

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОЙ НЕФТИ В ПОТОКЕ

Малюгин Р.В.

Научный руководитель: Орлов А.А., д.т.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
malugin@tpu.ru

В связи с ростом объемов глубокой переработки нефти, а также вовлечением в переработку нефтей, богатых неуглеродородными компонентами, все большее значение приобретает решение проблем, связанных с наличием гетероорганических соединений в нефтяном сырье. Из-за присутствия этих компонентов значительно осложняется технология переработки, снижаются срок действия и селективность катализаторов, ухудшаются эксплуатационные характеристики получаемых продуктов [1]. Существенная часть компонентов сжигается в составе топлив, в результате в атмосферу выбрасываются оксиды серы, азота, металлов, что наносит непоправимый вред окружающей среде. Присутствие серы в нефти способствует коррозии и разрушению металлических конструкций оборудования.

Наиболее надежными и доступными способами выделения сераорганических соединений являются окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракция, а также каталитические методы: гидроочистка и биодесульфуризация [2]. Существенными недостатками почти всех этих способов являются низкий коэффициент использования сырья, малая производительность устройств и нерентабельность при реализации их для крупномасштабных производств.

Интерес к нефтям и природным битумам как источникам получения ванадия, никеля и других редкоземельных металлов определяется тем, что во многих из них концентрация металлов соизмерима, а во многих случаях превосходит концентрацию в самых богатых рудах. В то же время наличие металлов и их оксидов в сырой нефти затрудняет дальнейшую (глубокую) переработку нефти, так как металлы (такие как, ванадий, железо, никель), содержащиеся в остатке, при каталитическом крекинге являются "ядами" для катализаторов, мешают крекингу нефти, либо использованию продуктов крекинга [3].

Для удаления металлов из нефтей используются: экстракционно-осадительные; адсорбционные и адсорбционно-каталитические; гидрогенизационные; термические; химические и другие нетрадиционные способы.

Во многих случаях проблема деметаллизации нефти и нефтепродуктов решается при деасфальтизации, гидроочистке, гидрокрекинге. Большие перспективы имеют способы, основанные на глубокой деструкции исходного сырья (коксование, термоконтактный крекинг),

что позволяет резко повысить выход топливных фракций и сконцентрировать основное количество ванадия и никеля в коксе [4].

В качестве нетрадиционных можно отметить создание электрохимических методов очистки нефти от металлов, метода деасфальтизации и деметаллизации сырой нефти или её фракций [5]. Недостатками этих методов являются необходимость разбавления нефти растворителем для уменьшения ее вязкости, невозможность их использования для очистки в потоке нефти, дополнительная очистка применяемых реагентов или их утилизация [5].

В связи с этим задачей наших исследований являлось создание такого способа рафинирования нефти в потоке, который обеспечивал бы реализацию безреагентной технологии с учётом экологических требований к ней.

Для достижения технического результата нами предложен новый способ деметаллизации и обессеривания сырой нефти в потоке. Обработка сырой нефти в потоке осуществляется электрохимически на переменном асимметричном токе плотностью 50–100 А/м² с асимметрией (отношением плотности тока отрицательного полупериода к плотности тока положительного полупериода I_k / I_n) 8–10 и частотой тока, определяемой по формуле:

$$f = \frac{1}{10} f_n An,$$

где f – значение частоты выделяемого элемента; A – атомный вес выделяемого элемента; f_n – значение частоты выделения водорода; n – валентность выделяемого элемента, при этом частота для выделения водорода $f_n = 96500$ Гц – постоянная величина.

С помощью этого способа можно извлекать из сырой нефти любые элементы. Каждый элемент выделяется на определенной частоте, поэтому одновременное извлечение элементов возможно только при наличии для него индивидуального двухкамерного диафрагменного электролизера, настроенного на частоту данного элемента. Сырая нефть последовательно пропускается через эти электролизеры. Порядок пропуска значения не имеет.

Способ осуществляется следующим образом: сырая нефть из магистрального нефтепровода после сброса давления проходит механическую фильтрацию, подвергается электрохимической деметаллизации и обессериванию, затем выравнивается давление с давлением в магистральном трубопроводе и обработанная нефть сбрасывается в общий поток. Продукты, полученные в результате деметаллизации,

обессеривания и извлечения необходимых ценных компонентов могут быть использованы в качестве сырья для нужд промышленного производства.

Для деме­тал­ли­за­ции нефти (выделения из нее ванадия, никеля и железа) брали три двухкамерных диафрагменных электролизёра (по числу выделяемых элементов) и через проточные анодные камеры пропускали один литр сырой нефти со скоростью $1,389 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$ при плотности переменного, асимметричного тока $500\text{--}600 \text{ А/м}^2$ и асимметрии (отношении плотности тока отрицательного полупериода к плотности тока положительного полупериода I_k / I_n) $8\text{--}9$. В катодных непроточные камеры заливали $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ принимающего буферного водного $0,01\%$ раствора соляной кислоты.

Для выделения серы один литр сырой нефти пропускали через проточную катодную камеру двухкамерного диафрагменного электролизёра со скоростью $1,389 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$ при плотности переменного асимметричного тока $300\text{--}400 \text{ А/м}^2$ и асимметрии (отношение плотности тока отрицательного полупериода к плотности тока положительного полупериода I_k / I_n) $8\text{--}9$. В анодную непроточную камеру заливали $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ принимающего буферного водного $0,01\%$ раствора соляной кислоты.

Частоты выделения указанных металлов и серы из нефти рассчитывали по приведенной выше формуле. Они представлены в таблице 1.

Результаты лабораторных исследований по деме­тал­ли­за­ции и обессериванию сырой нефти в потоке представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Экспериментальные результаты по деме­тал­ли­за­ции и обессериванию сырой нефти в потоке

Выделяемый элемент	Исходное содержание элемента, кг/м^3	
	Выделяемый элемент	Сумма примесей
Сера $f_S=90 \pm 1 \text{ Гц}$ Принимающий раствор Нефть	Следы $7,4 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,7 \cdot 10^{-2}$
Ванадий $f_V=475 \pm 1 \text{ Гц}$ Принимающий раствор Нефть	Следы $8,8 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,8 \cdot 10^{-2}$
Никель $f_{Ni}=90 \pm 1 \text{ Гц}$ Принимающий раствор Нефть	Следы $3,8 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,7 \cdot 10^{-2}$
Железо $f_{Fe}=22 \pm 1 \text{ Гц}$ Принимающий раствор Нефть	Следы $5,5 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,6 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Экспериментальные результаты по деме­тал­ли­за­ции и обессериванию сырой нефти в потоке

Выделяемый элемент	Содержание элемента после электролиза, кг/м^3	
	Выделяемый элемент	Сумма примесей
Сера Принимающий раствор Нефть	$7,3 \cdot 10^{-2}$ $0,6 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,6 \cdot 10^{-2}$
Ванадий Принимающий раствор Нефть	$8,6 \cdot 10^{-2}$ $0,4 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,7 \cdot 10^{-2}$
Никель Принимающий раствор Нефть	$3,7 \cdot 10^{-2}$ $0,1 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,6 \cdot 10^{-2}$
Железо Принимающий раствор Нефть	$5,5 \cdot 10^{-2}$ $0,2 \cdot 10^{-2}$	Следы $1,6 \cdot 10^{-2}$

Степень извлечения ванадия, никеля, железа и серы лежит в диапазоне $90\text{--}98\%$.

Предложенный способ имеет высокую эффективность технологических приёмов, характеризуется простотой изготовления и эксплуатации, низкой себестоимостью оборудования, не требует дополнительных реагентов, пригоден для комплексного рафинирования нефти от серы и различных металлов в потоке сырой нефти с учётом экологических требований, и может быть использован в аналитической химии для определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах.

Список литературы:

1. Байматов А.Е., Жакупова Г.Ж. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений для химико-технологических специальностей нефтегазового дела и специалистов в области переработки нефти и газа. – Актюбэ: АГУ им. К. Жубанова. – 2010. – С. 36.
2. Сираева И.Н. Особенности переработки сернистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2011. – №5. – С. 318–322.
3. Способ деме­тал­ли­за­ции сырой нефти и устройство для его осуществления // патент РФ № 2133766 от 14.10.1996 г.
4. Соскин Д.М., Грибков В.В., Слатвинский–Сидак Н.П. и др./Химия и технология топлив и масел. – 1988. – №4. – С. 5–7.
5. Способ деасфальтизации и деме­тал­ли­за­ции сырой нефти или ее фракций // патент № 2014344 РФ от 03.06.1991 г.