

УДК 66.021.3 66.081.6

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДЫ

Т.А. РУДИНСКАЯ, канд. техн. наук В.Б. ХАЛИЛ
(Полоцкий государственный университет)

Представлен обзор литературных данных, посвященных процессу мембранного разделения жидких смесей, содержащих углеводороды. Изложены основные направления развития мембранной науки и технологии в Российской Федерации. Показаны общие характерные для всех мембранных процессов положительные свойства с точки зрения аппаратного оформления. В частности, рассмотрен процесс мембранного разделения методом первапорации. Даны различные способы проведения первапорации: вакуумная первапорация, термпервапорация, первапорация с газом-носителем. В зависимости от состава разделяемой смеси рассмотрены типы первапорации – гидрофильная и органифильная. На сопоставлении некоторых процессов, применяемых для обработки сточных вод, установок разделения азеотропной смеси этанол – вода, мембранной установки переработки нефти с АВТ показаны преимущества процесса первапорации. Приведены примеры мембранных технологий, улучшающих качество топлив путем снижения содержания в них сернистых соединений. Показана возможность получения товарных продуктов из отходов нефтепереработки. На основании изложенного сделан вывод о перспективности применения мембранных процессов взамен традиционным методам разделения благодаря их экологической безопасности и снижению энергопотребления.

Введение. Нефтеперерабатывающая отрасль – одна из наиболее энергоёмких. Постоянный рост спроса и цен на энергоносители и топливо увеличивает себестоимость продукции, что в свою очередь приводит к снижению её конкурентоспособности на рынке.

В целях повышения конкуренции продукции необходимо снижать затраты на её производство. Пути снижения затрат могут быть разными:

- усовершенствование оборудования;
- модернизация;
- использование вторичных энергоресурсов;
- внедрение в производство новых процессов, например, мембранных методов разделения углеводородов, взамен экстракционных процессов и ректификации.

Для мембранных методов характерна простота конструкций установок, безреагентность, высокая экономичность, выражающаяся в снижении энергозатрат. С точки зрения аппаратного оформления процессов мембранное разделение характеризуется следующими положительными свойствами:

- 1) в различных по конструкции аппаратах разделение происходит непрерывно при протекании смеси вдоль мембраны;
- 2) разделение происходит при относительно невысоких температурах (≈ 100 °С), что способствует использованию полимерных, химически стойких материалов;
- 3) имеется возможность создания до 30 000 м² фильтрующей поверхности мембран в 1 м³ аппарата (например, полые волокна) [1 – 3];
- 4) мембраны, выполняя функцию разделителей, сами не являются источниками загрязнения любой из омываемых фаз.

Мембранная сепарация имеет большие перспективы в разделении смесей в нефтепереработке, нефтехимии, пищевой, фармацевтической, целлюлозной промышленности и в биотехнологии. Существуют области, где мембранная технология вообще не имеет конкуренции. Здесь следует отметить аппарат «искусственная почка», создание сверхчистых веществ и зон в микроэлектронике, выделение термолабильных биологически активных веществ и др.

В Российской Федерации решением Правительственной комиссии по научно-технической политике от 21 июля 1996 года мембранная технология получила статус критической технологии федерального уровня «Мембраны» и вошла в 17 приоритетных для российской науки направлений. На основании этого разработаны основные направления развития мембранной науки и технологии [4, 5]:

- 1) мембранные процессы очистки сточных вод с выделением ценных компонентов в машиностроении, целлюлозно-бумажной, текстильной и пищевой промышленности, коммунальном хозяйстве и других отраслях;
- 2) экологически безопасные и ресурсосберегающие процессы получения ценных нефтепродуктов из природного газа и газового конденсата, отходящих газов нефтепереработки, селективное выделение биогаза при переработке органических отходов;

- 3) переработка вторичного пищевого сырья с выделением ценных компонентов (в том числе продуктов детского и диетического питания) из молочной, сырной и творожной сыворотки, кукурузного и картофельного крахмала, рапса, сои и других пищевых продуктов, очистка пищевых масел от фосфолипидов и следов металлов;
- 4) катионпроводящие полимерные мембраны для электрохимических генераторов;
- 5) мембранные сенсоры и биосенсоры для компактных высокочувствительных систем управления и приборов;
- 6) мембранные дозаторы и пролонгаторы лекарственных препаратов с контролируемой скоростью дозировки в ткани и органы, покрытия на раны и ожоги, искусственная поджелудочная железа;
- 7) мембранные процессы для бактериологического контроля воды, анализа сыворотки крови, аппараты для плазмофореза и оксигенации крови;
- 8) процессы селективного массопереноса с использованием жидких мембран для извлечения и концентрирования химических продуктов из различных сред (мембранная экстракция, пертракция);
- 9) научные основы получения мембранных катализаторов и мембранных каталитических реакторов, методы исследования проницаемости и дефектности мембранных систем для разделения и концентрирования компонентов, мембранные реакторы для безотходных процессов получения продуктов при минимальных энергозатратах без сбросов сточных вод и выбросов в атмосферу;
- 10) научные основы получения новых классов термически и химически стойких мембранообразующих полимеров с функциональными группами разной природы;
- 11) принципы направленного конструирования керамических и композиционных высокотемпературостойких, химически стойких и высокоселективных мембран для микро-, ультра- и нанофильтрации, первапорации и газоразделения.

Основная часть. В настоящее время наиболее широко используются ультрафильтрация, микрофильтрация и обратный осмос. Обратный осмос получил широкое распространение в опреснении воды, поскольку экономия энергии в данном процессе по сравнению с многократным испарением составляет более 60 % [6].

Число опубликованных материалов по мембранным методам разделения и выделения углеводов постоянно растет. Анализ литературы показывает, что наиболее развито выделение углеводов из газовых смесей, достаточно широко представлено выделение углеводов из воды, ведутся исследования по разделению жидких смесей углеводов [7].

Для разделения жидких смесей, содержащих углеводороды, используют процесс первапорации (испарение через мембрану) как альтернативу методу фракционной дистилляции, который требует больших энергозатрат и малоэффективен для разделения органических смесей с близкими температурами кипения. При первапорации разделяемая смесь является жидкостью, а пермеат проникает через мембрану в виде пара.

В отличие от микро- и ультрафильтрации, в данном случае мембрана не является пористой, а селективна по отношению к выделяемому компоненту.

Процесс массопереноса при первапорации состоит из нескольких стадий [8, 9]:

- массоотдача из ядра потока разделяемой смеси к поверхности мембраны;
- массоперенос через мембрану, который включает в себя сорбцию (растворение) компонентов разделяемой смеси в материале мембраны, диффузию пенетрантов через мембрану и десорбцию пермеата с обратной стороны мембраны;
- массоотдача от поверхности мембраны в ядро потока пермеата.

Процесс первапорации проводят обычно тремя различными способами [10]:

- 1) вакуумная первапорация;
- 2) термопервапорация;
- 3) первапорация с газом-носителем (в потоке газа-носителя).

Вакуумная первапорация (рис. 1, а) происходит вакуумированием подмембранного пространства. При этом остаточное давление в дренаже должно быть существенно ниже давления насыщенных паров пенетрата при температуре разделения, чтобы они оставались в парообразном состоянии. Использование откачивания предполагается только для компенсации возможного попадания воздуха в систему. Благодаря простоте реализации и минимальной потребности в оборудовании обычно используется вакуумная первапорация.

При термопервапорации (рис. 1, б) создается градиент температуры через мембрану (температура разделяемой смеси значительно превышает температуру пермеата). Системы нагрева разделяемой смеси и охлаждения пермеата располагают параллельно мембране. Таким образом, происходит непрерывный

нагрев разделяемой смеси и конденсация паров пермеата на охлаждаемой поверхности, расположенной на некотором расстоянии от мембраны.

Первапорация с газом-носителем (рис. 1, в) происходит путем удаления пермеата от поверхности мембраны при помощи потока инертного газа-носителя. Этот способ мембранного разделения требует наибольшее количество оборудования, поэтому пока ограниченно применяется даже в лабораторных исследованиях.

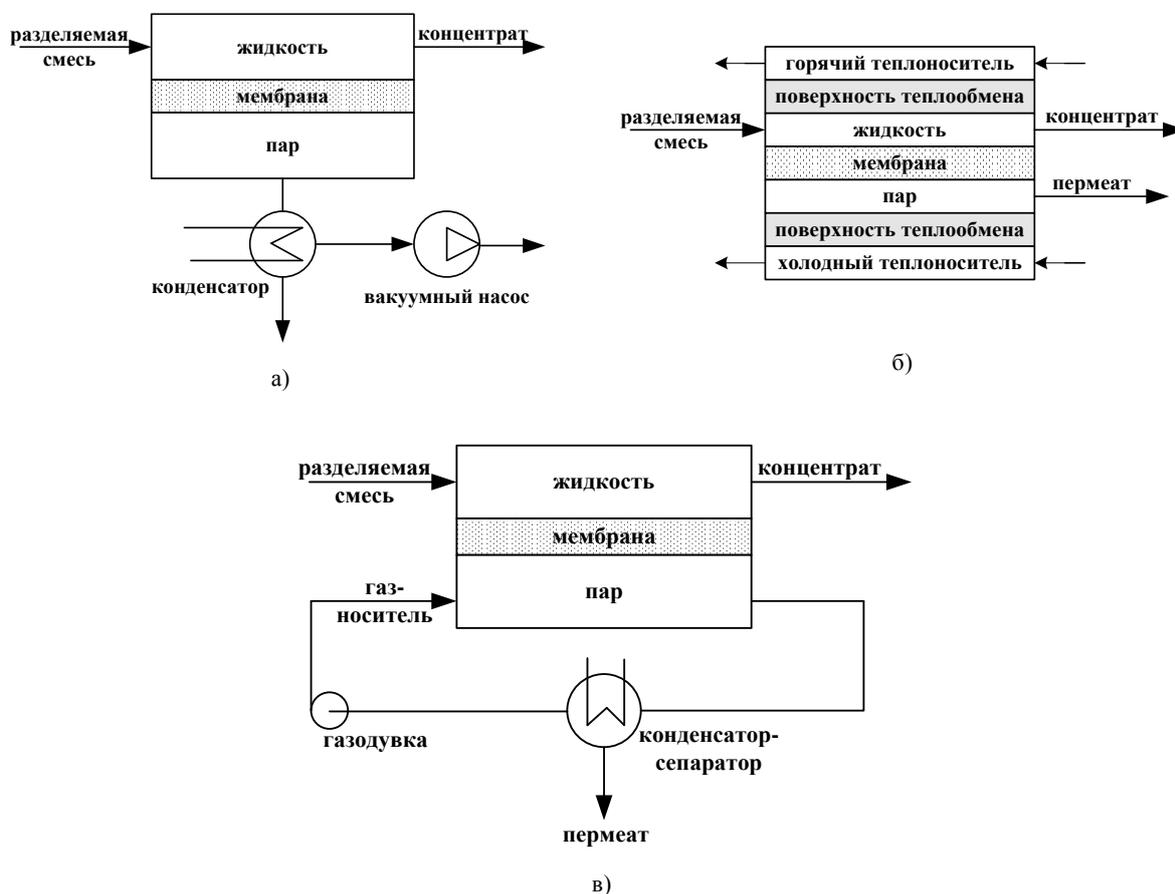


Рис. 1. Способы проведения первапорации:

а – вакуумная первапорация; б – термопервапорация; в – первапорация с газом-носителем

В зависимости от состава разделяемой смеси выделяют следующие типы первапорации: гидрофильную и органогидрофильную, которая в свою очередь подразделяется на гидрофобную и органоселективную.

Гидрофильная первапорация используется, например, для дегидратации органических растворителей (изопропиловый спирт, уксусная кислота) и выделения воды из смеси с этанолом.

Первые практические успехи в области разделения низкомолекулярных смесей первапорацией получены в начале 80-х годов в связи с выпуском немецкой фирмой GFT (Gesellschaft für Trenntechnik) первой промышленной первапорационной мембраны с активным слоем из сшитого поливинилового спирта, нанесенного на пористую подложку из полиакрилонитрила [8, 11].

В 1982 году фирма GFT установила в Бразилии первые пилотные первапорационные установки для осушки этилового спирта, которые показали свою конкурентоспособность по отношению к методу азеотропной дистилляции с третьим компонентом [10].

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики, позволяющие оценить экономичность различных промышленных процессов на примере установок непрерывного разделения азеотропной смеси этанол – вода производительностью 1000 л/сут.

Гидрофобная первапорация используется для удаления легколетучих органических компонентов из воды, разделения продуктов ферментации в биотехнологии, очистки сточных вод, содержащих органические компоненты. В диапазоне концентраций органических веществ в сточной воде от 10 мг/л до 1 % об. гидрофобная первапорация может конкурировать с некоторыми процессами, применяемыми при очистке сточных вод (табл. 2).

Таблица 1

Сравнительные характеристики установок разделения смеси этанол – вода [12]

Характеристики метода разделения	Испарение через мембрану GFT	Азеотропная ректификация	Адсорбция
Стоимость установки, USD	75 000	140 000	90 000
Расход пара, кг/ч	45	70	90
Расход азеотропной добавки, л/сут	–	3	–

Таблица 2

Сопоставление некоторых процессов, применяемых для обработки сточных вод [10]

Процесс	Характеристика процесса
Адсорбция на активированном угле	Как правило, используется только при маленьком объеме отходов: (–) Регенерация адсорбентов приводит к усложнению технологической схемы и создает новые потоки отходов. (–) Рециркуляция органических компонентов невозможна.
Отдувка воздухом	Как правило, используется при большом объеме отходов в широком диапазоне концентраций: (+) Простота аппаратного оформления процесса. (–) Возможно удаление только органических компонентов с высокой летучестью. (–) Загрязнение окружающей среды газообразными выбросами. (–) Рециркуляция органических компонентов невозможна.
Обратный осмос	Используется в широком диапазоне производительностей и концентраций растворенных веществ: (+) Модульность мембранных установок позволяет работать с переменной производительностью по обрабатываемой воде. (+) Возможна рециркуляция органических компонентов. (–) Для достижения низких концентраций необходима большая поверхность мембран. (–) При обработке сточных вод с высокой концентрацией необходимо работать при высоких давлениях. (–) Для предотвращения загрязнения мембран необходима специальная предочистка сточной воды.
Жидкие мембраны	Как правило, используется при маленьком объеме отходов: (+) Возможна рециркуляция органических компонентов (–) Велико число вспомогательных операций, что приводит к усложнению технологической схемы.
Отдувка паром	Как правило, используется при большом объеме отходов в широком диапазоне концентраций: (+) Простота аппаратного оформления процесса. (+) Возможно удаление органических компонентов с низкой летучестью. (–) Загрязнение окружающей среды газообразными выбросами. (–) Рециркуляция органических компонентов невозможна. (–) Высокие энергетические затраты.
Гидрофобная первапорация	Возможно использование в широком диапазоне производительности по обрабатываемой воде: (+) Модульность мембранных установок позволяет работать с переменной производительностью по обрабатываемой воде. (+) Возможна рециркуляция органических компонентов.
Экстракция растворителями	Используется при большом объеме отходов при относительно высоких концентрациях органических компонентов: (–) Невозможно достичь низкой концентрации органических веществ, достаточной для сброса в окружающую среду. (–) Регенерация растворителей приводит к усложнению технологической схемы и создает новые потоки отходов. (+) Возможна рециркуляция органических компонентов.
Окисление влажным воздухом	Как правило, используется только при маленьком объеме отходов: (+) Простота аппаратного оформления процесса. (–) Рециркуляция органических компонентов невозможна
(+) – преимущество процесса; (–) – недостаток процесса.	

Органоселективная первапорация перспективна для разделения смесей органических компонентов.

В настоящее время предлагается мембранная установка УПН-10 по переработке нефти и газового конденсата в бензин и дизельное топливо, в которой разделение углеводородной смеси осуществляется методом первапорации.

В таблице 3 представлены сравнительные характеристики традиционного метода переработки нефти с мембранным.

Таблица 3

Сравнение мембранной установки переработки нефти с АВТ [13]

Наименование показателя	Прямая перегонка	Мембранная переработка
Качество продукта	Требуется дополнительная дорогостоящая обработка для очистки от серы, смол и других примесей	Содержание серы и других посторонних примесей в конечном продукте минимально или отсутствует полностью
Пожаровзрывоопасность процесса	Высокая	Низкая
Требования к сырью	Жесткие требования по содержанию воды (0,01 %)	Содержание воды не критично, однако ее присутствие снижает качество продукта, поэтому содержание воды в сырье регламентируется до 1 %
Экологичность	Требуется отвод и утилизация газов	При температурах технологического процесса не происходит явлений крекинга, газы не образуются
Потребление энергии	Энергия расходуется на нагрев всего объема сырья до высокой температуры, многократное испарение и конденсация	Не требуется нагрев сырья до кипения. Испарению подвергаются только отобранные фракции

Авторы [14] предлагают свою технологию мембранного разделения стабильного газового конденсата с получением моторных топлив соответствующих европейским стандартам. К достоинствам этой технологии относятся:

- возможность получения обессеренных моторных топлив без предварительной очистки сырья от соединений серы;

- высокая степень (~ 100 %) извлечения бензиновой и дизельной фракций;
- невысокие температуры (~ 120 °С) и давление (атмосферное) процесса разделения;
- простое аппаратное оформление;
- снижение металло- и энергоемкости на единицу производительности;
- низкая стоимость переработки сырья: максимальная – 9 дол. США за 1 т;
- отсутствие вредных выбросов в атмосферу;
- значительное сокращение производственных площадей.

В связи с возрастающими экологическими требованиями к топливам по содержанию серы следующие два процесса привлекают к себе особое внимание.

Компаниями Grace Davison и Sulzer Membrane Systems разработан процесс S-Brane, заключающийся в применении мембранной сепарации для концентрирования сернистых соединений, содержащихся в бензине с пределами легкого/среднего выкипания. Очищенный бензин содержит менее 30 млн⁻¹ серы. Технология S-Brane обладает следующими преимуществами [15]:

- модульная конструкция установки (простая по устройству и легко поддающаяся расширению);

- возможны продолжительные циклы эксплуатации установки благодаря легкости технического обслуживания;

- низкие рабочие температуры 90...120 °С;

- в процессе не образуется H₂S благодаря низким температурам и давлению, что исключает комбинационные реакции между олефинами и H₂S;

- в этом процессе концентрация ароматических углеводородов в ретанте существенно снижается, что дает выигрыш в связи с ужесточением требований к содержанию бензола в топливе.

Технико-экономические показатели процесса очистки дизельного топлива от соединений серы (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и др.) на разных установках представлены в таблице 4.

Известно, что при переработке нефти образуются крупнотоннажные экологически опасные отходы – кислый гудрон. В основном эти отходы хранят в специальных земляных накопителях.

Украинские исследователи предлагают технологию переработки кислых гудронов с получением следующих продуктов: твердое топливо, смола, средние индустриальные масла широкого назначения [17]. Предлагаемая технология основана на использовании мембранных способов разделения углеводов.

Таблица 4

Технико-экономические показатели установок очистки дизельного топлива от соединений серы [16]

Показатели	Установка		
	гидроочистки* на мини-НПЗ	мембранная	мембранная глубокой очистки
Стоимость, млн. дол. США	10,46	1,2	2
Производительность, тыс. т/год	110	100	100
Остаточное содержание со- единений серы в дизельном топливе, % масс.	0,2	не более 0,2	не более 0,02
Срок изготовления, год	1,5...2	0,5...1	0,5...1
Наличие катализаторов и реагентов	Катализаторы, реагенты	Реагенты	Реагенты
Экологическая безопасность	Наличие выбросов в атмосферу и вредных веществ в сточных водах	Экологически чистая технология	Экологически чистая технология
Параметры технологического процесса: - температура, °С - давление, МПа	420 3,5...4	не более 80 атмосферное	не более 80 атмосферное

* – ЗАО «Тулаинжнефтехим».

Основными факторами, сдерживающими применение мембранных процессов в нефтепереработке, являются их невысокая производительность, которую можно устранить путем увеличения мембранных модулей, и выбор мембран для разделения конкретной смеси.

Заключение. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что мембранные процессы разделения углеводородных смесей имеют существенные преимущества перед традиционными методами разделения (экстракция, ректификация):

- снижение энергозатрат;
- снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

Таким образом, исследования в области мембранного разделения сегодня являются весьма актуальными на фоне постоянно сокращающихся запасов невозобновляемых энергоресурсов, изменения климата, вызванного ухудшением экологической ситуации. Внедрение в нефтеперерабатывающее производство новых процессов мембранного разделения углеводов взамен экстракционных процессов и ректификации позволит снизить себестоимость выпускаемой продукции и повысит её конкурентоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
2. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учеб.: в 2 кн. / В.Г. Айнштейн и [и др.]; под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Логос, 2002. – Кн. 2. – 872 с.
3. Процессы и аппараты химической технологии: учеб.: в 2 ч. / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – Ч. 2: Массообменные процессы и аппараты. – 367 с.
4. Основные направления развития мембранной науки и технологии в Российской Федерации // Критические технологии. Мембраны. – 2008. – № 3. – С. 41 – 42.

5. Платэ, Н.А. Мембранные технологии – авангардное направление развития науки и техники XXI века / Н.А. Платэ // Критические технологии. Мембраны [Электронный ресурс]. – 1999. – № 1. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/1/st0.htm>. – Дата доступа: 21.03.2009.
6. Норре, Др.К. Сравнение различных методов разделения смесей. Реферат доклада по нефтепереработке на XII мировом конгрессе / Др.К. Норре // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 10. – С. 44 – 45.
7. Семенова, С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводов / С.И. Семенова // Критические технологии. Мембраны. – 2001. – № 1. – С. 3 – 19.
8. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. – М.: Химия, 1981. – 463 с.
9. Поляков, А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Ч. 2 / А.М. Поляков, С.А. Соловьев // Критические технологии. Мембраны. – 2006. – № 2. – С. 22 – 36.
10. Поляков, А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Ч. 1 / А.М. Поляков // Критические технологии. Мембраны. – 2004. – № 4. – С. 29 – 44.
11. Rautenbach, R. Stat of the art of pervaporation 10 years of industrial PV / R. Rautenbach, S. Klatt, J.Vier // Proc. 6th Int. Conf. Pervap. Process Chem. Ind. ICPPCI-92, Ottawa, Canada, September 27 – 30, 1992. – P. 2 – 15.
12. Шарикова, Т.Г. Обзор теоретических и прикладных аспектов разделения смесей первапорацией / Т.Г. Шарикова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/2000-03/12/pap_12.html. – Дата доступа: 23.04.2010.
13. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecodizel.ru>. – Дата доступа: 05.03.2009.
14. Мембранное разделение стабильных газовых конденсатов / И.А. Буртная [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 10 – 11.
15. Способ сегрегации высокосернистого бензина // Нефтегазовые технологии. – 2002. – № 4. – С. 128.
16. Мембранная технология очистки дизельного топлива от соединений серы / И.А. Буртная [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 5. – С. 3 – 5.
17. Мембранная технология переработки кислых гудронов / И.А. Буртная [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 6. – С. 46 – 47.

Поступила 05.07.2010

ALTERNATIVE METHOD OF SEPARATION OF LIQUID MIXES, CONTAINING HYDROCARBONS

T. RUDZINSKAYA, W. KHALIL

In work the review of the literary data devoted to process of membrane separation of liquid mixes, containing hydrocarbons is presented. The basic directions of development membrane sciences and technology in the Russian Federation are stated. The general are shown characteristic for all membrane processes positive properties from the point of view of equipment. In particular, process of membrane separation by a method of pervaporation is considered: vacuum pervaporation, thermopervaporation, pervaporation with gas-carrier. Depending on structure of a divided mix types pervaporation are considered: hydrophylic and organophylic. On comparison of some processes applied to processing of sewage, installations for separation ethanol-water mixes, the membrane equipment of oil refining (AVT) are shown advantages of pervaporation process. Examples of the membrane technologies improving fuel quality by depression of the maintenance in them of sulphurus bonds are resulted. Possibility of reception of commodity products from a waste of oil processing is shown. On the basis of the stated the conclusion is drawn on perspectivity of application of membrane processes in exchange to traditional methods of separation, thanking their ecological safety and power consumption depression.