свойств целевых продуктов;

- процессы и катализаторы, обеспечивающие одновременно гидродепарафинизацию и гидрооблагораживание нефтяных дистиллятов.

В первом случае для получения целевого продукта требуемого качества требуется дополнительная гидрообработка сырья до или после каталитической гидродепарафинизации. Во втором случае катализатор обеспечивает требуемое качество целевого продукта в одну ступень.

Процесс гидродепарафинизации проводят на почти аналогичных по аппаратному оформлению и технологическим режимам процессам гидроочистки установках.

Основными параметрами, определяющими эффективность процесса, является температура и объемная скорость подачи сырья. Оптимальное сочетание этих параметров обеспечивает максимальную продолжительность межрегенерационного цикла работы катализатора. Снижение активности катализатора по мере накопления на нем коксовых отложений компенсируется повышением температуры проведения процесса.

Температура проведения процесса гидроизомеризации определяется с одной стороны, пределами выкипания используемого сырья, а с другой стороны, активностью используемого катализатора. Она варьируется в пределах 200-480°C. Более высококипящее сырье требует проведения процесса при более высокой температуре [18].

Процесс проводят при постоянной циркуляции водородсодержащего газа через слой катализатора. Разбавление водорода азотом приводит к резкому падению конверсии n-алкановых углеводородов. Высокая концентрация водорода и низкая концентрация углеводородов ведет к уменьшению "ингибирования" активных центров и к увеличению конверсии n-алкановых углеводородов [17].

Первые модификации процесса гидродепарафинизации осуществлялись под давлением водорода до 10-25 МПа. После внедрения активных катализаторов удалось снизить давление водорода до 2-5 МПа. Объемная скорость подачи сырья в процессе гидродепарафинизации 0,2-10 ч⁻¹, при соотношении H₂/сырье = 8÷2650 нм³/м³. Селективность процесса

главным образом зависит от степени конверсии исходного парафинового углеводорода [1,17].

На основе цеолита HZSM-5 фирмой Mobil Oil Co разработан катализатор и процесс каталитической депарафинизации получения дизельных топлив из различных видов сырья под общим названием Mobil Distillate Dewaxing (MDDW). Разработанный катализатор устойчив к действию сернистых и азотистых соединений. Значения параметров процесса MDDW зависят от требований к качеству целевого продукта, вида сырья, его пределов выкипания, вязкости и изменяется в следующих интервалах: давление 2,8-6,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1-2 ч⁻¹, подача водорода 200-440 нм³/м³ сырья. По мере снижения активности катализатора температуру повышают до 400°C для получения продукта с требуемой температурой застывания. Затем проводят реактивацию катализатора путем продувки его водородсодержащим газом в течение 24 ч. при температуре 400-450°C. Продолжительность цикла между реактивациями составляет 1-4 недели. Окислительную регенерацию катализатора проводят через 6 мес. [1].

Во ВНИИ НП разработан бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременную гидроочистку и гидродепарафинизацию парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию реактивных и дизельных топлив с требуемыми температурами застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизации и гидроочистки дизельных фракций западно-сибирских нефтей на катализаторе БФК можно получать арктические, или зимние, сорта дизельного топлива с выходом 74 - 85 % [6].

В результате проведения процесса гидродепарафинизации температура застывания дизельного топлива снижается на 35-60°C. Получаемый в качестве побочного продукта нестабильный бензин имеет высокие антидетонационные характеристики, его октановое число по ИМ в чистом виде составляет 88-92 пункта. Выход целевого продукта составляет ≈ 85%, нестабильного бензина ≈ 12%. Гидродепарафинизация является более экономичным методом получения дизельного топлива по сравнению с традиционной схемой его получения, путем гидроочистки и карбамидной депарафинизации; затраты уменьшаются ≈ на 20% [18].

Другим важнейшим направлением использования катализаторов депарафинизации и процессов на их основе являются получение низкотемпературных масел (-45°C и ниже), применяемых в ряде отраслей промышленности (трансформаторные, холодильные масла, спецмасла в т.д.). Их получали в основном из малопарафинистых нафтеновых нефтей. Однако, в связи с дефицитностью этого сырья приходится использовать и высокопарафинистые нефти.

Процесс каталитической депарафинизации под общим названием MLDW (Mobil Lube Dewaxing) с использованием катализатора на основе цеолита ZSM-5 впервые реализован в промышленности фирмой Mobil Oil Co.

Сырьем процесса являются масляные дистилляты и деасфальтизаты, некондиционные по температуре застывания масла, масляные рафинаты, твердые парафины, петролатум, гач, отходы обезмасливания.

В зависимости от сырья и требований к качеству продукта параметры процесса изменяются в следующих пределах: давление 1,8-21,1 МПа, температура 320-370°C, объемная скорость подачи сырья 0,5-1 ч⁻¹, подача водорода 88-880 нм³/м³ сырья. Температура процесса зависит от заданной температуры застывания целевого продукта. Выход депарафинированного масла из депарафинизата снижается с 90 до 75 масс. % с повышением вязкости депарафинизата [1, 19].

Процесс каталитической гидродепарафинизации находит за рубежом все более широкое применение в нефтеперерабатывающей промышленности, как один из перспективных процессов вторичной переработки нефти. Его следует применить, прежде всего, тогда, когда по экономическим или технологическим причинам нецелесообразно выделять n-алкановые углеводороды, например, в случае относительно небольшого их содержания в сырье [17].

Заключение

Россия относится к числу стран с наиболее высокой потребностью в низкотемпературных нефтепродуктах, что обусловлено высокой долей холодных климатических зон на ее территории. В связи с вовлечением в переработку все более тяжелых нефтей с повышенным содержанием высококипящих фракций и остатков, серы и металлов, увеличением глубины переработки нефти, обеспечением растущего спроса на высококачественные топлива и масла, поиск наиболее рационального способа улучшения низкотемпературных свойств нефтепродуктов весьма актуален.

Способы разбавления нефтепродуктов и снижения температуры конца кипения фракций не являются рациональными, так как это негативно сказывается на номенклатуре выпускаемой продукции и общей экономике НПЗ. Так, при разбавлении дизельного топлива керосином, приходится вовлекать значительные количества (до 80% масс.) легкого разбавителя, что приводит к усилению износа двигателей и снижению потенциала производства авиакеросина и автобензина.

Добавление депрессорных присадок существенно улучшает низкотемпературные свойства нефтепродуктов, но это весьма проблематично, поскольку: а) эффективность присадок зависит от состава и качества улучшаемых топлив; б) мощности отечественной промышленности не в состоянии обеспечить необходимые объемы производства эффективных присадок; в) существуют технологические трудности при использовании присадок [4, 20].

Традиционные процессы депарафинизации, связанные с выделением n-парафинов, являются эффективными способами понижения низкотемпературных свойств топлив и масел, однако они связаны с

потерями нефтепродукта. Отмечается снижение общего объема производства топлив и масел за счет неполного вовлечения в товарный продукт сырья депарафинизации, в то время как н-парафины являются ценнейшим сырьем для нефтехимии.

В последнее время процесс каталитической гидродепарафинизации приобрел большую актуальность в производстве высококачественных топлив и масел, а так же в улучшении экономики переработки нефти. Этот процесс практически не связан с потерей нефтепродукта. Так, если сырьем процесса является дизельная фракция, то помимо целевого продукта получается бензин отгон, который является компонентом автомобильного бензина.

Из выше сказанного видно, что, несмотря на широкий выбор и разнообразие методов по улучшению низкотемпературных свойств нефтепродуктов, данная проблема остается актуальной и до конца не решенной.

Литература

1. Коновальчиков О.Д., Поезд Д. Ф., Красильникова Л. Ф. и др. Катализаторы и процессы гидродепарафинизации нефтяных фракций. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. – 51 с.
2. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З. Использование вторичных продуктов нефтехимии для подготовки летних дизельных топлив к применению при отрицательных температурах. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №10.– с.641-642.
3. Хавкин В.А., Дружинин О.А., Гуляева Л.А. О способах производства низкозастывающих дизельных топлив. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяной компании, 2007, №6.– с. 13-16.
4. Касюк Ю. М., Дружинин О. А., Мельчаков Д. А. и др. Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Технология нефти и газа, 2009, №3. – с. 3-8.
5. Агабеков В.Е., Косяков В.К., Ложкин В.М. Нефть и газ. Добыча, комплексная переработка и использование. Мн.: БГТУ, 2003. - 376 с.
6. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
7. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3-я. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. Под ред. Гуреева А. А. и Бондаренко Б. И. - 6-е изд., пер. и доп. М.: Химия, 1978. - 424 с.
8. Фахрутдинов Р.З., Гречухина А.А., Солодова Н.Л. Очистка и переработка нефтяных фракций: Методические указания к лабораторным работам/ Казанский государственный технологический университет; Казань, 2006. – 68 с.
9. Богданов М.Ф., Переверзев А.М. Депарафинизация нефтяных продуктов. М: Гостоптехиздат, 1961. - 247 с.
10. Суханов В.П. Переработка нефти: Учебник для средних проф.-техн. заведений - 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1979. - 335 с.
11. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Изд. 2-е, пер. Л.: Химия, 1977. - 424 с.
12. Халин А.Н., Гульятеев С.В., Агаев С.Г. Депарафинизация летнего дизельного топлива производства Омского НПЗ постоянном электрическом поле высокого напряжения. Нефтепереработка нефтехимия, 2007, № 11. - с. 20-23.
13. Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гульятеев С.В., Яковлев Н.С.. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – 145 с.
14. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. – 320 с.
15. Мейерс Р. А. (ред.) Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р. А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. - с. 452-457.
16. Дружинин О. А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкозастывающих дизельных топлив, дисс. канд. хим. наук, Ин-т химии и хим. технологии СО РАН: Красноярск, 2009. - 144 с.
17. Есипко, Е.А., Мартиросов Р.А., Гончаренко А.Д., Дорогочинский А.З. Каталитическая гидродепарафинизация нефтяных фракций. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982.- 58 с.
18. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю. Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. - с.223-229.
19. Евдокимов А. Ю. Современные промышленные процессы нефтепереработки: процесс каталитической депарафинизации масел MSDW. Переработка нефти и нефтехимия, № 5-6, 2001 - с. 20-22.
20. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З. Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных топлив. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №8.– с.423-424.

© Р. Р. Гайнуллин – студ. КНИТУ; Э. Т. Гизятуллин – студ. КНИТУ; Н. Л. Солодова - канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ; А. И. Абдуллин - канд. техн. наук, доц. той же кафедры, ayaz_abdullin@kstu.ru.