

На правах рукописи

НИГМАТУЛЛИН ИЛЬШАТ РИШАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
АЦЕТОН – МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ И ПАРАФИНОВ**

Специальность 05.17.07 - «Химия и технология
топлив и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Уфа - 2002

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Потребность в минеральных маслах в нашей стране увеличивается из года в год. При их производстве одним из основных является процесс депарафинизации кристаллизацией твердых углеводородов в избирательных растворителях.

Процессы депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей являются наиболее сложными и дорогостоящими в схемах современных маслблоков. Характерной особенностью этих процессов являются высокие энергетические затраты на регенерацию растворителя и охлаждение сырьевой суспензии до низких температур.

Среди многочисленных факторов, влияющих на технико-экономические показатели процессов депарафинизации и обезмасливания, одним из основных является природа и состав применяемого растворителя.

Применяемый в процессах депарафинизации и обезмасливания растворитель определяет вязкость охлаждаемого раствора сырья, а, следовательно, условия кристаллизации твердых углеводородов, температурный эффект депарафинизации и температурный режим регенерации, что оказывает существенное влияние на удельные энергозатраты. Наиболее распространенными растворителями в процессах депарафинизации и обезмасливания являются, в первую очередь, кетон-ароматические: ацетон-толуол и метилэтилкетон (МЭК)-толуол. При этом из-за отсутствия производства МЭК в России, до настоящего времени его поставка осуществляется из-за рубежа. В связи с этим снижение затрат в процессах депарафинизации и обезмасливания с использованием новых составов растворителей отечественного производства является весьма актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в рамках: единого заказа-наряда по тематическому плану НИР УГНТУ на 2000-2001 гг. Министерства образования РФ; межвузовской научно-технической программы «Комплексное решение проблемы разработки, транспорта и глубокой переработки нефти и газа» (1999-2000 гг.).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование возможности использования метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) в смеси с ацетоном и ацетон-толуолом в процессах депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Предложен для процессов депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей растворитель ацетон-МТБЭ с ионообразующей добавкой.
2. Установлено, что при содержании воды в растворителе ацетон-МТБЭ = 30:70 (здесь и далее % объемн.) в количестве более 0,5% заметно уменьшается выход депарафинированного масла и увеличивается содержание масла в гаче.
3. Установлено, что введение ионообразующих добавок в растворитель ацетон-МТБЭ способствует увеличению скорости фильтрации и позволяет применять растворитель с более высоким содержанием воды. По эффективности исследованные ионообразующие добавки располагаются в следующей последовательности: $\text{NaOH} > \text{NaCl} > \text{KCl}$.
4. Установлено, что температура застывания водных растворов ионообразующих добавок в растворителе определяет температурный диапазон их применения.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

1. Установлены оптимальные составы растворителей ацетон-МТБЭ = (30..40)-(60..70) и ацетон-МТБЭ-толуол = 32:48:20, которые обеспечивают наилучшие технико-экономические показатели процесса депарафинизации.
2. Предложены в качестве ионообразующих добавок щелочь NaOH , соль NaCl , позволяющие проводить процессы депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей с обводненным растворителем.
3. Усовершенствована система регенерации растворителя в процессе депарафинизации с использованием вихревого теплообменника, что позволило исключить из технологической схемы отделения регенерации отгонную колонну, три теплообменника и погружной холодильник в системе регенерации.
4. Разработана программа проведения опытно-промышленного пробега на установке депарафинизации рафинатов с использованием растворителя ацетон-МТБЭ.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

II конгресс нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы» (г. Уфа, 2000 г.); Второй Международный симпозиум «Наука и технология углеводородных дисперсных систем»; III конгресс нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы» (г. Уфа, 2001 г.); XIV Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2001)».

ПУБЛИКАЦИИ. Содержание диссертации отражено в 14 опубликованных работах (3 статьи, 10 тезисов докладов, 1 справочное пособие).

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованной литературы, включающего 169 наименований. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 20 рисунков, 29 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность работы, необходимость снижения затрат в процессах депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей с использованием растворителей ацетон-МТБЭ и ацетон-МТБЭ-толуол.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ приведен обзор научно-технической литературы по теме диссертации. Для нормальной эксплуатации масел в двигателях, машинах, механизмах требуются низкозастывающие масла, из которых удалены высокоплавкие углеводороды различной природы. Процесс депарафинизации в силу этих причин и служит для получения депарафинированных масел с температурой застывания от -10 до -60°C .

Создание процесса низкотемпературной депарафинизации, начиная с лабораторной проработки, испытания на пилотной установке и последующего проектирования, принадлежит многолетнему совместному труду ВНИИ НП и проектному институту Гипронефтезаводы. Большой вклад в развитие процессов обезмасливания гачей внесли труды ГрозНИИ.

Показано, что процессы депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей постоянно совершенствуются. Данные, приведенные в первой главе, позволили сформулировать цели и задачи исследования.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны объекты и методы исследования. Приведены методики депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей, обезвоживания растворителей.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена выбору оптимального состава растворителя для процесса депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей. В отечественной литературе сообщение о возможности применения МТБЭ взамен толуола при депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей появилось в 1988 г. Сегодня МТБЭ в России является многотоннажным продуктом, вырабатываемым на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях по ТУ 38.103704-90. Краткая характеристика исследованных растворителей приведена в табл. 1.

Таблица 1

Краткая характеристика растворителей

Наименования показателей	Растворители			
	ацетон	МТБЭ	МЭК	толуол
1. Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	790,8	740,5	805,0	866,9
2. Вязкость кинематич. при 20 ⁰ С, мм ² /с	0,41	0,49	0,52	0,68
3. Температура кипения, ⁰ С	56,5	55,2	79,6	110,6
4. Температура застывания, ⁰ С	-95,5	-108,6	-86,4	-94,9
5. Растворимость воды в растворителях при 20 ⁰ С, г/100г	∞	1,5	9,39	0,034 ⁺
6. Растворимость растворителя в воде при 20 ⁰ С, г/100г	∞	4,8	22,6	0,037 ⁺
7. Состав азеотропной смеси: растворитель:вода, % масс.	не образует	не образует	89:11	80,4:19,6
8. Давление насыщенных паров при 30 ⁰ С, кПа	37,59	44,63	16,14	4,87
9. Дипольный момент, D	2,72	1,36	2,76	0,37
10. Стоимость (на 01.06.2002), руб./т	9600	11532	36270	11280

По многим параметрам МТБЭ отвечает требованиям, предъявляемым к растворителям для депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей. МТБЭ термически стойкий, обладает низкой температурой кипения. Вязкость МТБЭ в 1,5 раза ниже вязкости толуола. Обращает на себя внимание то, что стоимость предлагаемого растворителя ацетон-МТБЭ более чем в два раза ниже применяемого растворителя МЭК-толуол.

Для рационального использования МТБЭ в составе растворителя для депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей была исследована растворимость парафина марки «Т» в МТБЭ и других известных

растворителях (рис. 1). Были определены температуры растворимости дистиллятных депарафинированных масел в смесях МЭК-толуол и ацетон-МТБЭ (табл. 2).

Из полученных данных видно что, несмотря на относительно высокую полярность, МТБЭ обладает высокой растворяющей способностью. По своей растворяющей способности по отношению к твердым углеводородам МТБЭ занимает промежуточное положение между толуолом и МЭК.

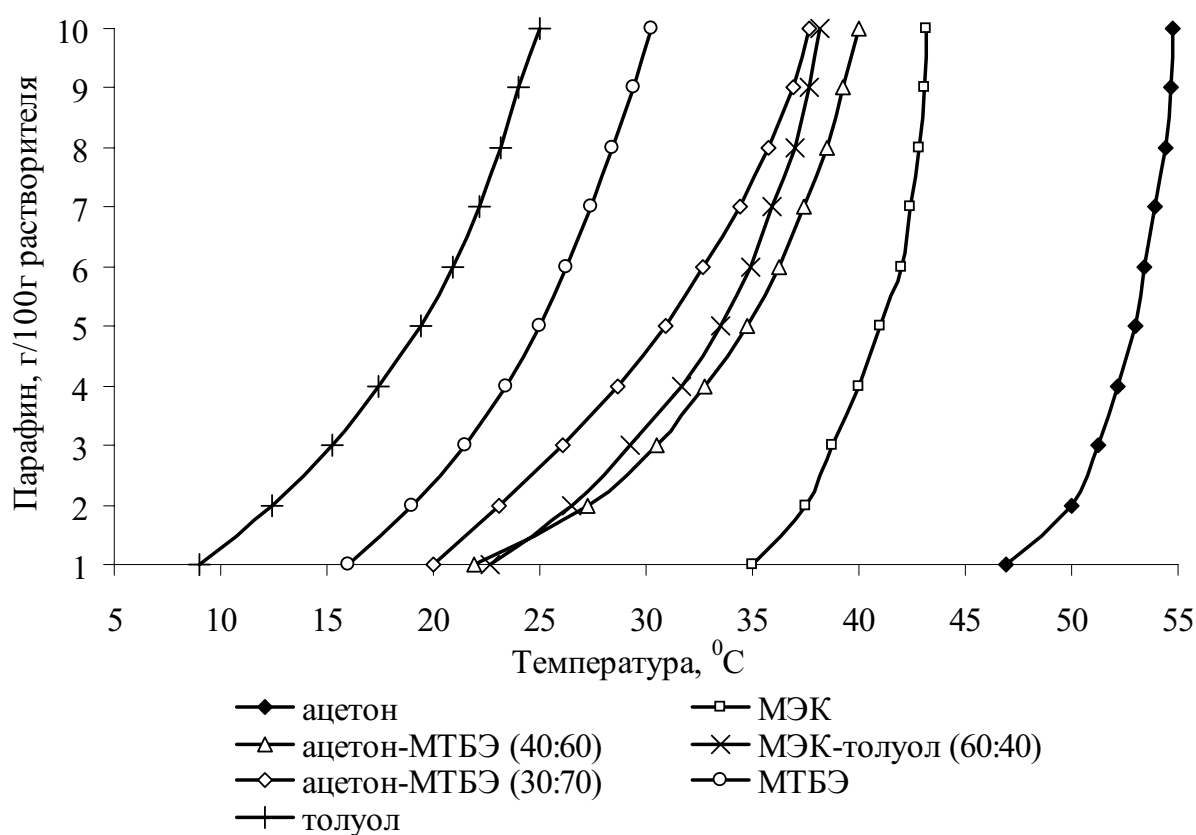


Рис. 1. Растворимость парафина ($T_{\text{плавл}} + 52^{\circ}\text{C}$) в различных растворителях

Таблица 2

Температуры растворимости депарафинированных масел

Растворитель	Деп.масло II м.ф. 300-400 ⁰ С, $\nu_{50}=5,83\text{мм}^2/\text{с}$, $t_3 = -55^{\circ}\text{C}$	Деп.масло III м.ф. 350-420 ⁰ С, $\nu_{100}=5,2\text{мм}^2/\text{с}$, $t_3 = -21^{\circ}\text{C}$	Деп.масло IV м.ф. 420-500 ⁰ С, $\nu_{50}=7,56\text{мм}^2/\text{с}$, $t_3 = -17^{\circ}\text{C}$
Ацетон	35,4	52	61
МЭК	-16	-8,5	1,0
МТБЭ	ниже -65	ниже -65	ниже -65
МЭК:толуол 80:20	-60	-50	-40
МЭК:толуол 60:40	ниже -65	ниже -65	-65

Зависимость температуры растворимости депарафинированных масел от состава растворителя ацетон-МТБЭ представлена на рис. 2.

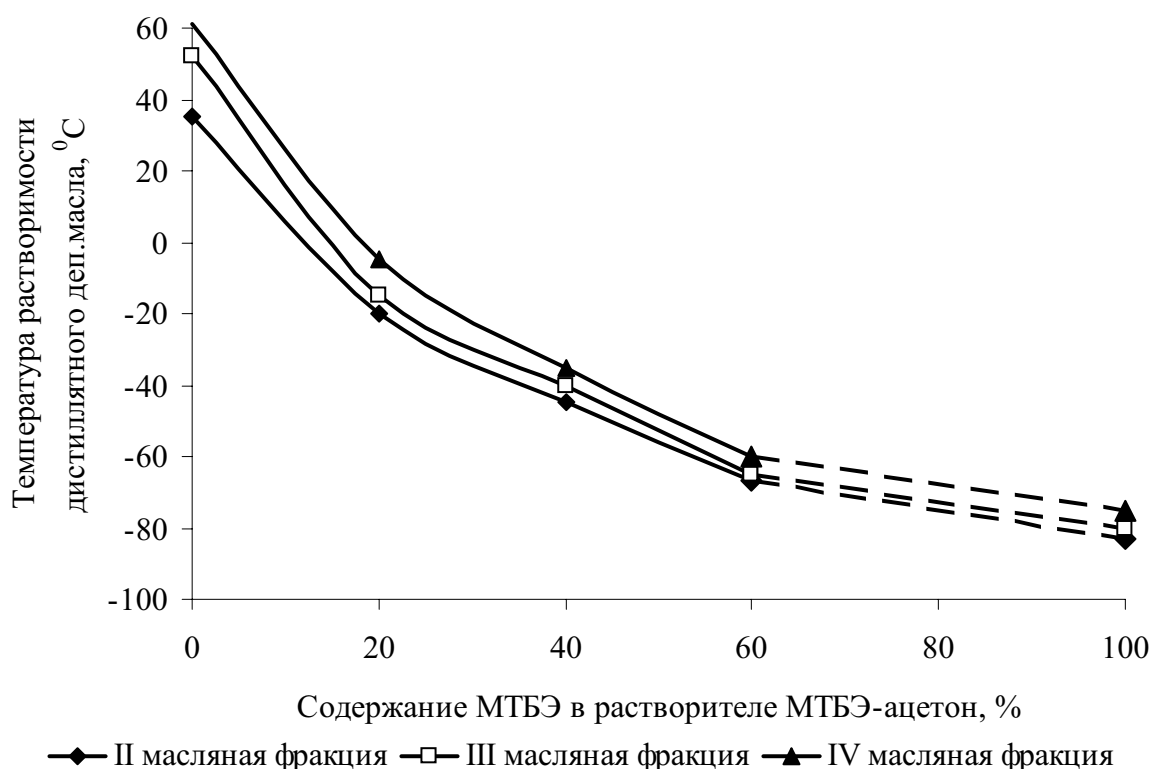


Рис. 2. Зависимость температуры растворимости депарафинированных масел от состава растворителя ацетон-МТБЭ

Таблица 3

Основные показатели качества рафинатов

Наименования показателей	Рафинаты		
	II м.фр.	III м.фр.	IV м.фр.
1	2	3	4
1. Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	852,0	867,0	876,0
2. Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 50 ⁰ С	7,6	16,7	30,0
при 100 ⁰ С	3,2	4,65	7,8
3. Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	152,0	186,0	201,0
4. Температура плавления, ⁰ С	20,0	32,0	41,0
5. Фракционный состав, ⁰ С			
t _{нк}	272	318	340
t ₁₀	315	369	400
t ₅₀	358	394	436
t ₉₀	392	420	451
t ₉₈	418	468	495
6. Групповой углеводородный состав, % масс.			
- парафино-нафтеновые	78,0	66,0	60,0
- ароматические	21,5	33,3	39,2
- смолы	0,5	0,7	0,8

С использованием растворителей МЭК-толуол (60:40) и ацетон-МТБЭ (40:60) в лабораторных условиях были проведены депарафинизация дистиллятных рафинатов и обезмасливание гачей. Качество рафинатов представлено в табл. 3. Результаты депарафинизации представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты депарафинизации дистиллятных рафинатов

Наименования показателей	Растворители					
	МЭК-толуол			ацетон-МТБЭ		
	II	III	IV	II	III	IV
1.Соотношение растворитель:сырье (по весу)						
I ступень	4:1	3,2:1	3,5:1	4:1	3,2:1	3,5:1
II ступень	5:1	3,5:1	4:1	5:1	3,5:1	4:1
2.Растворитель на промывку I ступени, % на сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
3.Температура фильтрации I ступени	-52	-23	-23	-52	-23	-23
4.Выход деп.масла, % масс.	72,0	80,0	78,4	71,5	79,6	76,8
5.Температура застывания деп.масла, °С	-45	-15	-15	-45	-15	-15
6.Содержание масла в гаче, % масс.	30,0	25,6	28,8	31,5	26,4	30,4
7.Скорость фильтрации, м ³ /м ² ч по сырью	0,62	0,54	0,65	1,09	0,68	0,78

Скорость фильтрации сырьевой суспензии при депарафинизации рафинатов изображена на рис. 3.

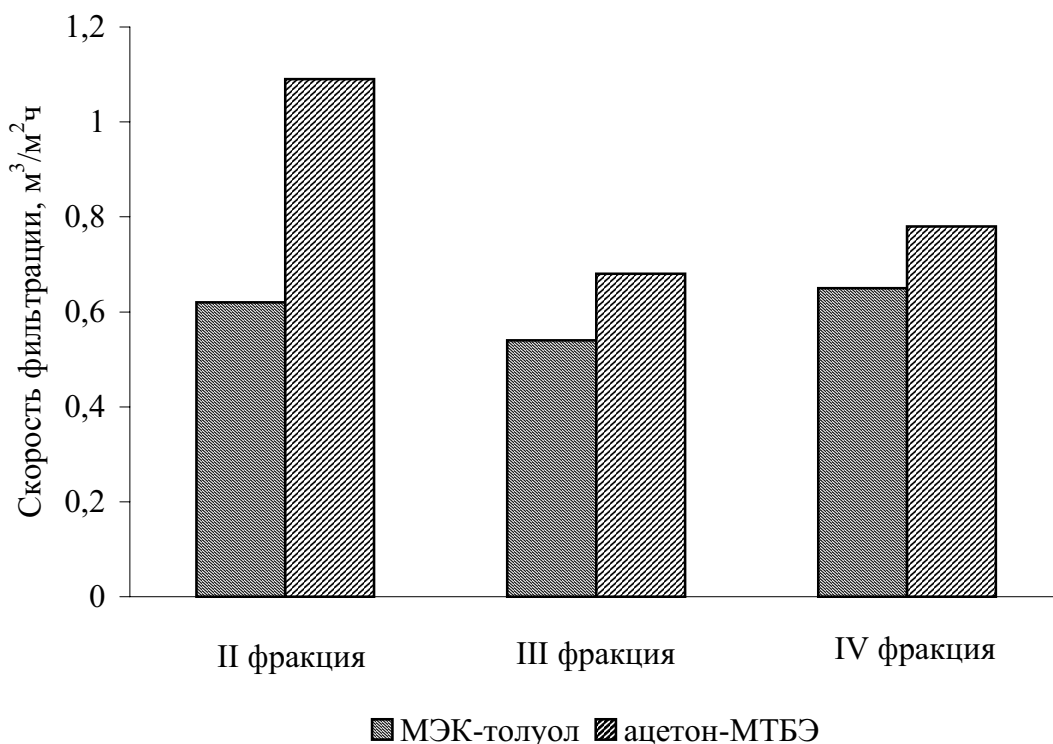


Рис. 3. Скорости фильтрации рафинатов с растворителями МЭК-толуол (60:40) и ацетон-МТБЭ (40:60)

Далее были проведены эксперименты по обезмасливаю гачей. Показатели качества гачей представлены в табл. 5.

Таблица 5

Показатели качества обезмасливаемых гачей

Показатели	III м.фр.	IV м. фр.
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	846,5	852,0
Вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	4,20	5,56
Температура плавления, ⁰ С	48	53
Температура вспышки в открытом тигле, ⁰ С	193	227
Содержание масла, %	24,0	28,0
Содержание серы, %	0,40	0,46
Молекулярная масса	370	415
Показатель преломления при 70 ⁰ С	1,4358	1,4660
Фракционный состав по Богданову, ⁰ С		
t _{нк}	335	372
t ₁₀	387	410
t ₅₀	406	441
t ₉₀	418	488
t _{кк}	460	496
Групповой углеводородный состав, %		
парафино-нафтеновые	91,0	71,6
ароматические	8,5	26,3
смолы	0,5	2,1

Результаты обезмасливания гачей представлены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты обезмасливания гачей

Наименования показателей	Растворители			
	МЭК-толуол		ацетон-МТБЭ	
	гач IIIм.ф., t _{пл} =+49 ⁰ С	гач IVм.ф., t _{пл} =+56 ⁰ С	гач IIIм.ф., t _{пл} =+49 ⁰ С	гач IVм.ф., t _{пл} =+56 ⁰ С
Соотношение растворитель:сырье на первой ступени фильтрации (вес.)	3,8:1	4:1	3,8:1	4:1
Температура фильтрации				
- первая ступень	-5	-3	-5	-3
- вторая ступень	-3	-2	-3	-2
-третья ступень	0	0	0	0
Выход парафина, % масс.	56,0	56,0	58,0	60,0
Содержание масла в парафине, % масс.	1,9	2,1	2,2	2,3
Температура плавления, ⁰ С	52,0	57	51,0	58
Продолжительность фильтрации, с	64,0	60,0	60,0	56,0

Продолжительность фильтрации сырьевой суспензии при обезмасливании гачей изображена на рис. 4.

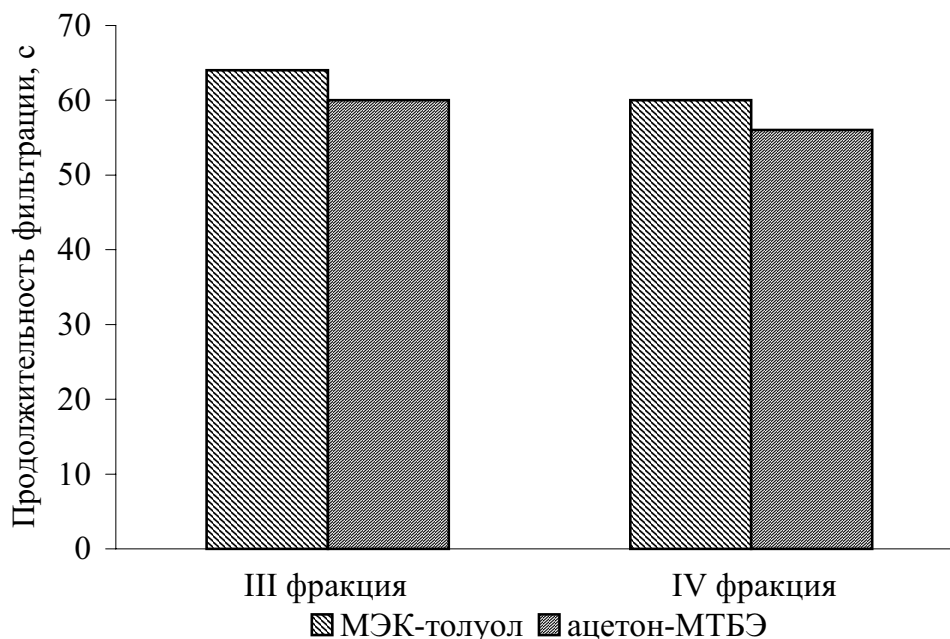


Рис. 4. Продолжительность фильтрации гачей с растворителями МЭК-толуол (60:40) и ацетон-МТБЭ (40:60)

Из полученных данных видно, что при использовании в качестве растворителя ацетон-МТБЭ в процессах депарафинизации рафинатов скорость фильтрации увеличивается на 20-70%. В процессе обезмасливания гачей продолжительность фильтрации увеличивается на 6-7%, а выход парафина – на 2-4%.

Таким образом, исследуемый растворитель ацетон-МТБЭ не уступает применяемому растворителю МЭК-толуол.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ рассмотрено влияние воды на процесс депарафинизации и методы осушки растворителя.

Одним из недостатков растворителя ацетон-МТБЭ является более высокая растворимость в нем воды по сравнению с используемым растворителем МЭК-толуол.

В связи с этим исследовали растворимость воды в растворителе ацетон-МТБЭ (30:70) и этого растворителя в воде. Из справочных данных известно, что ацетон и вода взаимно растворимы в любых соотношениях, а МТБЭ растворяет при температуре 20⁰С около 1,5% воды и вода – около 4,8% МТБЭ.

Образцы для экспериментов готовились при 25⁰С следующим образом:

-растворитель смешивался с водой в соотношении 1:1. После отстоя в течение 30 минут анализировалось содержание воды в обеих фазах;

-растворитель насыщали водой (с помощью пипетки) и определяли содержание воды в растворителе;

-растворитель обрабатывали 25%-ным водным раствором щелочи (1:1) и определяли содержание воды в растворителе (верхней фазе).

Содержание воды в верхней и нижней фазах определяли по методу Карла-Фишера. Результаты экспериментов представлены в табл. 7 и на рис. 5.

Таблица 7

Содержание воды в пробах

Характеристики системы	Содержание воды в пробе, %
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), обработанный водой (1:1) верхняя фаза	2,3133
нижняя фаза	75,061
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), насыщенный водой	6,0529
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), обработанный 25% NaOH	1,7341
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), насыщенный водой и обработанный 25% NaOH	1,8488
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), обработанный водой (1:1), затем сухим NaOH (в количестве 1%)	0,6707
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), насыщенный водой, затем обработанный сухим NaOH (в количестве 1%)	2,6103
Растворитель ацетон-МТБЭ (30:70), насыщенный водой, затем обработанный сухим NaOH (в количестве 3%)	0,7513
МТБЭ, обработанный водой (1:1) верхняя фаза	1,6496
нижняя фаза	95,915
МТБЭ, насыщенный водой	2,0616

Для определения влияния воды в растворителе на процесс депарафинизации в лабораторных условиях были проведены эксперименты по депарафинизации рафината III масляной фракции со следующими показателями качества: вязкость при 100⁰C 4,55мм²/с, вязкость при 50⁰C 15,37мм²/с, показатель преломления при 50⁰C 1,4565, температура плавления 36,8⁰C.

Результаты процесса депарафинизации с растворителем ацетон-МТБЭ (40:60) приведены в табл. 8. Разбавление растворитель-сырье 4,5:1, температура фильтрации минус 23⁰C.

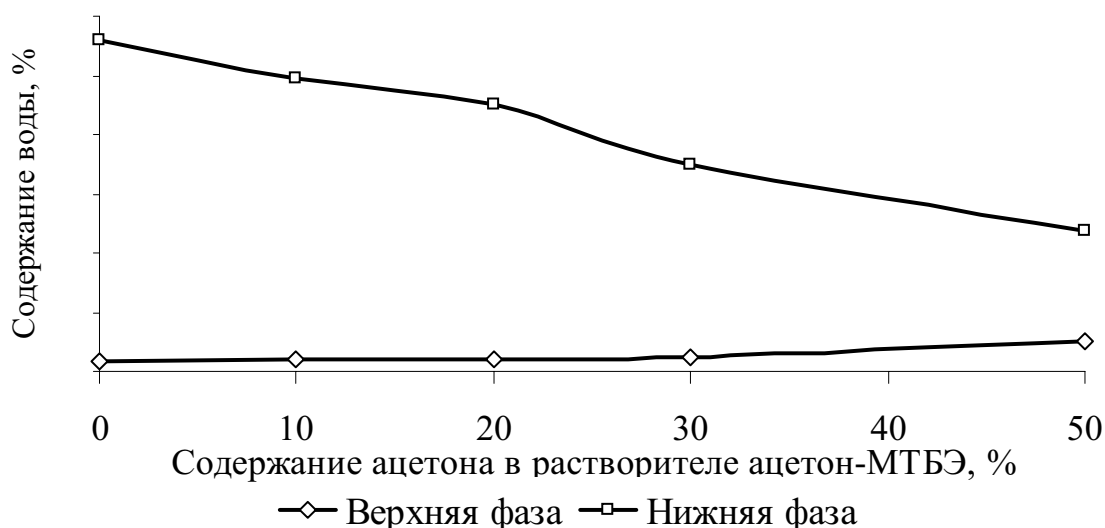


Рис. 5. Зависимость содержания воды в верхней и нижней фазах от состава растворителя ацетон-МТБЭ

Таблица 8

Результаты депарафинизации рафината

Показатели	Растворитель				
	МЭК 60% толуол 40%	ацетон 40% МТБЭ 60%			
Содерж. воды в растворителе, %	-	-	0,5	1,0	2,0
Депарафинированное масло					
Вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	5,15	5,16	4,85	4,85	4,73
Вязкость при 40 ⁰ С, мм ² /с	28,47	28,77	25,35	25,37	24,48
Температура застывания, ⁰ С	-17	-17	-17	-17	-17
Гач					
Температура плавления, ⁰ С	48,8	47,6	47,8	47,2	43,8
Процент масла, %	25,9	25,0	25,3	28,9	45,9
Баланс					
Деп. масло, %	74,1	72,0	72,0	69,4	48,0
Гач, %	22,0	26,0	27,0	28,9	48,0
Потери, %	3,9	2,0	1,0	1,5	4,0

Из табл. 8 следует, что при депарафинизации рафината III масляной фракции растворителем ацетон-МТБЭ:

-отбор депарафинированного масла уменьшается с 74 до 48% с увеличением содержания воды в растворителе с 0 до 2%;

-с увеличением содержания воды в растворителе увеличивается содержание масла в гаче с 25 до 40%, при этом температура застывания депарафинированного масла остается на прежнем уровне.

Аналогичные эксперименты проведены с рафинатами II, IV и остаточной фракций, а также обезмасливание гачей II, III, IV фракций и петролатума, которые подтвердили отрицательное влияние наличия воды в растворителе.

Растворитель ацетон-МТБЭ обладает большой гигроскопичностью. Известно, что влияние воды увеличивается с повышением растворимости воды в применяемом растворителе. Снижение растворяющей способности растворителей в присутствии воды объясняется уменьшением действия дисперсионных сил вследствие образования водородных связей.

Известно, что ионообразующие добавки (водные растворы солей, щелочей и кислот) улучшают процессы депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей, проведенные с растворителем МЭК-толуол. Для изучения осушающей способности щелочи NaOH были проведены эксперименты по осушке растворителя. На рис. 6 приведены результаты обработки растворителя ацетон-МТБЭ (40:60), содержащего различное количество воды, 25%-ным водным раствором щелочи NaOH.

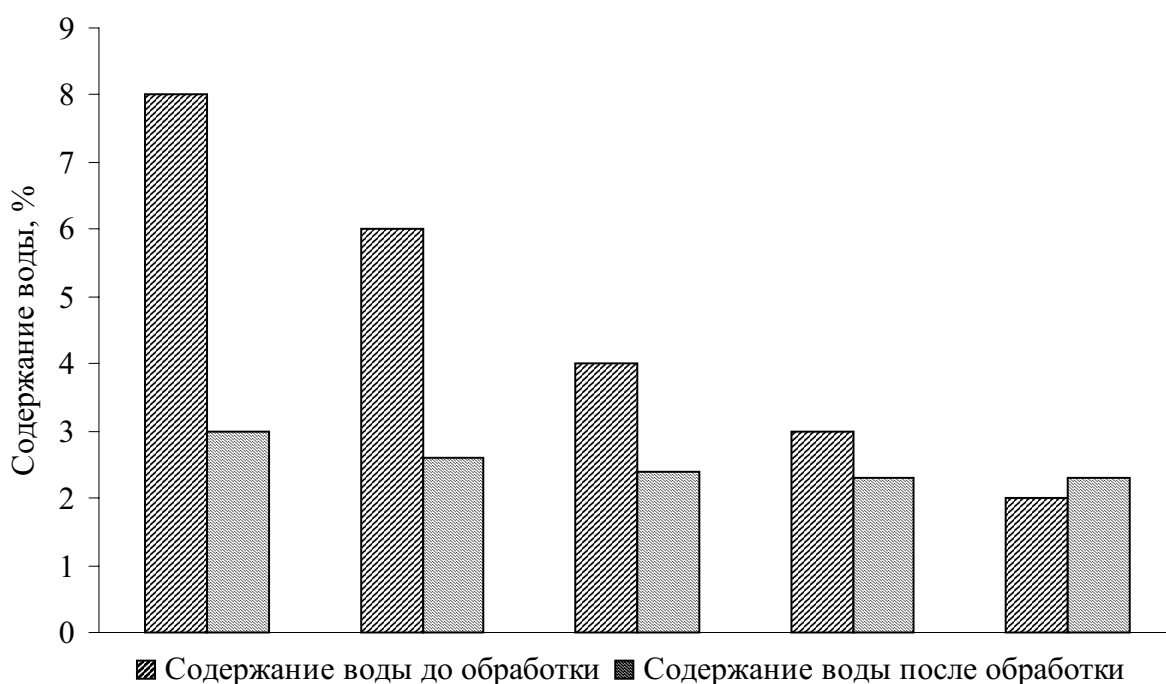


Рис. 6. Содержание воды в растворителе до и после обработки 25%-ным водным раствором NaOH

Из рис. 6 видно, что растворитель и водный раствор щелочи взаимно растворимы. Если после обработки (1:1) 25%-ным водным раствором NaOH растворителя, содержащего 8% воды, в растворителе остается 3% воды, то при обработке растворителя, содержащего 2% воды, содержание воды в нем

увеличивается на 0,3%. При этом в обводненном растворителе растворяется ионообразующая добавка в количестве 0,2% по отношению к растворителю.

В следующей серии опытов провели депарафинизацию рафинатов и обезмасливание гачей растворителями с ионообразующими добавками. В табл. 9 приведены показатели качества рафинатов.

Таблица 9

Качество рафинатов

Показатели	II м.фр.	III м.фр.	IV м.фр.	остаточн. фр.
Температура плавления, °С	19,8	33,2	40,6	52,2
Коэффициент преломления при 50°С (остаточн. при 70°С)	1,4545	1,4663	1,4752	1,4824
Вязкость при 40°С, мм ² /с	-	23,84	-	-
Вязкость при 50°С, мм ² /с	7,55	16,78	31,85	-
Вязкость при 100°С, мм ² /с	-	4,72	7,79	15,9

Депарафинизацию рафинатов проводили по общепринятой методике. В качестве растворителя использовали ацетон-МТБЭ (30:70), обработанный 25%-ными водными растворами NaOH, NaCl, KCl. Результаты их депарафинизации представлены в табл. 10 и 11.

Таблица 10

Результаты депарафинизации II масляной фракции

Показатели	Растворитель, добавка			
	МЭК-толуол	ацетон-МТБЭ	ацетон-МТБЭ NaCl	ацетон-МТБЭ NaOH
Депарафинированное масло				
Вязкость при 40°С, мм ² /с	10,59	11,45	10,93	10,32
Вязкость при 50°С, мм ² /с	7,51	8,41	-	-
Вязкость при 100°С, мм ² /с	2,74	2,84	2,78	2,75
Индекс вязкости	90	89	92	88
Температура застывания, °С	-45	-45	-40	-47
Гач				
Процент масла, %	9,33	9,12	15,96	9,3
Температура плавления, °С	39,2	38,9	36,2	37,2
Баланс				
Деп. масло, %	78,55	77,55	74,8	76,5
Гач, %	18,55	19,4	21,8	21,9
Потери, %	2,9	3,05	3,6	1,6

Проведенные опыты показали, что при депарафинизации рафината II масляной фракции при охлаждении растворителя ацетон-МТБЭ, обработанного 25%-ным раствором NaCl до низких температур ближе к минус 52°С, в его объеме появляется легкая паутина кристалликов льда, температурный эффект депарафинизации увеличивается, и температура

застывания депарафинированного масла составляет минус 40⁰С. Лучшие результаты получены с использованием растворителя ацетон-МТБЭ, обработанного 25%-ным раствором NaOH: температура застывания депарафинированного масла минус 47⁰С, а содержание масла в гаче 9,3%.

Таблица 11
Результаты депарафинизации рафината остаточной фракции

Показатели	Растворитель, добавка					
	ацетон- МТБЭ	ацетон- МТБЭ KCl	ацетон- МТБЭ KCl+NaOH (1:1)	ацетон- МТБЭ KCl+NaCl (1:1)	ацетон- МТБЭ NaOH	ацетон- -МТБЭ NaCl
Депарафинированное масло						
Вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	18,24	18,03	17,79	18,3	18,11	17,95
Вязкость при 40 ⁰ С, мм ² /с	227,7	226,3	220,8	225,2	223,5	222,6
Индекс вязкости	87	87	87	87	88	88
Темп. застывания, ⁰ С	-17	-19	-17	-19	-19	-19
Петролатум						
Темп. плавления, ⁰ С	65,8	64,2	63,4	64,2	65,8	63,2
Процент масла, %	9,07	16,86	18,62	15,52	10,09	19,56
Баланс						
Деп.масло, %	81,2	75,1	76,1	78,4	81,7	74,5
Гач, %	17,3	23,5	23,8	20,9	17,6	24,9
Потери, %	1,5	1,4	0,1	0,7	0,7	0,6

Следует обратить внимание на то, что при проведении депарафинизации рафината остаточной фракции с применением добавок NaCl и NaOH температуры застывания депарафинированных масел получаются одинаковыми. Для выяснения причин были проведены опыты по определению температуры застывания водных растворов ионообразующих добавок NaCl и NaOH в растворителе ацетон-МТБЭ (30:70). Были получены следующие результаты: 25%-ный водный раствор NaCl в растворителе замерзает при температуре от минус 47 до минус 52⁰С, а 25%-ный водный раствор NaOH начинает замерзать при температуре минус 62⁰С. Следовательно, природа ионообразующих добавок влияет на температурный эффект депарафинизации. Если температура депарафинизации ниже температуры застывания водного раствора ионообразующей добавки, наблюдается резкое падение температурного эффекта депарафинизации. Таким образом, чем ниже температура застывания водных растворов

ионообразующих добавок в растворителе, тем шире температурный диапазон их использования в процессах депарафинизации.

Из предыдущих экспериментов видно, что при обработке растворителя ацетон-МТБЭ водными растворами солей в растворителе остается от 1,7 до 2,5% воды. При содержании воды в растворителе ацетон-МТБЭ от 0,5 до 2% без ионообразующих добавок отборы целевого продукта уменьшаются в 1,5 раза по сравнению с сухим растворителем.

Учитывая большую гигроскопичность растворителя ацетон-МТБЭ по отношению к растворителю МЭК-толуол, были проведены эксперименты по снижению его растворяющей способности к воде добавлением толуола. В табл. 12 представлены результаты растворимости воды в растворителе ацетон-МТБЭ-толуол (32:48:20) и в растворителе МЭК-толуол (40:60). Содержание воды определялось по методу Карла-Фишера.

Таблица 12

Растворимость воды в растворителях

Состав растворителя	Содержание воды в растворителе, %
Ацетон-МТБЭ-толуол + 5% воды	3,24
Ацетон-МТБЭ-толуол +5% воды, обработанный 25%-ным раствором NaCl (1:1)	1,53
Ацетон-МТБЭ-толуол, насыщенный водой	3,18
МЭК-толуол, насыщенный водой	1,8

В качестве сырья для депарафинизации был взят рафинат III фракции со следующими показателями качества: вязкость при 100°C 4,42 мм²/с, вязкость при 50°C 15,03 мм²/с, показатель преломления при 50°C 1,4580, температура плавления 34,0°C. Были проведены эксперименты с использованием в качестве растворителя ацетон-МТБЭ-толуола (32:48:20) и МЭК-толуола (40:60). Результаты депарафинизации рафината III фракции растворителем МЭК-толуол, содержащим от 0 до 3% воды, представлены в табл. 13.

Из полученных данных (см. табл. 13) видно, что при увеличении содержания воды в растворителе от 0 до 3%:

- отбор депарафинированного масла не уменьшается;
- температура застывания депарафинированных масел не изменяется;
- содержание масла в гаче остается в пределах 11-13%;
- выход гача остается на прежнем уровне.

Таблица 13

Результаты депарафинизации рафината III фракции
растворителем МЭК-толуол

Показатели	Опыт				
	1	2	3	4	5
Содержание воды в растворителе, %	-	0,5	1,0	2,0	3,0
Разбавление сырье:растворитель	1:4,5	1:4,5	1:4,5	1:4,5	1:4,5
Температура фильтрации, °С	-23	-23	-23	-23	-23
Депарафинированное масло					
Вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	4,65	4,65	4,66	4,69	4,66
Вязкость при 40 ⁰ С, мм ² /с	23,95	23,88	23,91	24,08	23,91
Индекс вязкости	101	102	102	103	103
Температура застывания, °С	-17	-15	-15	-15	-17
Гач					
Температура плавления, °С	47,8	47,2	47,4	48,8	47,2
Процент масла, %	12,09	11,29	12,33	11,2	13,2
Баланс					
Деп. масло, %	74,0	73,0	75,2	77,3	75,2
Гач, %	22,6	23,2	22,8	20,5	22,8
Потери, %	3,2	3,8	2,0	2,2	2,0

Результаты депарафинизации рафината III фракции растворителем ацетон-МТБЭ-толуол, содержащим от 0 до 5% воды, представлены в табл. 14.

Таблица 14

Результаты депарафинизации рафината III фракции
растворителем ацетон-МТБЭ-толуол

Показатели	Опыт					
	1	2	3	4	5	6
Содержание воды в растворителе, %	-	0,5	2,0	3,0	5,0	5,0
Сод. воды после осушки 25%-ным раствором NaCl	-	-	-	-	-	1,5
Разбавление сырье:растворитель	1:4,5	1:4,5	1:4,5	1:4,5	1:4,5	1:4,5
Температура фильтрации, °С	-23	-23	-23	-23	-23	-23
Депарафинированное масло						
Вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	4,46	4,50	4,51	4,54	4,46	4,54
Вязкость при 40 ⁰ С, мм ² /с	22,23	22,47	22,59	22,59	22,13	22,85
Индекс вязкости	102	103	102	105	103	102
Температура застывания, °С	-15	-15	-15	-15	-15	-15
Гач						
Температура плавления, °С	47,8	45,4	44,8	45,2	46,2	46,8
Процент масла, %	12,8	25,8	28,3	26,8	23,5	18,75
Баланс						
Деп. масло, %	75,7	73,2	73,4	74,4	73,0	77,0
Гач, %	21,9	26,0	25,9	25,0	25,5	22,0
Потери, %	2,4	0,8	0,7	0,6	1,5	2,0

Из табл. 14 видно, что с увеличением содержания воды в растворителе:

- отбор депарафинированного масла уменьшается на 1-2,7%;

-увеличивается содержание масла в гаче;

-температура застывания депарафинированного масла не меняется.

Добавление толуола в количестве 20% в растворитель ацетон-МТБЭ позволяет проводить процесс депарафинизации с обводненным растворителем, хотя результаты параллельных опытов не имеют сходимости.

Положительно сказывается осушка растворителя, содержащего 5% воды, 25%-ным водным раствором NaCl. При этом отбор целевого продукта увеличивается на 1,3%, содержание масла в гаче составляет 18,75%, режим депарафинизации стабилен.

Интересные результаты получены при обезмасливании гача III масляной фракции растворителем ацетон-МТБЭ (40:60). Показатели качества гача представлены в табл. 5.

Результаты обезмасливания приведены в табл. 15.

Таблица 15

Результаты обезмасливания гача III масляной фракции растворителем ацетон-МТБЭ (40:60)

Показатели	Растворитель			
	МЭК-толуол 60:40	ацетон-МТБЭ 40:60	ацетон-МТБЭ 40:60	ацетон-МТБЭ 40:60
Содержание воды, %	-	-	0,5	1,0
Температура обезмасливания				
1 ступень	-3	-3	-3	-3
2 ступень	0	0	0	0
3 ступень	+2	+2	+2	+2
Соотношение растворитель:сырье				
1 ступень	4:1	4:1	4:1	4:1
2 ступень	4,5:1	4,5:1	4,5:1	4,5:1
3 ступень	4,5:1	4,5:1	4,5:1	4,5:1
Выход парафина, %	70,0	73,0	74,0	70,0
Температура плавления, °С	53,0	55,0	54,0	53,0
Содержание масла, %	1,8	1,5	1,5	1,8
Продолжительность фильтрации до подачи промывки, с	43	30	25	37

Из табл. 15 видно, что при содержании воды в растворителе в количестве 0,5% показатели процесса улучшились, увеличились выход парафина и скорость фильтрации. О положительном влиянии обводнения растворителя

при обезмасливании известно из литературы. При обезмасливании гачей в растворе МЭК содержание в нем воды допускается до 1 – 2%.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ рассчитаны режимы блока регенерации растворителя установки депарафинизации при работе на различных растворителях и даны предложения по температурному режиму колонн.

В качестве сырья установки депарафинизации для расчета был принят рафинат IV масляной фракции. Расчет выполнен на ЭВМ на следующих растворителях:

- МЭК:толуол (60:40) – базовый вариант;
- ацетон:МТБЭ (30:70);
- ацетон:МТБЭ:толуол (32:48:20);
- МЭК:толуол:ацетон:МТБЭ (48:32:6:14).

Расчет проводился при неизменном давлении и массовой доле отгона растворителя в отгонных колоннах. Полученные при этом температурные режимы приведены на рис. 7.

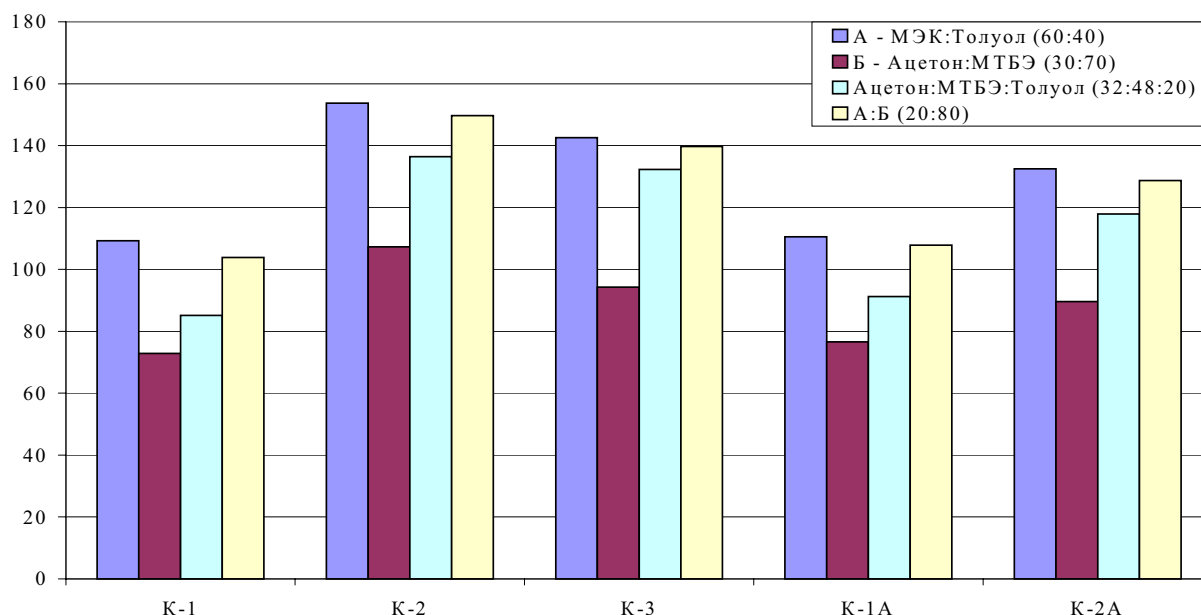


Рис. 7. Температурный режим блока регенерации при неизменных давлении и массовой доле отгона в отгонных колоннах

Анализ результатов расчета показывает, что использование вместо МЭК:толуола = 60:40 растворителя ацетон-МТБЭ = 30:70, за счет более низкой температуры кипения обоих компонентов растворителя, позволяет

существенно снизить температуры в отгонных колоннах. Скорость паров отгоняемого растворителя при этом снижается. Однако содержание воды в верхнем потоке из декантатора, поступающем в емкость влажного растворителя, составляет 4,4%, что недопустимо, т.к. известно, что при содержании воды более 0,5% растворитель ацетон:МТБЭ = 30:70 не работает. Более эффективной работы декантатора и снижения отрицательного влияния воды на процесс фильтрации можно достичь введением ионообразующих добавок.

Введение в систему растворителя ацетон:МТБЭ = 30:70 высококипящего и нерастворяющего воду компонента – толуола - в количестве 20% позволяет снизить содержание воды в верхнем потоке декантатора до 0,33% воды, а содержание воды в емкости влажного растворителя до 3,2% - за счет дренирования выделившейся водной фазы. Таким образом, данный состав растворителя (ацетон:МТБЭ:толуол = 32:48:20) позволяет установке работать без дополнительных систем обезвоживания.

Для реализации варианта с использованием растворителя ацетон-МТБЭ потребуется обезвоживание потока влажного растворителя, чего можно достичь следующими методами:

- 1) метод ректификации;
- 2) метод охлаждения или вымораживания;
- 3) метод экстракции сырьем;
- 4) метод осушки водорастворимыми солями, введением ионообразующей добавки;
- 5) путем изменения состава растворителя;
- 6) заменой отпаривающего агента на инертный газ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что растворяющая способность МТБЭ гораздо выше растворяющей способности МЭК и несколько ниже растворяющей способности толуола. МТБЭ может использоваться только для повышения растворяющей способности осадителей твердых углеводородов нефти.

2. Установлен оптимальный состав растворителя ацетон-МТБЭ = (30..40)-(60..70) и ацетон-МТБЭ-толуол = 32:48:20 (% по объему), обеспечивающий наилучшие показатели процесса депарафинизации и обезмасливания.
3. Применение растворителей ацетон-МТБЭ = 30:70 и ацетон-МТБЭ-толуол = 32:48:20 позволит увеличить скорость фильтрации на 20-30%, а выход депарафинированного масла на 2-3%.
4. Установлено, что ионообразующие добавки (NaOH, NaCl, KCl) снижают растворимость воды в растворителе ацетон-МТБЭ и способствуют увеличению скорости фильтрации. Наиболее эффективными являются добавки NaOH и NaCl.
5. Установлено, что температурный диапазон применения ионообразующих добавок зависит от их природы и определяется температурой застывания водных растворов этих добавок в растворителе.
6. Применение растворителя ацетон-МТБЭ-толуол = 32:48:20 обеспечивает проведение процессов депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей при содержании воды в нем до 3%.
7. Произведен расчет блока регенерации растворителя МЭК-толуол = 60:40 и ацетон-МТБЭ = 40:60. В случае применения растворителя ацетон-МТБЭ = 40:60 удельный расход водяного пара в отпарных колоннах уменьшается в 2 раза.
8. На основе проведенных исследований и расчетов системы регенерации разработана программа опытно-промышленного пробега на установке депарафинизации 39/1 ОАО «Ново-Уфимский НПЗ».
9. Ожидаемый экономический эффект от внедрения растворителя ацетон-МТБЭ и вихревого теплообменника на установке депарафинизации ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» составит 12298,53 тыс. руб./год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Нигматуллин И.Р. Исследование процесса депарафинизации с использованием ионообразующей добавки // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Мат. Второго Междунар. симп.: Науч. тр.: Т.2. – Уфа, 2000. – С.23-25.

2. Богославская О.Ю., Нигматуллин И.Р. Растворяющая способность метил-трет-бутилового эфира // Тез. докл. 51-ой науч.-техн. конф. студ., асп. и мол. уч. - Уфа: УГНТУ, 2000. - С.84.
3. Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти: Справочное пособие /Под ред. П.Л. Олькова. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 85 с.
4. Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.Р., Теляшев Р.Г. Селективная очистка масел фенолом с комплексообразующими добавками // Нефтепереработка и нефтехимия – С отечественными технологиями в XXI век: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках II конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 26-28 апреля 2000 г. - Уфа, 2000. - С.52-53.
5. Белова Т.В., Зарипов Р.М., Лучников А.В., Нигматуллин И.Р., Багаутдинов Д.Т. Применение нового бинарного растворителя в процессах депарафинизации // Нефтепереработка и нефтехимия – С отечественными технологиями в XXI век: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках II конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 26-28 апреля 2000 г. - Уфа, 2000. - С.54.
6. Теляшев Р.Г., Нигматуллин И.Р. Пути улучшения эффективности процесса депарафинизации масла // Нефтепереработка и нефтехимия – С отечественными технологиями в XXI век: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках II конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 26-28 апреля 2000 г. - Уфа, 2000. - С.55.
7. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Белова Т.В., Нигматуллин В.Р., Сафаров Д.О., Нигматуллин И.Р. Комплексная переработка маловязкого рафината // Химия и технология топлив и масел. – 2001. - №5. – С.11-13.
8. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Богославская О.Ю. Применение метил-трет-бутилового эфира в процессах депарафинизации и обезмасливания // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках III конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 22-25 мая 2001 г. - Уфа, 2001. - С.133-134.
9. Сухоруков А.М., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Рациональная переработка гача II масляной фракции с получением мягкого парафина

- для синтеза жирных кислот // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках III конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 22-25 мая 2001 г. - Уфа, 2001. - С.135-137.
10. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Нигматуллин И.Р. Комбинированная технология очистки парафинов // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках III конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 22-25 мая 2001 г. - Уфа, 2001. - С.168-170.
11. Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Расчет растворимости n-алканов в кетон-ароматических растворителях // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практ. конф., проводимой в рамках III конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, 22-25 мая 2001 г. - Уфа, 2001. - С.247-249.
12. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Богославская О.Ю. Применение метил-трет-бутилового эфира в процессах депарафинизации и обезмасливания // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Матер. XIV Междунар. науч.-техн. конф.; Вып. 5. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2001. – С.76-81.
13. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Богославская О.Ю. Применение метил-трет-бутилового эфира при депарафинизации дистиллятных рафинатов // Известия вузов. Нефть и газ. – 2002. – №2. – С.82-85.
14. Ван Ли Цзюнь, Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин И.Р. Влияние природы растворителей на показатели процесса депарафинизации // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т.9. - №1. – С. 23-26.