

**ОЧИСТКА МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ МАЛОПАРАФИНИСТОЙ
НЕФТИ ЭКСТРАКЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ «ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ —
СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА»**

**Ф. И. Самедова, Р. З. Гасанова*, А. Д. Кулиев, М. Д. Ибрагимова,
Э. А. Самедов, В. А. Нагиев**

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева НАН
Азербайджана, Баку, Республика Азербайджан*

*azmea_nkpi@box.az

Поступила в редакцию 14.06.2011 г.

Использование двухфазной системы «ионная жидкость (ИЖ) — сверхкритический CO_2 » в процессе селективной очистки средневязкой масляной фракции из смеси азербайджанских малопарафинистых нефтей позволяет в 3—6 раз снизить расход селективного растворителя (ИЖ), не ухудшая качества рафината. Проведение процесса в двухфазной системе позволяет также снизить температуру (с 80 до 31 °С) и продолжительность процесса.

Ключевые слова: селективная очистка, масляная фракция, сверхкритический CO_2 , ионная жидкость.

В настоящее время в качестве растворителей для очистки масляных фракций малопарафинистых нефтей Азербайджана от смолистых веществ и полициклических углеводородов используются органические молекулярные соединения (такие как фенол, фурфурол), которые являются токсичными, легколетучими и легковоспламеняющимися. По этой причине в последнее время делаются попытки использовать в качестве экстрагентов ионные жидкости (ИЖ). Благодаря их ионному строению они негорючи, термически и химически стабильны, электропроводны, в ряде случаев гидрофобны, имеют высокую сольватирующую способность и, в отличие от молекулярных растворителей, могут извлекать ионные формы соединений. Путем подбора соответствующего катиона или аниона можно получать ионные жидкости с определенными желательными свойствами [1, 2].

Исследованиями, проведенными ранее в Институте нефтехимических процессов (ИНХП), показана возможность использования ИЖ в качестве растворителя для очистки масляных фракций, подобраны оптимальные условия селективной очистки с применением ИЖ (соотношение масляная фракция : ИЖ — 1 : 3, температура 80 °С) [4].

Экологически безопасным растворителем является и диоксид углерода в сверхкритическом состоянии (СК-CO_2), который характеризуется отсутствием токсичности, воспламеняемости, имеет невысокую критическую температуру (31 °С) и легко отделяется от растворенных веществ путем сброса давления. Как растворитель СК-CO_2 приближается по свойствам к алифатическим углеводородам [3—5].

В литературе имеются данные по очистке нефтей и их тяжелых остатков с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии [3, 5, 9], но сведе-

Очистка масляной фракции малопарафинистой нефти экстракцией с использованием двухфазной системы «ионная жидкость — сверхкритический диоксид углерода»

ний об очистке средневязких масляных фракций аналогичными растворителями не имеется.

В ИНХП разработаны условия очистки нефтей и их тяжелых остатков от смол, асфальтенов, металлов экстракцией СК- CO_2 при температуре 35—40 °С и давлении 7,4—7,6 МПа [5].

Известны способы повышения эффективности действия растворителей при очистке масляных фракций экстракцией с использованием парных растворителей; один из компонентов должен растворять нежелательные примеси, другой — очищаемое масло. Исследовано влияние парных растворителей на процессы селективной очистки, деасфальтизации; показано влияние природы полярных и неполярных компонентов, а также изменение растворяющей способности и избирательности таких растворителей с изменением температуры [6—8]. Для каждой системы проводят подбор оптимальной температуры и соотношения ее составляющих.

В настоящей статье приводятся результаты исследований селективной очистки средневязкой масляной фракции (вязкость 7—8 мм²/с при 100 °С) методом экстракции двухфазным селективным растворителем — смесью ИЖ на основе N-морфолинформиата и СК- CO_2 . В качестве исходного сырья использовалась средневязкая масляная фракция из смеси малопарафинистых нефтей Азербайджана с НПЗ «Азернефтяг». Показатели качества исходной масляной фракции представлены в таблице.

При очистке в лабораторных условиях ионной жидкостью при определенных ранее [4] оптимальных условиях (см. выше) с выходом 86,9 % получен рафинат, имеющий индекс вязкости 77 ед. и показатель цветности 5 марок НРА (см. таблицу) (ГОСТ 2667-82).

Очистка масляной фракции двухфазным растворителем (ИЖ + СК- CO_2) проводилась на установке, созданной на опытно-промышленном производстве ИНХП [5, 9]. Ее принципиальная технологическая схема представлена на рис. 1.

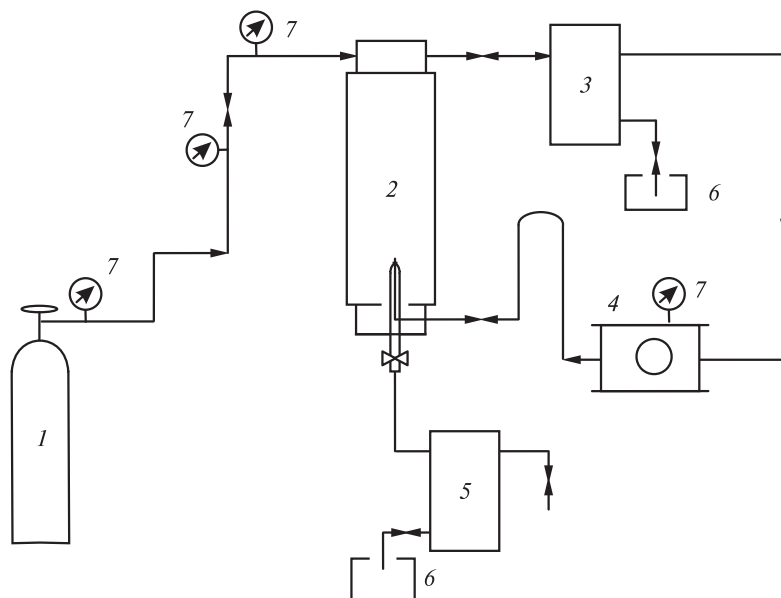


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляной фракции методом экстракции двухфазным растворителем ИЖ + СК- CO_2 : 1 — баллон с углекислотой; 2 — экстрактор; 3 — сепаратор; 4 — компрессор; 5 — сепаратор; 6 — емкости для продуктов; 7 — манометры

Таблица

Условия, выходы и показатели качества продуктов, полученных очисткой масляной фракции

Показатели	Масляная фракция исходная (НПЗ «Азербнефтяг»)	Образец масляной фракции после очистки ИЖ	Образцы масляной фракции после очистки				
			I	II	III	IV	V
Температура, °С	—	80	31	31	56	31	31
Давление, МПа	Выше критического — 7,38						
Соотношение сырье : (СК-СО ₂ + ИЖ)	—	1:3*	1:2	1:1	1:1	1:0,5	1:0**
Продолжительность экстракции, ч	—	3	2	2	2	2	2
Отстой, ч	—	3	2	2	2	2	2
<i>Качества продуктов:</i>							
Выход, %:							
рафинат	—	86,92	89,40	87,90	90,60	93,50	—
экстракт	—	10,50	5,60	8,07	9,20	7,30	—
Плотность при 20 °С, кг/м ³	910,6	896,4	905,0	903,5	906,9	909,8	910,0
Вязкость, мм ² /с, при:							
100 °С	8,30	7,62	7,56	7,58	7,54	7,87	8,25
40 °С	79,50	63,40	66,59	64,34	62,84	67,99	79,10
Индекс вязкости	63,30	77,20	66,30	73,50	76,15	74,61	63,00
Показатель преломления n_D^{20}	1,5000	1,4940	1,4952	1,4951	1,4951	1,4958	1,5000
Температура застывания, °С	+7	0	+3	+3	+3	+3	+7
Коксуемость, %	0,146	0,120	—	0,110	0,113	0,100	0,140
Сера, %	0,32	0,20	0,18	0,21	0,21	0,18	0,30
Цвет, в марках НРА (ГОСТ 2667-82)	Темн. (>8)	5+	8	7	8+	8	Темн.
Кислотное число, мг КОН/г	0,32	0,20	—	—	0,21	0,18	0,30
Плотность при 20 °С экстракта, г/см ³	—	—	0,9800	1,0528	1,0520	—	—
Температура застывания экстракта, °С	—	-3	—	-5	—	-5	—

* Только ИЖ; ** только СК-СО₂.

Очистка масляной фракции малопарафинистой нефти экстракцией с использованием двухфазной системы «ионная жидкость — сверхкритический диоксид углерода»

Установка работает следующим образом. Масляная фракция и ИЖ в соотношении 1 : (0,5÷2) загружаются в экстрактор 2. Затем из баллона 1 в экстрактор подается диоксид углерода при температуре 31—56 °С и давлении 7,38—8,00 МПа. Процесс экстракции осуществляется в течение 2 часов с постоянной циркуляци-

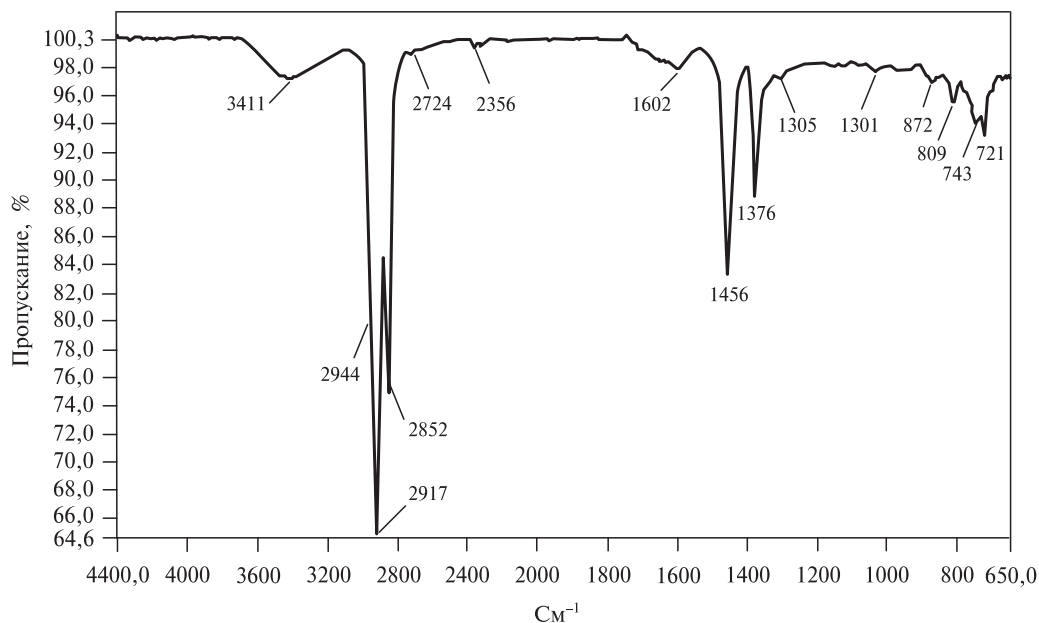


Рис. 2. ИК-спектр исходной масляной фракции

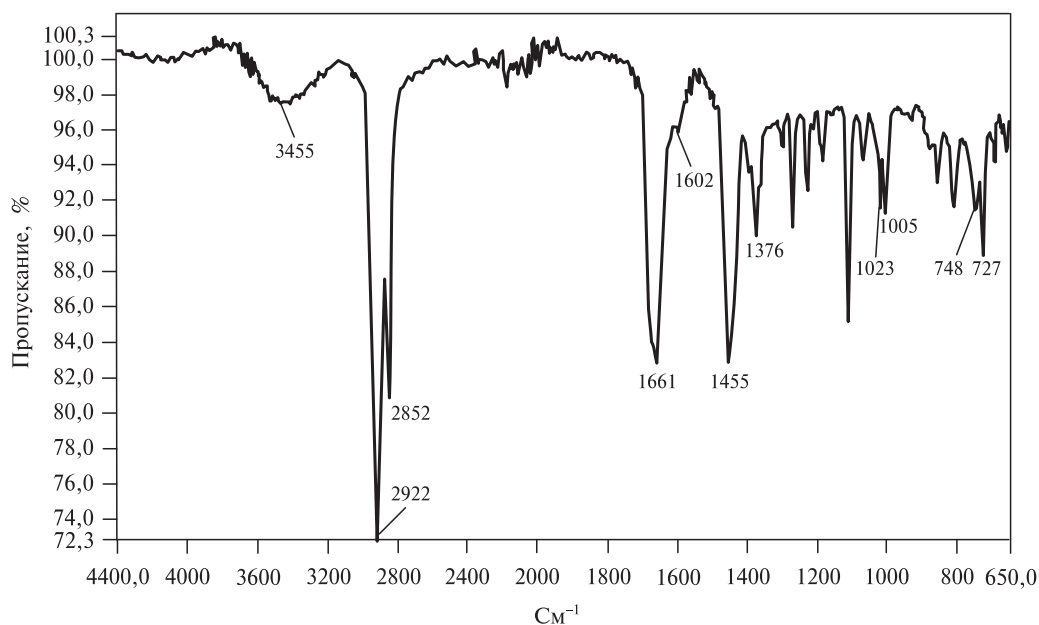


Рис. 3. ИК-спектр экстракта, полученного в результате очистки масляной фракции методом экстракции двухфазным растворителем ИЖ + СК-СО₂

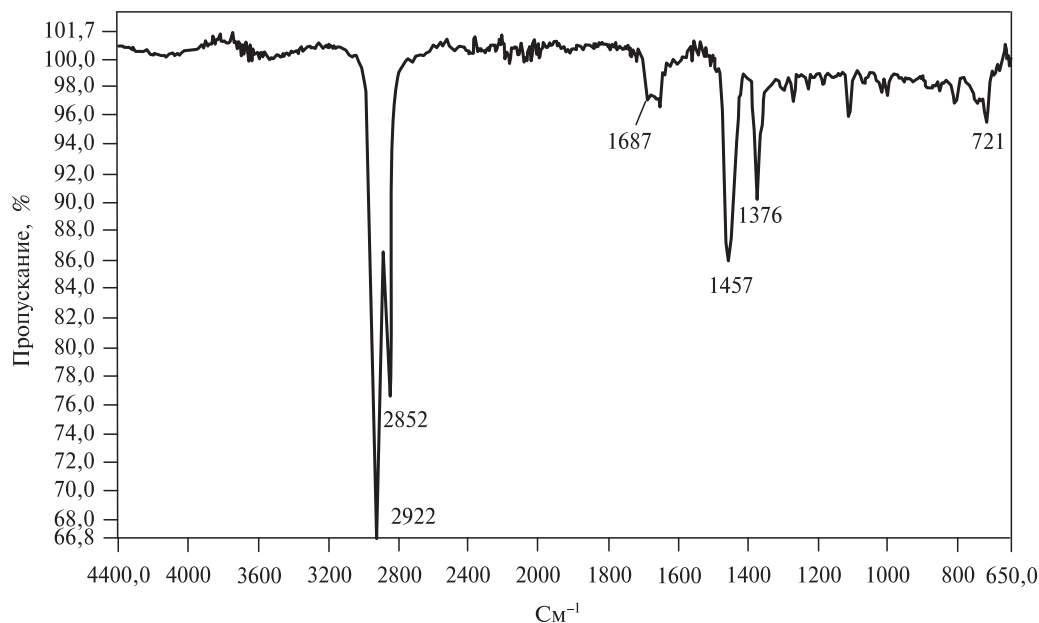


Рис. 4. ИК-спектр рафината, полученного очисткой масляной фракции методом экстракции двухфазным растворителем ИЖ + СК-СО₂

ей СК-СО₂ через компрессор 4. По завершении экстракции смесь отстаивается в течение 2 часов, после чего рафинат и экстракт разделяют. Диоксид углерода удаляется из рафината путем снижения давления, а ионная жидкость отделяется путем промывки водой. Выходы рафината и экстракта приведены в таблице.

Для оценки качества продуктов очистки масляной фракции экстракцией с использованием двухфазного растворителя ИЖ + СК-СО₂ сравнивались ИК-спектры исходной масляной фракции и рафинатов, полученных очисткой дистиллята ИЖ и двухфазным растворителем ИЖ + СК-СО₂. В исходной масляной фракции (рис. 2) имеется полоса поглощения 3411 см⁻¹, которая указывает на присутствие полициклических ароматических углеводородов. Эта полоса поглощения имеется и в спектрах экстрактов (рис. 3), тогда как в спектре рафинатов данная полоса поглощения отсутствует (рис. 4). ИК-спектры рафинатов, полученных в результате очистки масляной фракции ИЖ и ИЖ + СК-СО₂, идентичны между собой, так же как и спектры соответствующих экстрактов.

В таблице представлены условия, выходы и показатели качества продуктов, полученных очисткой масляной фракции методом экстракции двухфазным растворителем СК-СО₂ + ИЖ. Из приведенных данных следует, что при изменении соотношения сырье : (ИЖ + СК-СО₂) от 1:2 до 1:1 выход экстракта увеличивается от 5,6 до 8,07 %, индекс вязкости рафината повышается с 66,3 до 73,5; дальнейшее изменение соотношения сырье : растворитель до 1:0,5 привело к увеличению индекса вязкости до 74,6; при этом выход экстракта уменьшился до 7,3 %; проведение процесса очистки сырья двухфазным растворителем ИЖ + СК-СО₂ при 56 °С и соотношении сырье : растворитель = 1 : 1 приводит к улучшению индекса вязкости до 76,1, т.е. на 13 единиц. Очистка дистиллята СК-СО₂ без ИЖ не дает возможности получения продукта удовлетворительного качества.

Определены следующие оптимальные условия очистки масляной фракции методом экстракции двухфазным растворителем ИЖ + СК-СО₂:

Температура, °С	выше 31
Давление, МПа	выше 7,38
Соотношение сырье : растворитель	1 : (0,5÷1)
Продолжительность, ч:	
контакта	2
отстаивания	2

Таким образом, проведение очистки сырья двухфазным растворителем позволяет снизить его содержание (по отношению к масляной фракции) с 3 (для чистой ИЖ) до 0,5—1,0. При этом показатели качества рафината (температура застывания, коксумость и кислотное число) приближаются к показателям рафината, полученного очисткой сырья чистой ИЖ при оптимальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д.* Морфолин и его производные. Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей. СПб.: Химиздат, 2007. 336 с.
2. *Егоров В.М.* Ионная жидкость для экстракции и создания химических сенсоров. Автореф. ... канд. хим. наук. М., 2008.
3. *Витвицкая И.Н.* Переработка нефти и нефтехимия. 1991. № 4. С. 14.
4. *Азизов А.Г., Самедова Ф.И., Ибрагимова М.Д., Гасанова Р.З., Мамедов Р.Б., Алиев Б.М.* Российский нефтяной конгресс. 2011. С. 162.
5. *Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю., Алиева В.М.* Тезисы докладов IV международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2006. С. 197.
6. *Черножуков Н.И.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. М.: Химия, 1978. 420 с.
7. *Галимов Р.А., Абушаева В.В., Кривоножкин Л.Б.* Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 24.
8. *Клименок Б.В.* Химия и технология топлив и масел. 1969. № 3. С. 3.
9. *Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю. и др.* Нефтехимия. 2007. № 6. С. 432.

PURIFICATION OF LOW-PARAFFINOUS OIL FRACTIONS USING TWO-PHASE EXTRACTING SYSTEM «IONIC LIQUID + SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE»

**F. I. Samedova, R. Z. Hasanova, A. D. Kuliyeв, M. D. Ibragimova,
E. A. Samedov, V. A. Nagiyev**

*Mamadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan NAS,
Baku, Republic of Azerbaijan*

The use of two-phase extracting system «ionic liquid (IL) — supercritical CO₂» for the selective purification of medium-viscous oil fractions from the mixture of low-paraffinous Azerbaijan crude oils results in a 3—6-fold reduction of the selective solvent (IL) consumption. The use of such two-phase system also allows one to decrease the temperature (from 80 to 31 °C) and the duration of the process.

Key words: selective purification, oil fraction, supercritical carbon dioxide, ionic liquid.