

Адель-Х-Рашид, магистрант; Шариф-С-Ашраф, магистрант;
Е. И. Грушова, доцент; А. О. Шрубко, студент

АКТИВИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССАХ ПРЯМОЙ ПЕРЕГОНКИ

The influence of co-extragents on gasoline and kerosene petroleum fractions yields in distillation process and on maltenes yields in selective distillation residue solvent separation has been studied in this research. Co-extragents were obtained by the selective purification of oil fractions with the use of N-methylpyrrolidone (N-MP), N-MP + 5% of ethanol (or isopropyl alcohol, or ϵ -caprolactam). Aromatized additives have been shown to influence the petroleum dispersed systems in the distillation process.

Введение. Актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является повышение глубины переработки нефти за счет интенсификации технологических процессов без значительных экономических затрат. Для решения этой задачи очень важно на установках атмосферно-вакуумной перегонки увеличить отбор дистиллятов и получить нефтяные остатки с заданными структурно-механическими свойствами. Анализ литературных данных по данному вопросу показывает, что интенсификация процессов первичной переработки нефти (атмосферной перегонки нефти, вакуумной перегонки нефти) может осуществляться с учетом современных представлений о нефтяных дисперсных системах (НДС) [1, 2]. А именно, при определенных условиях нефти и нефтяные остатки могут представлять собой свободно- или связаннодисперсные системы, свойства которых можно регулировать с помощью внешнего воздействия (температура, давление, добавки веществ различной природы и т. д.) [3–6]. По-видимому, наиболее доступным с точки зрения капитальных затрат является способ разрушения структуры связаннодисперсной нефтяной системы с помощью малых количеств активирующих добавок различной природы.

Считают, что при введении добавок нефтяные остатки из связаннодисперсного переводятся в свободнодисперсное состояние с меньшим объемом дисперсной фазы. Под действием добавок происходит интенсивное переформирование дисперсной фазы – сложных структурных единиц (ССЕ), где преимущественно при-

сутствуют высокомолекулярные соединения – асфальтены и тяжелые смолы.

Установлено, что ароматические добавки (например, экстракт селективной очистки масел), вводимые в нефть в количестве 1,0–1,5 мас. %, позволяют увеличить отбор дистиллятных фракций (на 3% и более) при одновременном улучшении их качества и при неизменных параметрах перегонки нефти и мазута.

Основная часть. Цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать влияние качества экстракта селективной очистки масел на процессы первичной переработки нефти – на перегонку при атмосферном давлении и под вакуумом.

В качестве экстрактов селективной очистки масел использовали соответствующие продукты, получаемые при селективной очистке масел (фракция при 350–420°C) N-метилпирролидоном (N-МП) и N-метилпирролидоном, содержащим малые добавки (5% соэкстрагентов различной химической природы – этиловый спирт, изопропиловый спирт, ϵ -капролактан). В табл. 1 представлены показатели преломления исследуемых ароматических добавок.

Поскольку показатель преломления углеводородных фракций является аддитивной величиной, т. е. зависит от вклада каждой группы углеводородов, входящей в состав исследуемой фракции, то можно сказать, что среди испытуемых образцов наиболее ароматизированным является экстракт селективной очистки масляной фракции N-МП, содержащим 5 мас. % этилового спирта.

Таблица 1

Характеристика ароматических добавок

Ароматическая добавка	Показатель преломления экстракта n_D^{50}
Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном (Э-1)	1,5249
Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим этанол (Э-2)	1,5258
Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим изопропиловый спирт (Э-3)	1,5251
Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим ϵ -капролактан (Э-4)	1,5252

На первом этапе исследовалось влияние ароматических добавок на выход дистиллятов при атмосферной перегонке нефти, перерабатываемой в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Испытания проводились по известной методике [7] с оценкой выхода бензиновой и керосиновой фракций, выкипающих соответственно в интервалах н.к. – 180°C и 180–250°C, в зависимости от содержания добавки экстракта селективной очистки масляных фракций в нефти. Качество дистиллятов оценивали по показателю преломления n_D^{20} , а для остатков атмосферной разгонки определяли коэффициент коксообразующей способности ДК, который рассчитывали по разности удельных коэффициентов поглощения бензольных растворов испытуемых образцов при 400 и 435 нм [8]. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2, экстракты селективной очистки масел Э-1, Э-2 и частично Э-3 при добавлении в нефть позволяют повысить выход дистиллятов I и II. При этом изменяется их состав, а также состав остатков от разгонки нефти. Добавка в нефть экстракта Э-4 ухудшает отбор дистиллята I, но повышает выход дистиллята II.

Полученные результаты подтверждают механизм воздействия добавок на процесс перегонки, предложенный в работах [1–3, 5] и заключающийся в регулировании размеров ССЕ. А именно, при высоких значениях температур процесса перегонки ароматические добавки изменяют растворяющую силу дисперсионной среды и, следовательно, размеры ССЕ. При введении ароматической добавки происходит диспергирование агрегатов асфальтенов с полициклическими ароматическими соединениями и из состава ССЕ высвобождаются и переходят в раствор захваченные желательные для перегонки уг-

леводороды. Одновременно наблюдается интенсивное переформирование ССЕ. Молекулы асфальтосмолистых веществ преимущественно реагируют с углеводородами ароматической добавки, в результате чего ослабляются силы их взаимодействия со среднемолекулярными углеводородами, входящими в состав газойлевых фракций остатка.

Необходимо отметить, что лучшие результаты достигаются при использовании экстракта Э-3, полученного с помощью избирательного растворителя N-МП + этанол.

На втором этапе исследования необходимо было оценить влияние добавок на отбор дистиллятов при вакуумной перегонке нефтяного остатка атмосферной перегонки нефти. Однако, согласно [3], чем дольше сырье находится в зоне повышенных температур (350°C и выше), тем более прочными становятся связи в ассоциатах высокомолекулярных соединений и тем меньше возможность эффективного воздействия на них и, следовательно, на результат перегонки.

Нами в данной работе для оценки влияния добавок на выход газойля был использован метод ступенчато-экстракционного фракционирования [9], состоящий в выделении из остаточного нефтепродукта мальтенов (масло + легкие смолы) с помощью растворителей – гептана и бензола. Результаты испытаний представлены на рисунке.

Согласно графическим данным, ароматические добавки, вводимые в нефть, позволяют повысить выход мальтенов, которые представляют собой смесь масел и нейтральных смол. Это говорит о том, что ароматические компоненты добавок эффективно разрыхляют ССЕ. При этом лучшие результаты достигаются при введении в нефть экстракта, полученного при экстракции масляной фракции N-метилпирролидоном, содержащим этанол.

Таблица 2

Показатели атмосферной перегонки нефти

Ароматическая добавка	Выход, мас. %			n_D^{20}		ДК
	фракция н.к. – 180°C (I)	фракция 180–250°C (II)	остаток	I	II	
–	12,60	11,85	75,55	1,4119	1,4410	0,355
0,5 мас. % Э-1	13,10	11,44	75,46	1,4145	1,4438	0,172
1,5 мас. % Э-1	14,70	13,65	71,65	1,4068	1,4418	0,104
3 мас. % Э-1	15,92	14,78	69,30	1,4152	1,4458	0,164
0,5 мас. % Э-2	13,84	12,56	73,60	1,4142	1,4422	0,139
1,5 мас. % Э-2	16,39	14,16	69,45	1,4241	1,4538	0,195
3 мас. % Э-2	16,18	16,50	67,40	1,4222	1,4555	0,203
1,5 мас. % Э-3	12,58	15,00	72,42	1,4041	1,4381	0,168
3 мас. % Э-3	8,51	11,90	79,59	1,4050	1,4351	0,167
5 мас. % Э-3	9,05	11,11	79,84	1,4033	1,4482	0,177
1,5 мас. % Э-4	10,02	12,48	77,49	1,4049	1,4383	0,180
3 мас. % Э-4	10,02	13,40	76,56	1,4031	1,4398	0,177
5 мас. % Э-4	10,25	13,72	76,03	1,4082	1,4671	0,147
7 мас. % Э-4	9,38	15,22	75,40	1,4049	1,4398	0,182

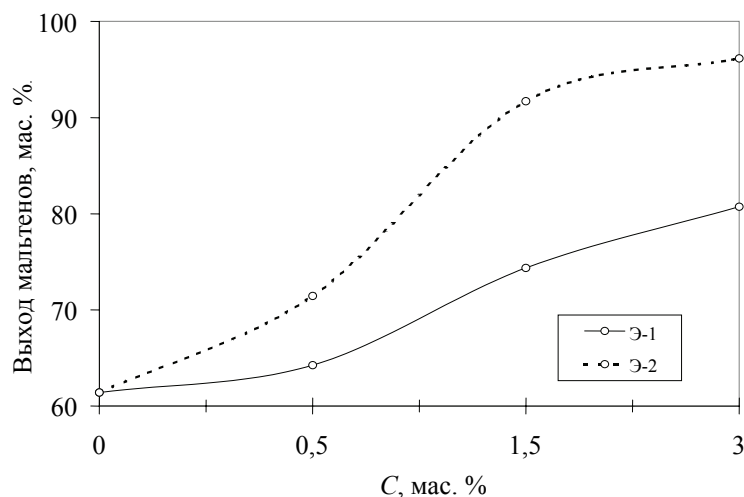


Рисунок. Зависимость выхода мальтенов от содержания активирующей добавки в нефти

Заключение. В результате комплексного исследования атмосферной перегонки нефти в присутствии активирующих добавок и разделения остатка от перегонки с помощью ступенчато-экстракционного фракционирования выявлено, что качество экстракта селективной очистки масляных фракций влияет на результаты перегонки. А именно, чем селективнее выделены полиароматические и смолисто-асфальтеновые компоненты из масляной фракции нефти, т. е. чем «концентрированней» экстракт, тем эффективнее будет влиять активирующая добавка на глубину перегонки нефти и нефтяных остатков.

Литература

1. Сюняев, З. И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки / З. И. Сюняев. — М.: МИНХ и ГП, 1979. — 93 с.
2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
3. Метод вакуумной перегонки нефтяных дисперсных систем в присутствии ароматических добавок / О. Ф. Глаголева [и др.] // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. — 1982. — № 1. — С. 49–52.

4. Мартиросов, В. Р. Влияние добавок на процесс прямой перегонки нефти и нефтяных остатков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / В. Р. Мартиросов; Уфимский нефтяной институт. — Уфа, 1983. — 25 с.

5. Сюняев, З. И. Перегонка нефтяных остатков в присутствии ароматических концентратов / З. И. Сюняев, В. Р. Мартиросов, В. Н. Туманян // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1982. — № 4. — С. 3–5.

6. Володина, Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий / Ю. А. Володина. — М.: РГУ, 1999. — 161 с.

7. Мановян, А. К. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей / А. К. Мановян, Д. А. Хечатурова, В. В. Лозин. — М.: Химия, 1984. — 240 с.

8. Использование электронных спектров поглощения для прогнозирования выхода нефтяного кокса замедленного коксования / З. Ф. Кузьмина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1978. — № 2. — С. 9–10.

9. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям / И. И. Дияров [и др.]. — Л.: Химия, 1990. — С. 214–216.