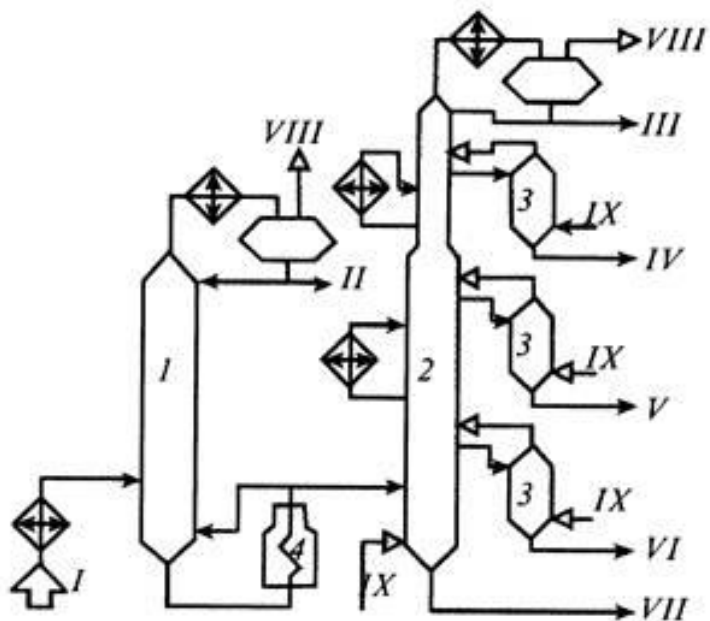


# МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

# Цели очистки нефтяных фракций

- 1. Достижение экологических норм для топлив (Евро 5) – удаление или разложение гетероатомных соединений углеводородов с атомами S, N, Cl, O, Me.
- 2. Снижение коррозионного воздействия на аппараты, механизмы.
- 3. Достижение качественных показателей товарных нефтепродуктов.

# Принципиальная технологическая схема блока атмосферной разгонки нефти ЭЛОУ-АВТ-6



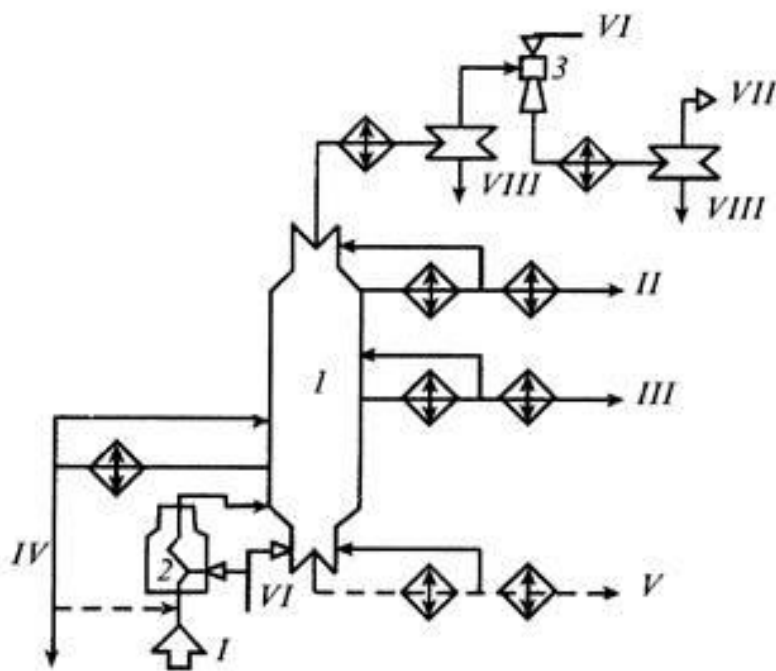
## Аппараты

- 1 – отбензинивающая колонна
- 2 – атмосферная колонна
- 3 – отпарные колонны
- 4 – атмосферная печь

## Потоки

- I* – нефть с ЭЛОУ
- II* – легкий бензин
- III* – тяжелый бензин
- IV* – фракция 180-220°С
- V* – фракция 220-280°С
- VI* – фракция 280-350°С
- VII* – мазут
- VIII* – газ
- IX* – водяной пар.

# Принципиальная схема блока вакуумной разгонки мазута ЭЛОУ-АВТ-6



## Аппараты

- 1 – вакуумная колонна
- 2 – вакуумная печь
- 3 - вакуумный насос

## Потоки

- I* – мазут
- II* – легкий вакуумный газойль
- III* – тяжелый вакуумный газойль
- IV* – затемненная фракция, *V* – гудрон
- VI* – водяной пар
- VII* – газы разложения
- VIII* – водный конденсат и легкокипящие нефтепродукты (фр. До 360°C) .

# Требования к моторным топливам

## Автомобильные бензины класса 5 (Евро 5)

Массовая доля серы, не более	мг/кг	10
------------------------------	-------	----

## Дизельное топливо класса 5 (Евро 5)

Массовая доля серы, не более	мг/кг	10
------------------------------	-------	----

Предельная температура фильтруемости, не выше:	°С	
--	----	--

дизельного топлива для холодного климата		минус 20
--	--	----------

дизельного топлива для арктического климата		минус 38
---	--	----------

## Топочный мазут

Массовая доля сероводорода, не более	%	0,001
--------------------------------------	---	-------

## Топливо для реактивных двигателей

Массовая доля общей серы, не более	%	0,25/0,1*
------------------------------------	---	-----------

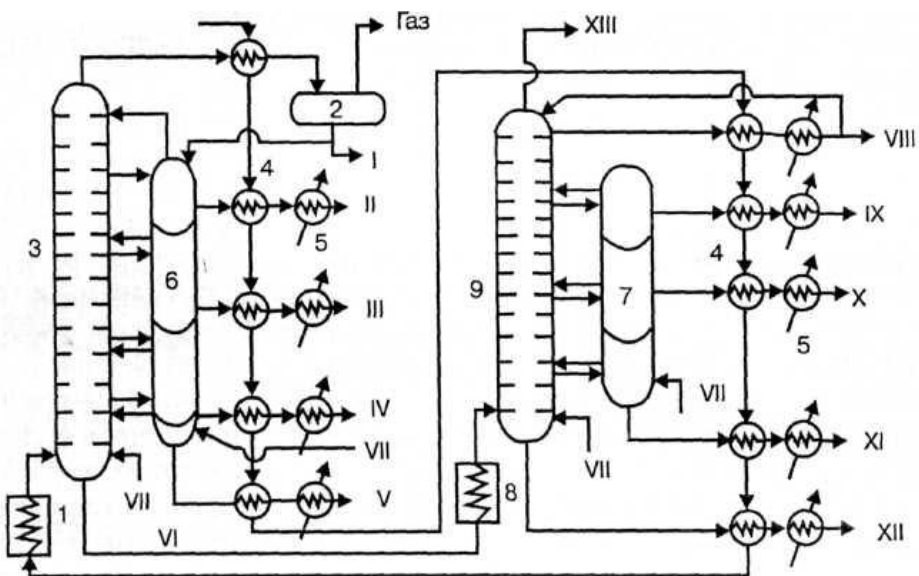
Массовая доля меркаптановой серы, не более	%	0,003/0,001*
--	---	--------------

## Авиационный бензин

Массовая доля общей серы, не более	%	0,05
------------------------------------	---	------

\* Для летательных аппаратов с дозвуковой скоростью полета/ Для летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью полета

# Технологическая схема установки АВТ (масляный вариант).



## Аппараты

- 1 — трубчатая печь подогрева нефти
- 2 — сепаратор газа
- 3 — ректификационная колонна атмосферного давления
- 4 — теплообменники-конденсаторы
- 5 — холодильники
- 6,7 — отпарные колонны
- 8 — трубчатая печь подогрева мазута
- 9 — вакуумная ректификационная колонна

## Потоки

- I — бензин
- II — лигроин
- III — керосин
- IV — дизельная фракция
- V — газойль
- VI — мазут
- VII — пар
- VIII — веретенное масло
- IX — машинное масло
- X — легкое цилиндрическое масло
- XI — тяжелое цилиндрическое масло
- XII — гудрон
- XIII — газы

# Классификация нефтяных масел

- Смазочные
- Консервационные
- Электроизоляционные
- Гидравлические
- Технологические
- Вакуумные
- Медицинские и парфюмерные (белые)

# Основные показатели нефтяных масел

- **Вязкость и вязкостно-температурные свойства**
- **Смазочная способность**
- **Стабильность к окислению кислородом воздуха**
- **Коррозионные и защитные свойства**
  - *Химическая коррозия*
  - *Электрохимическая коррозия*
- **Моюще диспергирующие свойства**
- **Низкотемпературные свойства.** *Предельная температура прокачиваемости* показывает самую низкую температуру, при которой масляный насос двигателя может перекачивать масло в системе смазки.



# Основные показатели нефтяных масел

- *Индекс вязкости (ИВ)* характеризует свойство жидкости разжижаться при повышении температуры. Это относительная величина, показывающая степень изменения вязкости в зависимости от температуры. Чем меньше изменяется вязкость, тем выше ее индекс и лучше вязкостно-температурные свойства. ИВ монофункциональных масел составляет примерно 95 – 100, а многофункциональных масел – даже свыше 200.
- *Температура вспышки* отражает степень огнеопасности жидкости. Это определенная по стандартной методике температура, при которой из жидкости испаряются горючие газы в таком количестве, что они вспыхивают при поднесении открытого огня, но жидкость при этом не горит. При прочих равных условиях высокая температура вспышки предпочтительна.
- *Температура воспламенения* – это температура, при которой газы, испаряющиеся из нагретой в открытом тигле жидкости, горят после поднесения огня по крайней мере 5 секунд. Температура воспламенения обычно выше температуры вспышки на 10 – 15 °С.
- *Температура застывания.* Масло загустевает при снижении температуры и при определенной температуре перестает течь под силой собственной тяжести. Эту температуру называют температурой застывания. Температура застывания зависит от вязкости и химического состава масла. У парафиновых масел застывание происходит из-за находящегося в составе масла воска, который образует кристаллы. У нефтяных масел температура застывания ниже, чем у парафиновых. Синтетические масла обладают лучшей, по сравнению с минеральными маслами морозостойкостью.
- *Щелочное число.* При работе двигателя в масло попадают кислотные соединения, которые появляются в процессе горения топлива. Их необходимо нейтрализовать, чтобы воспрепятствовать коррозии металлических деталей, для этого в масло добавляют присадки, которые создают щелочной резерв. Его величину выражают общим щелочным числом (TBN).
- *Зольность.* При сгорании масла образуется зола, что вызвано наличием металлосодержащих присадок. Зольность базового масла может быть минимальной – 0,005 % и меньше. Излишне зольное масло, проникая в камеру сгорания и образуя отложения, может вызвать преждевременное воспламенение рабочей смеси и повышенный износ деталей вследствие абразивного воздействия на поверхности трения. Верхний предел зольности ограничивают в зависимости от назначения масел. Так, для применения в бензиновых двигателях легковых автомобилей он должен составлять не более 1,5 %, в дизельных моторах легковых автомобилей – не более 1,8 %, а в дизелях тяжелых грузовиков - не более 2,0 %.

# Классификация методов очистки нефтяных фракций

1. Химические методы очистки
  - 1.1. Щелочная ( $\text{NaOH}$ , этаноламины)
  - 1.2. Кислотная ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
  - 1.3. Очистка реагентами (поглотитель  $\text{H}_2\text{S}$ )
2. Очистка и разделение с применением процессов адсорбции и абсорбции.
3. Каталитические процессы очистки.
4. Очистка и разделение селективными растворителями.

# Химические методы очистки

## Щелочная очистка

Основные промышленные крупнотоннажные щелочные агенты:

- Растворы различной концентрации едкого натра ( $\text{NaOH}$ )
- Растворы этаноламинов:
  - моно -  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
  - ди –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
  - три –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

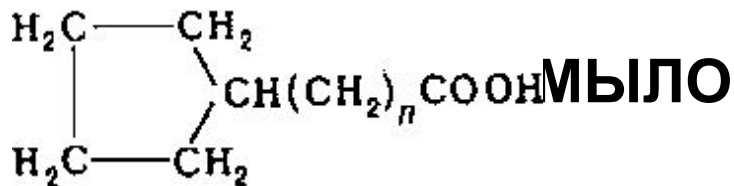
# Применение очистки раствором щелочи (NaOH)

1. Удаление серосодержащих (сероводорода, меркаптанов) соединений

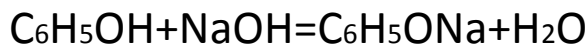
- $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaSH} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{RSH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$

2. Удаления кислородсодержащих соединений:

- нафтеновых кислот



- фенолов



3. Нейтрализация серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и продуктов ее взаимодействия с углеводородами (сульфо кислот, эфиров серной кислоты), остающихся после сернокислотной очистки

# Перечень нефтяных фракций, очищаемые раствором щелочи (NaOH)

- Обессоленная нефть – удаление сероводорода.
- Бензиновые фракции (бензин каталитического крекинга) – удаление сероводорода и меркаптанов.
- Масляные фракции – удаление нафтеновых кислот

# Основные стадии химической очистки нефтяных фракций

1. Эффективный контакт реагента с продуктом – смешение .

## Аппараты и агрегаты:

- Динамические смесители – насосы, мешалки
- Статические смесители – инжекторные, кавитационные, ультразвуковые и др.

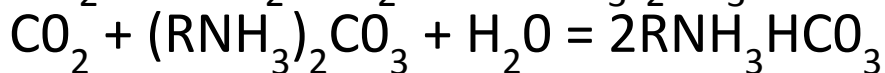
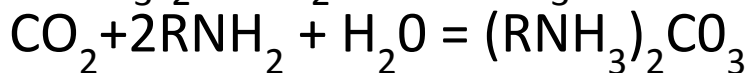
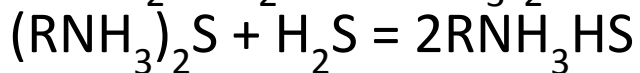
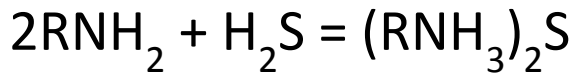
2. Разделение целевой фракции от реагентов и продуктов очистки.

## Аппараты и агрегаты:

- Сепараторы
- Колонные аппараты

# Применение очистки раствором этаноламинов

Очистка от  $H_2S$  и  $CO_2$  (процесс абсорбции)



где:  $R$  — группа —  $OHCH_2CH_2-$

## Перечень очищаемых фракций в нефтепереработке

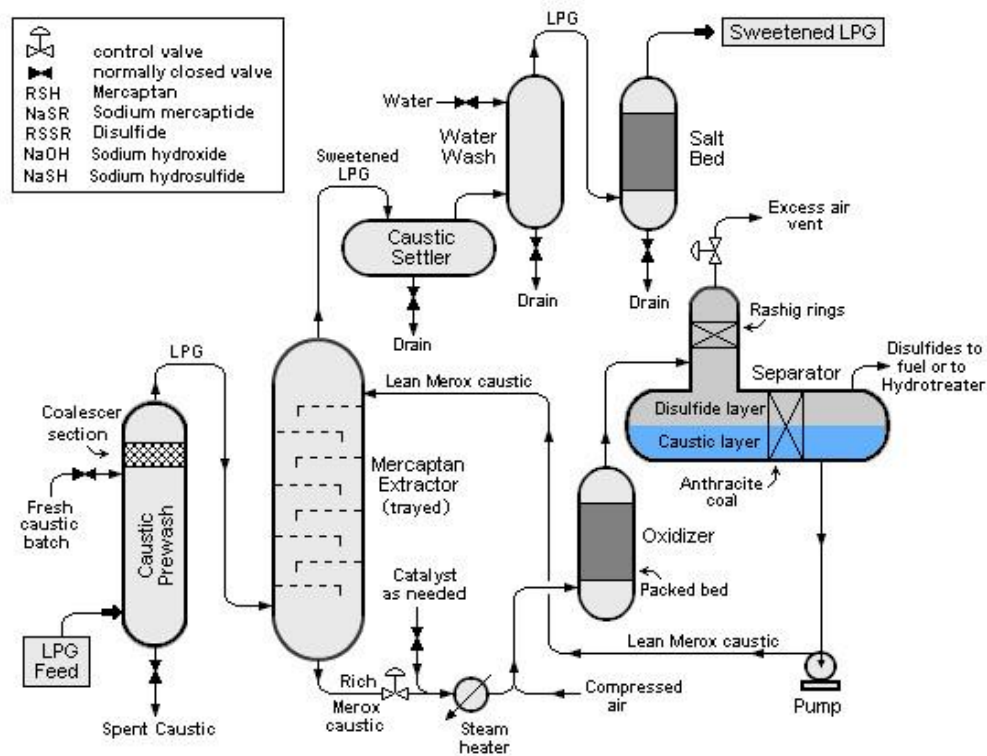
- Прямогонные газы
- Газы гидроочистки бензиновых, керосиновых и дизельных фракций
- Газы каталитического крекинга

# Процесс Мерокс

- **Процесс Мерокс** (mercaptan oxidation) разработан в 40-ых годах XX века американской компанией **UOP** и предназначен для сероочистки природного и сжиженных газов, демеркаптанизации бензиновой и керосиновой фракции.
- Сероочистка газов по способу Мерокс включает аминую очистку от сероводорода, карбонилсульфида и щелочную очистку от меркаптанов.
- Щелочная очистка от меркаптанов осуществляется предварительным защелачиванием сырья от остаточного сероводорода с последующей экстракцией меркаптанов из газов щелочным раствором и регенерацией щелочи в присутствии гомогенного фталоцианинового катализатора и кислорода воздуха.
- Для достижения низкого содержания общей серы в очищаемом газе, образующиеся дисульфиды отмываются легкой бензиновой фракцией.
- Насыщенная дисульфидами бензиновая фракция направляется в сырье гидроочистки.

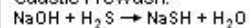


# Принципиальная схема процесса демеркаптанзации бензиновых фракций «Мерокс»

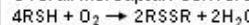


## CHEMICAL REACTIONS IN LPG MEROX TREATING

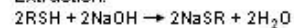
### Caustic Prewash:



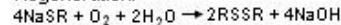
### Overall Mercaptan Conversion:



### Extraction:



### Regeneration:



# Применение серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) при очистке продуктов нефтепереработки

- Удаление из моторных топлив непредельных, серо-, азотсодержащих и смолистых соединений, которые обуславливают малую стабильность топлив при хранении, нестабильность цвета и ухудшают некоторые эксплуатационные и экологические свойства
- Удаление непредельных, в т.ч. ароматических углеводородов из целевых фракций (например, жидкие парафины процесса «Парэкс»)
- Удаление смолисто-асфальтеновых веществ из масляных фракций

# Назначение процессов очистки масляного сырья

- Главным процессом производства нефтяных масел является вакуумная перегонка мазута, в результате которой получают масляные дистилляты.
- Все последующие стадии производства масел сводятся к очистке этих продуктов от смолисто-асфальтеновых веществ (1), полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями (2), высокомолекулярных парафиновых углеводородов (3), серо-, кислород- и азотсодержащих соединений (4), ухудшающих эксплуатационные свойства масел.
- В результате очистки получают базовые масла, являющиеся основой для приготовления товарных масел. Последние получают, смешением дистиллятных и остаточных компонентов и добавлением различных присадок

# 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)

# Утилизация отходов щелочной ОЧИСТКИ

- **Отходы щелочной очистки** являются ценными продуктами в производстве мылонафта и эмульсола. Нафтеновые кислоты, содержащиеся в этих отходах, заменяют растительные и животные жиры в производстве мыла.
- **Нафтеновые кислоты**, выделяемые из щелочных отходов, являются эффективными стимуляторами роста растений.
- Щелочные отходы от выщелачивания легких и средних масляных фракций используют для производства **эмульсола** - продукта, применяемого для охлаждения режущих инструментов в машиностроении.
- Щелочные отходы применяют также как **деэмульгаторы** в процессах выщелачивания масляных дистиллятов. Водные растворы гипосульфида натрия ( $\text{NaHS}$ ) и сульфида натрия находят **применение в цветной металлургии и на предприятиях химической и легкой промышленности**. Сульфиды натрия (наряду с сульфидами кальция и бария) применяют в **кожевенной промышленности** для удаления волосяного покрова с кожи.

# Утилизация отходов сернокислотной очистки

В результате сернокислотной очистки получают **кислые гудроны (КГ)**, которые содержат кроме органической части свободную, не использованную в процессе очистки серную кислоту.

## Способы утилизации кислых гудронов:

- переработка **КГ** в **серную кислоту (РОСК)**;
- получение **битума** – при нагревании **КГ** до 280-320 оС происходит расщепление свободной серной кислоты и окисление углеводородная массы с образование продуктов уплотнения – смол и асфальтенов;
- переработка **КГ** методом коксования с получением  $SO_2$  и высокосернистого кокса, используемого в **цветной металлургии и химической промышленности**;
- использование серной кислоты, получаемой в результате отстаивания **КГ**, для производства **железного купороса, сульфата аммония**, которые применяются в **кожевенной и других отраслях промышленности**.
- получаемые при очистке серным ангидридом маловязкого дистиллята малорастворимые сульфонаты (молекулярной массы 400-450) используют при изготовлении **эмульсионных масел**. Сульфонаты, выделенные при очистке высоковязких дистиллятов, используются при получении **моющих присадок к маслам**.