

УДК 665.63/7

Перу Александр Александрович,
магистрант группы ХТМ-18-1,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»
Корчевин Николай Алексеевич,
д.х.н., профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

ЗАМЕНА РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ

Peru A.A., Korchevin N.A.

REPLACEMENT OF SOLVENT IN THE PROCESS OF SELECTIVE OIL CLEANING

Аннотация. В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс и др. В настоящее время основными промышленными растворителями являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон. В статье рассмотрена возможность замены фенола на N-метилпирролидон.

Ключевые слова: N-метилпирролидон, фенол, масла, производство масел.

Abstract. As solvents at early stages of development of processes of selective purification of oils aniline, nitrobenzene, liquid sulphurous anhydride, etc. were used. Now the main industrial solvents are phenol, furfural and N-methylpyrrolidone finding the increasing application. The possibility of phenol replacement on N-methylpyrrolidone was described in the article.

Keywords: N-methylpyrrolidone, phenol, oils, production of oils.

Дистилляты, получаемые в результате первичных и деструктивных процессов переработки нефти, представляют собой сложную смесь углеводородов и неуглеводородных примесей. Некоторые из этих соединений (смолистые вещества, полициклические ароматические углеводороды и др.) ухудшают эксплуатационные свойства товарных топлив и масел и должны быть удалены.

Современное производство нефтяных смазочных масел основано на использовании процессов экстракционного разделения масляных фракций вакуумных дистиллятов и гудронов. К числу этих процессов, с помощью которых в настоящее время получают около 90 % общего объема вырабатываемых в мире масел, относятся деасфальтизация гудрона сжиженным пропаном и селективная очистка дистиллятов и деасфальтизатов избирательными растворителями [1].

Процесс очистки масляных дистиллятов и деасфальтизата фенолом, N-метилпирролидоном (N-МП) предназначен для удаления из них смолистых веществ, полициклических ароматических и нафтоароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, а также сернистых и металлоорганических соединений. В результате существенно улучшаются важнейшие эксплуатационные характеристики масел – ста-

бильность против окисления и вязкостно-температурные свойства.

Сущность процесса экстракционной очистки масел селективными растворителями заключается в различной растворимости в них компонентов масляных фракций. Нежелательные компоненты масел поглощаются растворителем, подаваемым в колонны-экстракторы совместно с сырьем. В результате такого контакта происходит перемешивание сырья и растворителя с последующим расслоением на две фазы: верхнюю – рафинат, очищенную от нежелательных компонентов, и нижнюю – экстракт, насыщенную извлекаемыми компонентами. Впоследствии оба продукта направляются на регенерацию – выделение растворителя из рафинатного и экстрактного растворов.

К растворителям, применяемым для селективной очистки масел, предъявляются следующие требования:

- высокая избирательность и растворяющая способность по отношению к извлекаемым компонентам сырья при умеренных температурах, обусловленных интенсивным контактом сырья с растворителем;
- низкая растворимость в смеси желательных компонентов;

- плотность, отличающаяся от плотности сырья, для быстрого и четкого разделения фаз;

- умеренная температура кипения, отличающаяся от температуры кипения сырья, что облегчает регенерацию растворителя из образующихся фаз;

- химическая и термическая стабильность, т.е. способность не изменять своих свойств при эксплуатации и хранении;

- инертность по отношению к компонентам очищаемого сырья;

- плохая растворимость в воде;

- отсутствие коррозионной активности, нетоксичность, взрыво- и пожаробезопасность;

- низкая стоимость и отсутствие дефицита.

Основным процессом очистки масляного сырья в России является фенольная очистка. Проектные мощности большинства установок значительно превышены. В связи с широким вовлечением в масляное производство западносибирских нефтей и увеличением доли выпуска высокоиндексных масел с ИВ 90-95, для которых требуется более глубокая очистка, в последнее время происходит возрастание переработки масляных дистиллятов. Поэтому увеличение производительности установок селективной очистки масел является актуальным [1].

Однако фенол имеет ряд существенных недостатков. Главным недостатком является его токсичность. Фенол ядовит. Относится к высокоопасным веществам. При вдыхании аэрозолей и паров фенола, наблюдается нарушение функций нервной системы. Также фенол раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывая химические ожоги.

Во ВНИИНП разработана отечественная технология очистки масляного сырья N-МП. Технология может быть внедрена как на вновь строящихся маслоблоках, так и на реконструированных установках фенольной и фурфурольной очистки.

Преимущества N-МП:

- низкая температура застывания, что актуально в условиях климата многих регионов России;

- низкая токсичность;

- высокая селективность, которая приводит к существенному уменьшению соотношения растворитель/сырьё;

- меньшая вязкость N-МП и большая скорость разделения фаз за счет низкой склонности к образованию эмульсий позволяют увеличить пропускную способность экстракционной колонны, что связано с ускорением расслоения масла и растворителя;

- легче отгоняется из масляных растворов при ректификации;

- смешивается с водой в любых соотношениях, не образуя азеотропа, что облегчает его регенерацию из рафинатного и экстракционного растворов;

- скрытая теплота испарения N-МП выше, чем у фенола. Несмотря на это, при отгонке N-МП из растворов расход тепла меньше, чем при отгонке фенола в таком же количестве, что объясняется сильной сольватацией в системе «масло-фенол». Поэтому после перевода установок на N-МП тепловые нагрузки печей несколько снижаются при сохранении производительности по экстракционному и рафинатному растворам, что позволяет, в свою очередь, увеличить производительность установки по сырью на 15 %.

Недостатки N-МП:

- невысокая стабильность. Осмоление начинается при 200 °С. С ростом температуры кислотное число N-МП растёт. В присутствии воды возможен гидролиз с образованием кислых продуктов, поэтому на последних стадиях отгонки из растворов требуется создание вакуума, так как высокая температура кипения N-МП и его умеренная термическая стабильность ограничивают температуру его нагрева (300 °С).

- легкая окисляемость N-МП кислородом воздуха требует особых условий его хранения под слоем инертного газа.

- высокая стоимость, связанная с дефицитом N-МП в России. Единственный производитель N-МП в России – Новочеркасский завод синтетических продуктов.

В таблице 1 приведено сравнение физико-химических свойств N-МП и фенола.

Таблица 1 – Сравнение физико-химических свойств N-МП и фенола [4]

Физико-химические свойства	Растворитель	
	N-метилпирролидон	Фенол
1	2	3
Формула	C ₅ H ₇ NO	C ₆ H ₅ OH
Молекулярная масса	97	94
Дипольный момент, D	4,09	1,7
Плотность, г/см ³	1,033	1,071
Температура, °C (при атмосферном давлении)		
кипения	204	181,2
плавления	-24	40,97
вспышки в закрытом тигле	91	79
Критическая температура, °C	451	424,4
Вязкость при 50 °C, мм ² /с	1,01	3,24
Термическая стабильность	Хорошая	Очень хорошая
Температура кипения азеотропной смеси растворителя с водой, °C	Не образует	98,0
Содержание растворителя в азеотропной смеси, % масс.	Не образует	9,1
Коррозионная агрессивность	Умеренная	Умеренная
Предельно-допустимая концентрация в воздухе, мг/м ³	100	0,3

Основными факторами, определяющими эффективность процесса экстракционной очистки селективным растворителем, являются:

- кратность (соотношение фенола и N-МП к сырью);
- температурный режим;

- качество растворителя и сырья;
- подача антирастворителя;
- степень контакта фенола и N-МП с сырьем.

Сопоставление технологической и эксплуатационной эффективности N-МП и фенола приводится в таблице 2.

Таблица 2 – Сопоставление технологической и эксплуатационной эффективности N-МП и фенола [4]

Параметры	Растворитель	
	N-метилпирролидон	Фенол
1	2	3
Дистиллят вакуумный, маловязкая фракция		
Кратность «растворитель/сырье», по массе	1,25:1 (1,1÷1,4 : 1)	2,2-2,4:1
Температура в экстракционной колонне, °C:		
верх	60	70-71
середина	55	65-66
куб	50	60-62
Дистиллят вакуумный, вязкая фракция		
Кратность «растворитель/сырье», по массе	1,5:1 (1,4÷1,8 : 1)	2,1:1
Температура в экстракционной колонне, °C:		
верх	62	72
середина	55	66
куб	50	62

Деасфальтизат		
1	2	3
Кратность «растворитель/сырье», по массе	2,5:1 (2,3÷2,8 : 1)	3,2:1
Температура в экстракционной колонне, °С:		
верх	90	81
середина	82	79
куб	75	69
Удельные энергозатраты на регенерацию 1 кг растворителя, кДж/кг	750	746
Удельные энергозатраты на единицу продукции, % отн.	100	107-120
Производительность установки селективной очистки, % отн.		
-по сырью	100	100-87
-по рафинату	100	93-83

Как видно из таблицы 2, процесс очистки масляного сырья N-МП позволяет увеличить отбор рафинатов требуемого качества, снизить кратность растворителя к сырью и удельные энергозатраты, повысить экологическую чистоту процесса. Технологические преимущества N-МП достигаются за счёт того, что незначительно уступая фенолу в растворяющей способности, N-МП существенно превосходит его в селективности.

Таким образом, N-МП отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел N-МП обеспечивает больший выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, N-МП не образует азеотропа с

водой, что практически исключает необходимость водного контура в блоке регенерации растворителя, при этом достигается снижение энергозатрат примерно на 25-30 % [2, 3].

Масла после очистки N-МП несколько уступают маслам фенольной очистки по индексу вязкости и термической стабильности, но всё же близки по химическому составу к маслам фенольной очистки, имеющим аналогичный индекс вязкости. Поэтому при замене фенола на N-МП рецептура товарных масел изменений не претерпевает. Однако из-за высокой стоимости N-МП перевод установок на этот растворитель экономически целесообразно проводить одновременно с организацией выработки высокоиндексных масел, производство которых позволит окупить затраты [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Очистка и разделение нефтяного сырья: учебное пособие / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 256 с.
2. Колесник И.О., Колягина Т.А. Совершенствование технологии производства смазочных масел / И.О. Колесник, Т.А. Колягина – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1979. – 75 с.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.
4. Химический энциклопедический словарь / Гл. редактор И.Л. Кнунянц. – М.: Советская Энциклопедия, 1983. – 791 с.