

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ. ПРОЦЕССЫ
ПЕРВИЧНОЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

(Сборник научных трудов, вып. XXXII)

Москва — 1978

ГРОЗНЕНСКИЙ НЕФТЯНОЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГрозНИИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ. ПРОЦЕССЫ
ПЕРВИЧНОЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

(Сборник научных трудов, вып. XXXII)

В сборнике изложены основные результаты научно-исследовательских работ института в области исследования свойств новых нефтей Северного Кавказа, Грузии и Мангышлака, а также работ по новым схемам первичной перегонки нефти, интенсификации действующих АВТ, по ректификации жидких парафинов и очистке нефтепродуктов в электрическом поле.

Помещены также материалы о результатах работ по моторным испытаниям топлив и масел, по новым методам исследования состава нефтепродуктов и применению этих методов.

Отдельные процессы рассмотрены в экономическом аспекте.

Большое место отведено важным для народного хозяйства вопросам получения узких фракций парафинов, изучения их химического состава и интенсификации технологии их выделения.

Сборник представляет интерес для работников научно-исследовательских организаций и нефтеперерабатывающих заводов Миннефтехимпрома, а также для преподавателей и студентов вузов.

Редакционный совет:

А. С. Леонтьев (председатель), **А. Н. Переверзев** (зам. председателя),
С. Н. Хаджиев, **А. К. Мановян**, **Я. В. Мирский**, **Р. А. Мартиросов**, **Б. А. Сучков**, **А. Е. Фолиянц**, **М. И. Ребеза**, **Б. И. Зюба**.

Ответственный за выпуск
доктор технических наук **А. К. Мановян**

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 1978 г.

РАЗДЕЛ I

Исследование нефтей новых месторождений и получение различных нефтепродуктов

Т. Ф. БАТЯНОВА, Э. К. САМОЙЛОВА, В. А. КУПРИАНОВ

НЕФТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛОЗЕРСКОЕ СТАВРОПОЛЬСКОГО КРАЯ

В настоящее время нефтяное месторождение Белозерское находится в промышленной эксплуатации. Притоки нефти идут из I и IX пластов нижнемеловых отложений. Обычно нефти одного и того же горизонта, но разных пластов имеют некоторые различия в свойствах. Перед данным исследованием ставилась задача — установить эти различия применительно к Белозерскому месторождению.

Были взяты образцы нефтей из I (скв. 5) и IX (скв. 12) пластов.

Если нефть IX пласта по ряду показателей (содержание парафина, серы, смол силикагелевых, плотности и т. д.) приближается к товарной ставропольской нефтесмеси, то нефть I пласта, наоборот, отличается от нее (табл. 1). Особенностью нефти I пласта (скв. 5) является пониженное содержание парафина (4,8%) и повышенная коксуемость (4,97%). В соответствии с этим она имеет большую плотность и вязкость.

Из данных табл. 2 видно, что во фракциях нефти I пласта (скв. 5) содержится в полтора раза больше нормальных парафиновых углеводородов и почти во столько же раз меньше ароматических углеводородов.

Содержание суммы нафтеновых и изопарафиновых углеводородов в различных бензиновых фракциях (за исключением фракции н. к. — 62°С) практически одинаковое.

Повышенные плотность и вязкость нефти I пласта и пониженное содержание парафина в ней заметно проявились в свойствах средних и тяжелых дистиллятных фракций. Все 50-градусные фракции этой нефти (табл. 3) по сравнению с такими же фракциями нефти IX пласта имеют большую плотность, меньшую температуру застывания, более высокую вязкость. Фракции нефти I пласта содержат молекулы с большим числом ароматических и нафтеновых колец. При этом в ароматических

**Сравнительная физико-химическая характеристика нефтей
Белозерского месторождения и ставропольской нефтесмеси**

Показатели	Нефти месторождения Белозерское (нижнемеловые)		Ставропольская нефтесмесь
	I пласта, скв. 5	IX пласта, скв. 12	
Глубина перфорации, м	2724—2729	3352—3356	—
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8650	0,8187	0,8191
Вязкость, сСт:			
при 30° С	15,06	6,53	6,47
при 50° С	4,21	3,84	3,59
Температура, °С			
застывания	13	24	22
вспышки	—33	—30	—21
Содержание, масс. %:			
серы	0,23	0,08	0,07
ванадия	0,00009	—	—
асфальтенов	5,96	0,39	1,04
смолянистых веществ	6,24	1,99	3,51
парафина	4,8/52° С	14,9/51° С	17,9/58° С
Коксуемость, %	4,97	0,39	1,01
Кислотное число, мг КОН на 1 г нефти	0,05	0,06	0,09
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66, об. %:			
выкипает до 100° С	5	3	7
» 150° С	12	11	17
» 200° С	22	23	28
» 250° С	31	33	38
» 300° С	43	46	50

углеводородах до 30% углерода приходится на боковые цепи, в то время как в ароматических углеводородах фракций нефти IX пласта — только около 10%. Этот вывод делается на основе

Групповой углеводородный состав бензиновых фракций белозерской нефти

Номер скважины	Температура отбора, °С	Плотность при 20°С, г/см ³	Содержание углеводородов во фракции, масс. %				Выход на нефть, %
			ароматических	нафтеновых	парафиновых		
					всего	нормального строения	
5	н. к. — 62	—	3	13	84	54	1,0
	62—95	0,7021	4	36	60	32	4,4
	95—120	0,7365	5	36	59	29	4,7
	120—150	0,7516	6	34	60	31	3,9
	150—200	0,7769	10	43	47	33	8,0
	н. к. —200	0,7441	7	32	61	33	22,0
12	н. к. — 62	—	1	15	84	23	1,3
	62—95	0,7088	7	44	49	22	2,4
	95—120	0,7400	9	48	43	22	4,7
	120—150	0,7549	14	29	57	18	4,9
	150—200	0,7698	14	26	60	19	7,8
	н. к. — 200	0,7482	12	28	60	23	21,1

сравнения данных по содержанию ароматических углеводородов и распределению углерода.

В связи с такими химическими отличиями белозерскую нефть I пласта исследовали более детально.

На рисунке приведены данные по свойствам 3%-ных фракций, полученных при перегонке белозерской нефти (I пласт, скв. 5) на аппарате АРН-2.

В результате исследований выявили, что бензиновые фракции н. к. — 150° С и н. к. — 200° С обладают низкими октановыми числами (49 и 40 пунктов соответственно). Это обусловлено высоким содержанием парафиновых углеводородов нормального строения.

Невысокое содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях позволяет получать из этой нефти растворители: бензин экстракционный (4,4% на нефть) с содержанием ароматических углеводородов 4% и уайт-спирит (8% на нефть) с содержанием ароматических углеводородов 10%.

Фракции 120—240° С (выход на нефть 18,8%) удовлетворяют нормам на реактивное топливо ТС-1, а с выходом 21,5 и 29,2% может быть получен осветительный керосин соответственно марок КО-25 и КО-20. Выход дизельного топлива летнего Л-0,2 (ГОСТ 305—73) составляет 33,5%. В него должны быть вовлечены фракции, выкипающие по ИТК нефти в пределах 150—350° С.

Дизельные фракции (табл. 4) обладают высокими цетановыми числами (49—54 пункта), содержат до 0,16% серы. По основным показателям они соответствуют требованиям ГОСТ на летнее дизельное топливо.

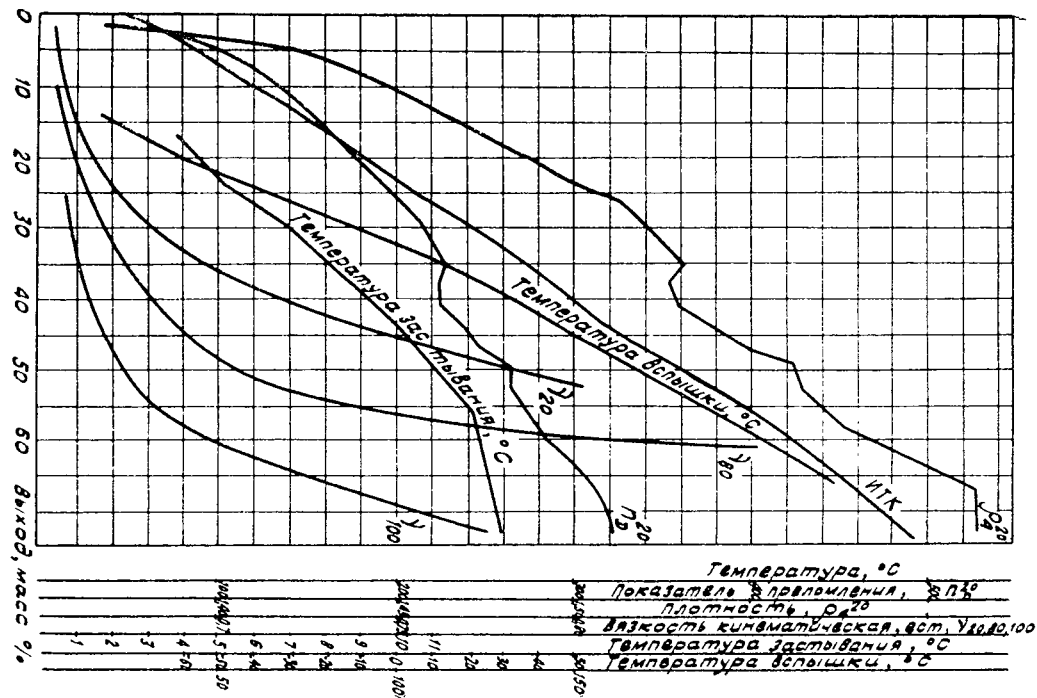
Таблица 4

Характеристика дизельных фракций

Показатели	Температура отбора, °С			
	150—350	180—350	200—300	240—350
Цетановое число, пункты	54	50	—	49
Дизельный индекс	64,6	64,5	62,9	61,3
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8199	0,8288	0,8240	0,8428
Температура застывания, °С	—13	—9	—23	—3
Вязкость, сСт:				
при 20° С	3,90	4,53	3,70	8,58
при 50° С	2,00	2,45	2,12	3,77
Содержание серы, %	0,13	0,14	0,15	0,16
Кислотность, мг КОН/100 мл продукта	0,28	0,26	0,21	0,28
Выход, масс. % на нефть	33,5	28,5	17,2	18,6

Физико-химические свойства фракций, выкипающих выше 200°С (белозерская нефть)

Показатели	Характеристика фракций с температурой отбора, °С											
	200—250	250—300	300—350	350—400	400—450	450—490	200—250	250—300	300—350	350—400	400—450	450—475
	Скв. 5						Скв. 12					
Выход, масс. %	8,3	8,9	8,3	6,8	9,8	9,8	10,4	11,7	12,6	10,0	9,9	5,8
Плотность при 20°С, г/см ³	0,8104	0,8316	0,8464	0,8663	0,8823	0,9032	0,7940	0,8134	0,8188	0,8340	0,8507	0,8661
Температура застывания, °С	—40	—18	4	19	32	43	—36	—7	16	32	42	46
Вязкость, сСт:												
при 20°С	2,23	4,73	10,74	—	—	—	2,11	4,07	8,48	—	—	—
при 50°С	1,38	2,41	4,58	8,26	16,46	45,90	1,33	2,33	4,02	6,73	12,84	24,61
при 100°С	0,78	1,21	1,83	2,77	4,59	8,76	—	1,19	1,95	2,69	4,32	6,62
Содержание, масс. %:												
парафино-нафтеновых углеводородов	90	88	81	78	76	69	91	90	89	88	86	83
ароматических углеводородов	10	12	19	21	21	28	9	10	11	11	13	15
смола и промежуточной фракции	—	—	—	1	3	3	—	—	—	1	1	2
Распределение углерода, %:												
С _А	7	12	13	15	15	17	9	10	10	10	12	11
С _Н	36	29	27	26	26	23	20	20	15	18	16	17
С _П	57	59	60	59	59	60	71	70	75	72	72	72
Среднее число колец в молекуле												
К _А	0,15	0,28	0,48	0,52	0,60	0,90	0,15	0,20	0,22	0,27	0,45	0,55
К _Н	0,50	0,82	0,84	1,08	1,40	1,60	0,50	0,60	0,63	0,78	0,80	1,17
К _{общ}	0,65	1,10	1,32	1,60	2,00	2,50	0,65	0,80	0,85	1,05	1,25	1,72



ИТК и физико-химическая характеристика узких фракций нефти месторождения Белозерское (скв. 5)

Из фракции 240—350° С путем карбамидной депарафинизации были выделены жидкие парафины в количестве 21,3% на фракцию, или 4% на нефть. При этом температура дизельного дистиллята снизилась с минус 3 до минус 49° С.

Выход сырья для каталитического крекинга (фракция 350—490° С) составляет 26,4%. В нем содержится 74% парафино-нафтеновых и 23% ароматических углеводородов, серы 0,24%.

Из остатков нефти могут быть получены различные топочные мазуты. Так, остаток, кипящий выше 250° С (выход от нефти 69,7%), пригоден для получения малосернистого топочного мазута марки 40 с температурой застывания 25° С. Остатки, кипящие выше 300, 350, 400 и 450° С (с выходом соответственно 60,8; 52,5; 47,5 и 35,9% от нефти), пригодны для получения малосернистого топочного мазута марки 100 с температурой застывания не выше 42° С.

Характеристика дистиллятных и остаточных масел, полученных методом адсорбционного разделения на силикагеле по ГОСТ 11244—65, приведена в табл. 5, из которой следует, что из белозерской нефти могут быть получены базовые дистиллятные масла с вязкостью при 50° С от 15,15 до 49,98 сСт в количестве 11,6—5,5% и базовое остаточное масло с вязкостью при 100° С 41,50 сСт в количестве 9,2%. Индекс вязкости 85 и выше.

Таблица 5

Характеристика дистиллятных и остаточных базовых масел
(нефть белозерская, скв. 5)

Показатели	Сырье		
	Фракция, °С		Остаток выше 490° С
	350—450	450—490	
Выход масла, % на нефть	11,6	5,5	9,2
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8808	0,8909	0,9418
Вязкость, сСт:			
при 50° С	15,15	49,98	—
при 100° С	4,18	9,25	41,50
Индекс вязкости	92	86	85
Температура застывания, °С	—22	—21	—10
Количество углерода, %			
С _А	11	6	22
С _Н	33	36	25
С _{кол}	44	42	47
С _п	56	58	53
Среднее число колец в молекуле:			
К _А	0,41	0,30	1,54
К _Н	1,69	2,60	2,64
К _{общ}	2,10	2,90	4,18

Согласно технологической классификации (ГОСТ 912—66) белозерская нефть I пласта нижнемеловых отложений относится к I классу (содержание серы 0,23%), типу T₁ (до 350°С выкипает 47,5%), по содержанию базовых дистиллятных и остаточных масел к группе M₁ (потенциальное содержание базовых масел 26,3%, считая на нефть) и подгруппе И₁ (индекс вязкости масел 85 и выше), по содержанию парафина к виду П₂ (4,8% парафина с температурой плавления 52°С). Следовательно, нефть имеет следующий шифр: 1T₁M₁И₁П₂.

В. А. КУПРИЯНОВ, Т. Ф. БАТЯНОВА

НОВЫЕ НЕФТИ МАНГЫШЛАКА

В последние годы на полуострове Мангышлак открыты весьма перспективные месторождения, на которых промышленные притоки нефтей получены из ряда горизонтов юрской нефтеносной толщи.

В 1974 году ударил мощный нефтяной фонтан на новом месторождении Каражанбас, расположенном в северной части Мангышлака, а также получены промышленные притоки нефтей на новом месторождении Северные Бузачи (этого же района).

Если характерной особенностью ранее полученных нефтей эксплуатируемых мангышлакских месторождений (Узень, Жетыбай, Тенге и др.) является высокое содержание парафина (от 15 до 20%), высокая температура застывания и низкое содержание серы, то нефти новых месторождений (Каражанбас и Северные Бузачи) по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются. Они слабопарафиновые, тяжелые, сернистые, высокосмолистые, с низкой температурой застывания. В связи с этим существенно отличается и ассортимент нефтепродуктов, которые могут быть получены из этих нефтей, а следовательно, и направление их переработки.

Поэтому ставится вопрос о раздельном сборе, транспорте и переработке этих нефтей. В статье приводятся данные исследования двух образцов нефтей месторождений Каражанбас (скв. 101, горизонт Сч апт, интервал перфорации 251—258 м) и Северные Бузачи (скв. 131, горизонт Ю-1, интервал перфорации 440—450 м).

По физико-химическим свойствам нефти месторождений Каражанбас и Северные Бузачи весьма близки между собой. Они тяжелые (плотность ρ_4^{20} — 0,9399—0,9296), сернистые (2,0—1,69% серы), высокосмолистые (21,32—22,38% асфальтосмоли-

стых веществ), с низкой температурой застывания (минус 27 — минус 25° С), содержание бензиновых фракций невелико. Установлено, что нефти месторождения Каражанбас почти без парафина, а нефть месторождения Северные Бузачи — слабопарафиновая (табл. 1).

Таблица 1

Основные физико-химические свойства мангышлакских нефтей

Показатели	Каражанбас (скв. 101), отложения С ₁ апт	Северные Бузачи (скв. 131), го- ризонт Ю-1	Узень (товарный образец)
Плотность при 20° С, г/см ³	0,9399	0,9296	0,8556
Температура, °С:			
застывания	—27	—25	30
вспышки	46	98	—27
Коксуемость, %	7,82	6,46	2,93
Содержание, %:			
смола силикагелевых	15,90	16,90	15,50
асфальтенов	5,42	5,48	1,25
парафина	0,33/—	2,71/54°С	22,2/57°С
серы	2,0	1,69	0,10
азота	0,28	0,395	0,137
ванадия	0,0017	0,0108	0,00022
нафтеновых кислот	—	—	0,008
фенолов	—	—	0,008
Зольность, %	0,503	0,096	0,045
Кислотное число, мг КОН на 1 г нефти	0,159	0,179	0,07
Фракционный состав по ИТК, %			
до 150° С выкипает	0,7	0,8	9,4
» 200° С »	3,7	5,0	15,4
» 250° С »	8,8	11,5	22,4
» 300° С »	17,5	20,0	28,7
» 350° С »	26,8	29,0	36,3
» 400° С »	36,3	37,0	—
» 450° С »	50,6	45,7	53,2
» 490° С »	61,2	52,0	61,2
» 550° С »	72,7	68,3	—
Вязкость, сСт:			
при 40° С	—	—	21,13
при 50° С	—	—	15,40

Перегонка нефтей с отбором узких фракций была проведена на пилотной установке, на аппарате АРН-2 и на колбе Богданова. Пересчет температур кипения фракций в вакууме на температуры кипения при атмосферном давлении производился по программе ИОР.

При определении группового углеводородного состава бензиновых фракций (до 200° С) ароматические углеводороды выделялись на силикагеле марки АСМ. Расчет производился по анилиновым коэффициентам ГрозНИИ. В бензиновых фракциях преобладают нафтеносодержащие углеводороды (52—74%), а ароматических углеводородов мало (2—9%), содержание парафиновых углеводородов колеблется от 17 до 46%, в том числе нормального строения от 1,0 до 4,2% (табл. 2).

Групповой углеводородный состав дистиллятной части от 200 до 490° С был определен при помощи хроматографического разделения на силикагеле АСК (табл. 3).

Особенности углеводородного состава каражанбасской и северобузачинской нефтей обуславливают:

1) высокие моторные свойства бензиновых фракций (октановое число дистиллята н. к. —200° С без добавки ТЭС 65 и 67 пунктов соответственно);

2) возможность получения компонента сырья для производства реактивных топлив. В качестве такого сырья могут быть использованы фракции с концом кипения от 250 до 300° С, отличающиеся повышенной плотностью и низкой температурой застывания;

3) возможность получения компонентов дизельного топлива марки ДЗ с цетановым числом 42—43 пунктов (фракция н. к. —350° С, потенциальное содержание которой в нефти составляет 26,8% для каражанбасской нефти и 29,0% — для северобузачинской) и ДЛ по ГОСТ 4749—73 (дистилляты 240—350° С, потенциальное содержание которых составляет 19,8 и 19,0% соответственно);

4) возможность использования вакуумного дистиллята, содержащего в своем составе 40 и 37% ароматических углеводородов, с температурами отбора 350—490° С (выход от нефти — 34,4 и 23,0% соответственно) в качестве сырья для каталитического крекинга;

5) возможность получения широкого ассортимента сернистых топочных мазутов, в том числе марки 40 с выходом от нефти 96,3 и 95% соответственно.

Нефти являются ценным сырьем для получения дорожных битумов. Методом адсорбционного разделения на силикагеле остатка выше 350° С было установлено потенциальное содержание базовых масел с индексом вязкости 82 для каражанбасской нефти и 92 — для северобузачинской нефти с выходом на нефть 43,8 и 43,0 соответственно.

По ГОСТ 912—66 нефть месторождения Каражанбас имеет шифр ПТ₃М₁И₂П₁, а северобузачинская — ПТ₃М₁И₁П₂.

Таблица 2

Групповой углеводородный состав фракций, выкипающих до 200° С

Месторождения	Номер скважины	Температура отбора, °С	Выход на нефть, %	Плотность при 20° С, г/см ³	Содержание углеводородов, %			
					ароматических	нафтеновых	парафиновых	
							всего	нормального строения
Каражанбас	101	н. к. —150	0,7	0,7812	2	52	46	1,0
		150—200	3,0	0,8172	9	74	17	4,0
		н. к. —200	3,7	0,8122	8	74	18	4,0
Северные Бузачи	131	н. к. —150	0,8	0,7702	2	62	36	4,2
		150—200	4,2	0,8048	7	73	20	2,3
		н. к. —200	5,0	0,7992	6	71	23	3,3

Групповой углеводородный состав дистиллятной части нефтей

Месторождения	Номер скважины	Температура отбора, °C	Выход на нефть, %	Плотность при 20° C, г/см ³	Парафино-нафтеновые углеводороды		Ароматические углеводороды						Процентная фракция и	
							I группа		II и III группы		IV группа			Всего, %
					n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%		
Каражанбас	101	200—250	5,1	0,8371	1,4470—1,4650	90	1,4941—1,5208	6	1,5440—1,5545	4	—	—	—	—
		250—300	8,7	0,8575	1,4540—1,4670	81	1,4948—1,5261	10	1,5315—1,5686	9	—	—	19	—
		300—350	9,3	0,8774	1,4588—1,4850	71	1,5020—1,5280	13	1,5390—1,5770	15	—	—	28	1
		350—400	9,5	0,8999	1,4660—1,4875	67	1,5050—1,5240	11	1,5365—1,5869	9	1,5952	11	31	2
		400—450	14,3	0,9164	1,4670—1,4800	55	1,4940—1,5293	18	1,5380—1,5898	16	1,5930—1,5950	8	42	3
		450—490	10,6	0,9330	1,4680—1,4830	49	1,4932—1,5267	16	1,5320—1,5895	19	1,5950—1,6000	12	47	4
Северные Бузачи	131	200—250	6,5	0,8329	1,4480—1,4590	85	1,4940—1,5270	7	1,5526—1,5620	8	—	—	15	—
		250—300	8,5	0,8633	1,4549—1,4835	79	1,4948—1,5264	10	1,5315—1,5760	11	—	—	21	—
		300—350	9,0	0,8757	1,4564—1,4875	71	1,5032—1,5260	10	1,5322—1,5790	18	—	—	28	1
		350—400	8,0	0,8960	1,4591—1,4718	63	1,4950—1,5281	14	1,5370—1,5898	9	1,5931—1,6010	12	35	2
		400—450	8,7	0,9049	1,4624—1,4823	61	1,5000—1,5260	14	1,5322—1,5878	14	1,5920	9	37	2
		450—490	6,3	0,9297	1,4710—1,4890	54	1,5040—1,5270	14	1,5328—1,5876	17	1,5920—1,5957	11	42	4

Физико-химическая характеристика товарных нефтей

Показатели	Товарные нефтесмеси				
	меловые ЦИАССР	туркмен- ская	краснодарская		сахалинская
			легкие	тяжелые	
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8208	0,8600	0,8348	0,9305	0,8794
Вязкость кинематическая, сСт:					
при температуре 20° С	4,10	—	6,03	409,3	9,63
» » 50° С	—	—	2,54	32,2	4,25
Температура вспышки, °С	н. —30	—6	—32	6	—2
Температура застывания, °С	—7	—2	—8	—35	—24
Содержание, %:					
смола силикагелевых	—	—	6,4	15,5	15,70
асфальтенов	—	—	0,62	1,11	0,79
парафина/т-ра плавления, °С	—	—	4,2	0,6	1,51
серы	0,12	—	0,25	0,40	0,29
Коксуемость, %	0,83	—	1,63	3,33	2,15
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66:					
температура начала перегонки, °С	56	73	58	100	—
перегоняется, об. %: при температуре, °С					
100	7	2	7	1	—
120	13	4	13	2	—
150	21	9	22	4	—
160	24	11	23	5	—
180	30	14	28	6	—
200	35	18	33	8	—
220	40	22	37	9	—
240	45	25	41	11	—
260	50	30	45	17	—
280	55	34	50	19	—
300	61	41,5	55	25	—

Физико-химические свойства образцов топлива Т-8

Показатели	Туркменская нефтесмесь		Т-8 опытно-промышл. выработки из мело- вых нефтей ЧИАССР	ТУ-38-1-257—69
	сырье ТС-1	Т-8		
Плотность при 20°С, г/см ³	0,7880	0,8060	0,793	Не менее 0,785
Фракционный состав по ГОСТ, °С:				
температура начала перегонки	142	166	167	Не ниже 165
10% перегоняется при температуре	150	175	—	—
50% » »	168	192	—	—
90% » »	217	—	—	—
98% » »	237	232	245	Не выше 280
Температура вспышки, °С	30	—	49	—
Температура начала кристаллизации, °С	—61	—58	—55	Не выше —55
Вязкость кинематическая, сСт:				
при 20°С	1,135	1,640	1,580	Не менее 1,45
при —40°С	5,248	8,280	7,390	Не более 16,0
Высота некопящего пламени, мм	27	26	27	Не менее 24
Содержание ароматических углеводов, %	14	14	17	Не более 20
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	10335	10310	10310	Не менее 10300
Кислотность, мг КОН/100 мл топлива	0,28	—	0,32	Не более 0,5
Йодное число, г/100 г топлива	0,33	0,35	0,16	Не более 0,5
Термическая стабильность при 150°С, мг/100 мл топлива	7,3	7,9	4,9	Не более 6,0
Содержание фактических смол, мг/100 мл топлива	2,9	3,0	2,8	Не более 4,0
Общее содержание серы, масс. %	0,034	0,051	0,08	Не более 0,1
Содержание сероводорода	Отсутствие	—	Отсутствие	Отсутствие
Испытание на медной пластинке	Выдерживает	—	Выдерживает	Допускается слабое изменение цвета пластинки до светло-оранжевого
Содержание меркаптановой серы, масс. %	0,0006	—	Отсутствие	Не более 0,001

40° С, но не удовлетворяет нормам по термической стабильности. Для улучшения этого показателя требуется гидроочистка.

Однако рассматриваемый дистиллят не отвечает требованиям на топливо Т-8В по температуре начала кристаллизации, которая равна минус 58° С при норме не выше минус 60° С. При попытке же получить дистиллят с требуемой температурой начала кристаллизации, за счет исключения конечных высокозастигающих фракций, полученный продукт имел плотность менее 0,800 г/см³.

Работы по выяснению возможности получения топлива Т-8 из грозненских нефтей выполняли в более широком масштабе: вначале в лабораторных условиях, затем на пилотных установках.

Лабораторная проработка показала возможность получения топлива Т-8 в соответствии с требованиями путем перегонки грозненских нефтей.

Полученные данные были проверены в промышленных условиях при проведении кратковременного пробега на одной из установок Грозненского НПЗ. В результате путем прямой перегонки смеси нефтей меловых отложений ЧИАССР без применения процесса гидроочистки был получен образец топлива Т-8, который соответствовал требованиям ТУ 38-1-257—69. Показатели качества опытного образца представлены в табл. 2.

Топливо Т-8 опытно-промышленной выработки прошло испытания во ВНИИ НП в объеме комплекса методов квалификационной оценки и первого этапа испытаний с положительными результатами (табл. 3).

Получить топливо Т-8В из меловых нефтей ЧИАССР невозможно по той же причине, что и из смеси туркменских нефтей.

К качеству топлива Т-8В предъявляют более жесткие требования, чем к топливу Т-8. Оно должно иметь пониженное содержание ароматических углеводородов (не более 12 против 20 масс. %) и температуру начала кристаллизации (не выше минус 60° С вместо минус 55), более высокую плотность (0,800—0,820 против не менее 0,785).

Такое топливо оказалось возможным получить из смеси легких и тяжелых нефтей, перерабатываемых на Краснодарском НПЗ и сахалинской нефтесмеси, поступающей на Комсомольский-на-Амуре НПЗ.

При получении топлива Т-8В из краснодарской нефтесмеси был использован промышленный образец топлива Т-1 (Краснодарский НПЗ). Ввиду повышенного содержания в топливе Т-1 ароматических углеводородов разработали технологию процесса гидродеароматизации под низким давлением с применением сульфидных катализаторов. Это позволило не только уменьшить до нормы содержание ароматических углеводородов, но и улучшить термостабильность.

**Результаты оценки качества топлива Т-8
по показателям комплекса методов квалификационных испытаний**

Показатели	Т-8 опытно-про- мышленной выра- ботки из мело- вых нефтей ЦИАССР	Т-8В нефтей	
		краснодарской	сахалинской
Люминометрическое число	50	55	51
Содержание бщциклических аромати- ческих углеводородов, масс. %	1,5	0,12	0,15
Взаимодействие топлива с водой:			
вид топливного и водного слоев поверхность границы раздела	Прозрачно Чистая	Прозрачно Чистая	Прозрачно Чистая
Коррозионные свойства, г/м ² :			
в отношении меди	0,40	—	0,28
в отношении бронзы ВБ-23НЦ	Отс.	—	0,27
Испытания на малоразмерной камере сгорания:			
коэффициент полноты сгорания при $\alpha = 4$	0,96	0,95	0,94
количество нагара в жаровой тру- бе за 1 час работы, г	4,5	4,0	7,2
Содержание микроэлементов, масс. %			
ванадия			
кобальта	Отс.	Отс.	Отс.
молибдена	до 10^{-5}	до 10^{-5}	до 10^{-5}
Термическая стабильность в динами- ческих условиях:			
время забивки фильтра, ч	5 ч н/з	5 ч н/з	5 ч н/з
перепад давления, атн	0,02	0,03	0,03
отложения на трубе подогревате- ля, балл	0	0	0

В табл. 4 даны свойства топлива Т-1 промышленной выра-
ботки и готового топлива, полученного гидродеароматизацией,
по всем показателям качества, соответствующего требованиям
технических условий, приведенных в той же таблице. Топливо
прошло испытания по комплексу методов квалификационной
оценки с положительными результатами (см. табл. 3).

Физико-химические свойства исходного керосина и образцов топлива Т-8В

Показатели	Краснодарская нефтесмесь		Сахалинская нефтесмесь		Нормы на Т-8В
	сырье Т-1	топливо Т-8В	исходный керосин	топливо Т-8В	
Плотность при 20°С, г/см ³	0,8050	0,8080	0,8408	0,8234	Не менее 0,800
Фракционный состав, °С:					
температура начала перегонки	141	169	160	165	Не ниже 165
10% перегоняется при температуре	160	174	179	177	—
50% » »	194	191	211	204	—
90% » »	234	226	258	238	—
98% » »	253	249	295	250	Не выше 280
Вязкость кинематическая, сСт					
при температуре 20°С	1,77	1,75	2,16	2,01	Не менее 1,5
» » —40°С	9,28	7,99	14,16	11,22	Не более 16
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	10300	10375	10210	10300	Не менее 10300
Высота некопящего пламени, мм	23	25	—	27	Не менее 24
Кислотность, мг КОН на 100 мл топлива	0,37	Отс.	—	0,5	Не более 0,5
Температура вспышки, °С	33	51	—	46	Не ниже 40
Температура начала кристаллизации, °С	н. —60	н. —60	н. —60	н. —60	Не выше —60
Иодное число, г йода на 100 г топлива	0,34	—	0,7	0,6	Не более 0,9
Содержание ароматических углеводородов, %	13,4	11	25	6	Не более 12,0
Термическая стабильность в статических условиях при 150°С мг/100 мл топлива	21,8	0,9	—	1,6	Не более 6,0
Содержание фактических смол, мг/100 мл топлива	3,5	1,4	—	—	Не более 4,0
Общее содержание серы, масс. %	0,040	Отс.	0,054	Отс.	Не более 0,05
Содержание меркаптановой серы, масс. %	Отс.	Отс.	—	—	Не более 0,001

Для выяснения возможности получения термостабильного топлива Т-8В из сахалинской нефтесмеси, перерабатываемой на нефтеперерабатывающем заводе в Комсомольске-на-Амуре, был проведен опытный пробег с выработкой керосинового дистиллята — сырья для получения топлива. Как видно из табл. 4, керосиновый дистиллят имел высокое содержание ароматических углеводородов (25%). Для доведения этого показателя до нормы было осуществлено глубокое гидрирование.

В результате деароматизации содержание ароматических углеводородов понизилось и соответствовало норме. После вторичной перегонки гидрогенизата был получен образец топлива, полностью удовлетворяющий требованиям технических условий на топливо Т-8В (см. табл. 3 и 4).

Таким образом, исследования показали, что реальным и перспективным сырьем для получения топлива Т-8 являются товарные грозненские меловые и туркменские нефти, для получения топлива Т-8В — смесь краснодарских нефтей и сахалинская нефтесмесь.

**В. А. КУПРИЯНОВ, С. Ф. ГОРИНА, Р. П. АЛЕКСАНДРОВА,
В. А. СКОБЕЛЬЦИНА, Е. С. ЛЕВЧЕНКО, Т. Ф. БАТЯНОВА**

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТОВАРНЫХ МАРТЫШИНСКОЙ И КЕН-КИЯКСКОЙ НЕФТЕЙ

Нефти месторождений Прикаспийской впадины Казахской ССР отличаются большим разнообразием. Некоторые из этих нефтей имеют уникальные свойства, благодаря которым может быть получен целый ряд низкозастывающих продуктов — масел, топлив, жидкостей и смазок.

Однако недостаточная обустроенность промыслов не позволяет осуществлять отдельный сбор и транспорт нефтей, отличающихся по свойствам. Поэтому товарные нефтесмеси в настоящее время в основном представляют собой смесь нефтей различных типов, и получение низкозастывающих продуктов становится вообще невозможным или требует значительного усложнения технологии.

Наглядным примером может служить изменение физико-химических свойств и группового углеводородного состава кен-киякской и мартышинской нефтей, первые исследования которых в ГрозНИИ были выполнены в 1966—1968 годах.

Образец мартышинской нефти относился к апт-неокомскому и I неокомскому горизонтам, кен-киякской — к триасовым и юрским горизонтам. В настоящее время товарная мартышинская

нефть является смесью нефтей, добываемых на месторождениях Мартыши, Камышитовое, Гран и других, а кен-киякская — смесью нефтей месторождений Кен-Кияк, Крутые склоны, Подсолевая балка и др.

Нефти новых месторождений, вовлекаемые в смесь, как правило, легкие и парафинистые. Это приводит к изменению ряда показателей качества, в частности к облегчению фракционного состава нефтей и значительному уменьшению плотности. Так, плотность кен-киякской нефти за период с 1968 по 1976 год снизилась с 0,9153 до 0,8786 г/см³ (табл. 1).

Таблица 1

Изменение плотности кен-киякской нефти, г/см³

Годы	По данным ГрозНИИ	По данным объединения «Эмбанефть»
1968	0,9153	—
1971	—	0,9090
1973	0,9050	0,9044
1974	0,8990	0,8967
1975	0,8903	0,8931
1976	0,8786	—

Изменилась также и качественная характеристика товарных мартышинской и кен-киякской нефтей.

Как видно из данных табл. 2, образец мартышинской нефти, отобранный в 1973 году и представлявший собой смесь различных нефтей, по сравнению с образцом нефти, отобранным в 1968 году, имел меньшую плотность (0,8687 против 0,8886 г/см³), значительно меньшую вязкость (41,04 против 105,7 сСт при 20° С). За счет увеличения содержания парафина с 0,8 до 1,9% возросла температура застывания нефти (с минус 39 до минус 28° С). Увеличилось в нефти и содержание светлых фракций.

Аналогичные изменения произошли и в физико-химических свойствах образцов кен-киякской нефти, отобранных в 1968 и 1976 годах (см. табл. 2).

В табл. 3 представлены сравнительные данные по групповому углеводородному составу топливных фракций мартышинской нефти, из которых видно, что фракции нефти образца 1968 года содержат большее количество нафтеновых углеводородов, а фракции 1973 года отличаются повышенным содержанием парафиновых углеводородов.

Изменение в их химическом составе отразилось на таких показателях, как плотность, температура застывания, вязкость кинематическая. Фракции образца 1973 года имеют меньшую плотность и вязкость, более высокую температуру застывания.

Общие физико-химические свойства нефтей

Показатели	Мартыши		Кен-Кияк	
	апр. неоконч., 1968 год	товарный образец, 1973 год	трнасовые и юрские, 1968 год	товарный образец, 1976 год
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8880	0,8687	0,9153	0,8786
Температура застывания, °С	—39	—28	—39	—38
Температура вспышки, °С	22	5	6	—16
Коксуемость, масс. %	2,25	1,61	2,49	1,55
Содержание, масс. %:				
смола силикагелевых	7,6	6,1	12,9	8,0
асфальтенов	1,23	0,23	0,40	0,20
парафина	0,8	1,9	1,0	1,8
серы	0,36	0,32	0,71	0,50
азота	0,076	—	0,060	0,014
ванадия	0,00080	0,00037	—	—
Зольность, масс. %	0,009	0,028	—	—
Содержание хлористых солей, мг СаСl/1 л	37	188	отс.	—
Кислотное число, мг КОН/1 г	0,83	0,80	3,33	0,65
Вязкость кинематическая, сСт:				
при 20° С	105,7	41,04	164,9	42,92
» 50° С	26,93	12,98	35,14	11,64
Молекулярный вес	315	—	317	—
Фракционный состав по ИТК, масс. %:				
выкипает до температуры, °С				
100	0,7	1,9	0,2	4,3
150	1,3	4,3	2,1	8,1
200	4,2	9,5	5,0	14,7
250	12,2	19,5	12,3	21,3
300	24,0	29,8	21,7	31,7
350	36,5	38,7	33,5	42,0

В табл. 4 приводятся свойства топливных фракций, полученных из образцов, отобранных в 1968 и 1973 годах. Как видно из представленных данных, свойства дистиллятов также изменились. Так, топливные фракции, полученные в одинаковых температурных пределах (170—330° С по ИТК), но из нефтей, отобранных в разные годы, значительно отличаются по температуре начала кристаллизации (минус 38 против минус 55° С) и плотности (0,8348 против 0,8487).

Групповой углеводородный состав фракций образцов мартышинской нефти

Температурные пределы отбора фракций нефти по ИТК, °С	Выход, масс. %	Плотность при 20°С, г/см ³	Температура застывания, °С	Вязкость кинематич., сСт		Содержание углеводородов, масс. %		
				20°С	50°С	ароматических	нафтеновых	парафиновых
Образец 1968 года								
150—200	2,9	0,8050	Ниже —60	—	—	4	90	6
200—250	6,3	0,8385	Ниже —60	2,72	1,59	11	65	24
300—350	13,5	0,8556	Ниже —60	5,09	2,57	16	61	23
	12,5	0,8684	—45	17,14	6,10	17	37	46
Образец 1973 года								
150—200	5,2	0,7864	Ниже —60			8	61	31
200—250	10,0	0,8197	Ниже —60	2,28	1,41	10	57	33
250—300	10,3	0,8456	—40			12	52	36
300—350	8,9	0,8586	—23	14,96	5,56	13	40	47

Результаты получения низкозастывающих топливных фракций из образцов мартышинской нефти

Показатели	Пределы выкипания фракций по ИТК нефти, °С					
	образец 1968 года			образец 1973 года		
	150—320	170—330	180—340	160—260	170—330	180—270
Выход, масс. %	27,0	29,3	31,9	16,6	29,7	16,9
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8450	0,8487	0,8541	0,8170	0,8348	0,8217
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66, °С: температура начала кипения						
10% выкипает при температуре	178	188	185	178	190	186
	211	206	235	192	209	197
50% »	249	260	270	215	255	224
90% »	290	293	306	237	296	244
95% »	299	302	312	241	302	249
температура конца кипения	304	309	316	247	311	254
Температура начала кристаллизации, °С	—60	—55	—53	—60	—38	—50
Вязкость кинематическая при 20° С, сСт	4,126	4,293	4,340	2,320	4,080	—
Групповой углеводородный состав по ГрозНИИ, масс. %:						
ароматических	15	15	—	12	12	—
нафтеновых	59	59	—	56	55	—
парафиновых	26	26	—	32	33	—

Для получения топливных фракций с одинаковыми температурами начала кристаллизации приходится значительно ограничивать верхние пределы кипения для фракций, выделенных из нефти образца 1973 года.

Если для достижения температуры начала кристаллизации, равной минус 60 или минус 53° С, ранее требовалось вовлекать фракции от 150 до 320° С и от 180 до 340° С соответственно, то для получения аналогичной температуры начала кристаллизации теперь приходится ограничивать температуру конца кипения дистиллятов в одном случае до 260° С, в другом — до 270° С. При этом для нефти, отобранной позже (в 1973 году), значительно падает выход (см. табл. 4) и резко снижается плотность (с 0,8450 и 0,8541 до 0,8170 и 0,8217 г/см³ соответственно), что недопустимо при получении некоторых видов топлив.

Таким образом, проведенные исследования показали, что вовлечение в товарные мартышинскую и кен-киякскую нефти нефтей других месторождений приводит к ухудшению качества топливных фракций. В связи с этим требуется осуществить дополнительное обустройство мартышинского и кен-киякского промысловых районов для обеспечения отдельного сбора и транспорта добываемых здесь мартышинской (апт неокосского) и кен-киякской (юрских и триасовых горизонтов) нефтей.

**В. А. КУПРИЯНОВ, Р. П. АЛЕКСАНДРОВА, Л. В. ЛИТВИНОВА,
В. С. ФАДЕЕВ, В. М. ОСЕЛЕДЬКО**

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСАТА ГАЗОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕДВЕЖЬЕ

Имеются многочисленные публикации о свойствах конденсатов газоконденсатных месторождений [1, 2]. Что же касается конденсатов газовых месторождений, то они, как правило, не представляют промышленного значения из-за малых объемов добычи и поэтому подробно не исследуются.

Содержание конденсата в газе, добываемом на газовом месторождении Медвежье (север Тюменской области), также небольшое (0,1—0,2 г/м³). Однако привлекает внимание необычно высокая его плотность, ограниченность пределов выкипания и полное отсутствие в нем легких бензиновых фракций.

Такое редкое сочетание свойств природного продукта представляет научный интерес, и поэтому этот конденсат был подвергнут в ГрозНИИ глубокому исследованию (образец отбили в марте 1977 года непосредственно на промысле).

Общие физико-химические свойства конденсата:

Плотность при 20° С, г/см ³	0,8721
Показатель лучепреломления n_D^{20}	1,4728
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66,	
°С:	
температура начала перегонки	203
10% перегоняется при температуре	218
50% »	247
90% »	285
98% »	307
Вязкость кинематическая при 20° С, сСт	5,196
Кислотность, мг КОН/100 мл продукта	0,38
Температура начала кристаллизации, °С	Ниже —63
Высота некопящего пламени, мм	21
Йодное число, г йода/100 г продукта	2,99
Анилиновая точка максимальная, °С:	
исходного продукта	63,2
деароматизированного продукта	67,4
Содержание серы, масс. %	0,036
Содержание ароматических углеводородов по ГОСТ 6994—75, масс. %	9
Содержание n-парафиновых углеводородов, масс. %	0

Несмотря на низкое содержание ароматических и непредельных углеводородов (йодное число 2,99 г йода на 100 г продукта), продукт обладал низкой высотой некопящего пламени (21 мм), что, возможно, обусловлено повышенной вязкостью конденсата (5,196 сСт при 20° С). Но, видимо, низкое значение высоты некопящего пламени, повышенное значение плотности при относительно небольшом значении показателя лучепреломления (1,4728), низкую температуру застывания и т. д. следует объяснять особенностью углеводородного состава конденсата и, прежде всего, его метано-нафтеновой части.

Действительно, при попытке определить содержание нефтяных углеводородов в деароматизированном конденсате, т. е. в его метано-нафтеновой части (метод ГрозНИИ), по анилиновым коэффициентам [3] было получено их количественное значение выше 100%.

Из этого сделали вывод, что, во-первых, деароматизированный конденсат, видимо, состоит почти или полностью из нефтяных углеводородов и, во-вторых, анилиновый коэффициент применительно к конденсату должен иметь значение менее 5%/°С.

Явление, когда природный нефтяной продукт практически не содержит ни изо-, ни n-парафиновых углеводородов, довольно редкое.

Анализировали 10-градусные фракции, полученные при перегонке конденсата на аппарате АРН-2, исходные и очищенные от ароматических углеводов (таблица).

Из данных таблицы видно, что при увеличении температуры отбора фракций до 240° С наблюдается постепенное увеличение их плотности (с 0,8534 до 0,8828 г/см³).

По мере дальнейшего увеличения температуры отбора плотность фракций начинает уменьшаться (например, до 0,8640 г/см³ для фракции 310—320° С). Аналогичный характер носит изменение плотности и деароматизированных фракций, а также показателя лучепреломления. Что же касается вязкости, то она с повышением температуры отбора фракций постепенно возрастает с 2,596 сСт (фракция н. к. —160° С) до 19,51 (фракция 320° С — к. к.), но без максимума, характерного для плотности и показателя лучепреломления.

Концевые фракции 310—320° С и 320° С — к. к., как и сам конденсат, обладают низкими температурами застывания и начала кристаллизации (ниже минус 63° С).

Содержание ароматических углеводов во фракциях определяли спектральным методом по поглощению в ультрафиолете и методом анилиновых точек. Среднее расхождение между этими методами в абсолютных значениях составило $\pm 1\%$, за исключением фракции 290—300° С, где эта разница равнялась 2,6%. Фракции, выкипающие до 190° С, содержат не более 1% ароматических углеводов. По мере дальнейшего повышения температуры отбора фракций до 250—260° С количество ароматических углеводов возрастает в среднем до 10% и затем стабилизируется на этом уровне.

В конденсате и во всех фракциях, за исключением фракции н. к. — 160° С, не были обнаружены н-парафиновые углеводороды. Их присутствие ожидается во фракции н. к. —160° С в количестве до 8%. Для обнаружения н-парафинов был использован метод газожидкостной хроматографии, основанный на определении разности высот пик исходного и депарафинизированного с помощью молекулярных сит продукта, и метод комплексообразования с мочевиной и тиомочевиной.

В таблице приведены также температуры максимальных анилиновых точек (МАТ) исходных и деароматизированных фракций.

Низкие значения анилиновых точек и высокие плотности деароматизированных фракций говорят о преимущественном содержании в них нафтеновых углеводов бициклического характера. В деароматизированных узких фракциях, выкипающих до 270° С, так же, как и в самом конденсате, невозможно установить содержание нафтеновых углеводов по известному методу анилиновых коэффициентов. С повышением температуры отбора до 320° С количество нафтеновых углеводов

Физико-химические свойства 10-градусных фракций конденсата

Пределы отбора фракций, °С	Выход, масс. %	Плотность при 20° С, г/см ³		Показатель луче-преломления n_D^{20}		Вязкость кинематическая при 20° С, сСт	Содержание ароматических углеводородов, масс. %		Англиновая точка (максимальная), °С	
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки		спектральный метод	метод анил. коэффиц.	до очистки	после очистки
н. к. —160	0,8	0,8534	—	1,4588	—	2,596	0,5	—	—	—
160—170	1,5	0,8547	0,8546	1,4585	1,4582	2,431	—	0,0	43,0	42,8
170—180	1,7	0,8527	0,8526	1,4590	1,4590	2,358	—	0,3	46,6	46,8
180—190	2,5	0,8570	0,8564	1,4610	1,4608	2,446	0,8	0,0	49,0	49,0
190—200	3,7	0,8626	0,8621	1,4642	1,4640	2,694	1,7	1,0	50,4	51,0
200—210	3,7	0,8690	0,8674	1,4664	1,4661	2,907	3,2	3,1	51,0	52,8
210—220	6,2	0,8708	0,8700	1,4684	1,4680	3,375	4,7	3,5	52,4	54,6
220—230	6,8	0,8728	0,8718	1,4706	1,4696	3,444	6,1	6,3	54,0	57,6
230—240	10,3	0,8828	0,8813	1,4758	1,4749	3,960	5,6	6,4	54,2	57,8
240—250	8,2	0,8806	0,8782	1,4765	1,4736	4,548	8,4	3,0	57,4	62,4
250—260	11,6	0,8790	0,8744	1,4772	1,4730	5,359	9,5	10,5	60,6	65,8
260—270	10,4	0,8763	0,8725	1,4770	1,4728	6,253	10,6	9,6	64,2	68,8
270—280	7,3	0,8723	0,8670	1,4760	1,4712	7,570	10,2	10,6	68,0	73,6
280—290	6,8	0,8690	0,8633	1,4744	1,4698	8,573	10,5	9,6	72,0	77,0
290—300	6,0	0,8631	0,8562	1,4725	1,4688	10,44	11,2	8,6	76,6	81,0
300—310	3,7	0,8608	0,8531	1,4724	1,4670	12,58	10,7	9,9	79,4	84,4
310—320	3,2	0,8640	0,8538	1,4740	1,4674	15,44	12,0	11,8	81,4	87,0
320 — к. к.	2,3	0,8704	0,8562	1,4783	1,4691	19,51	—	—	82,0	88,6
Остаток и потери	3,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Исходный конденсат	100	0,8721	—	1,4728	1,4700	5,196	6,8	7,6	63,2	67,4

в деароматизированных фракциях, рассчитанное по этому методу, снижается до 53%.

Такая большая разница в значениях содержания нафтеновых углеводородов в относительно близкикопящих фракциях говорит о необходимости уточнения величины анилинового коэффициента, используемого для расчета группового углеводородного состава нефтяных фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефти СССР. Справочник. Т. 4. М., «Химия», 1974, с. 81—93.
2. Монсейков С. Ф., Толстенов В. С., Сергиенко С. Р. Нефть и конденсаты Туркмении. М., «Недра», 1971.
3. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.—Л., НКП СССР, ОНТИ, 1935.

В. А. КУПРИАНОВ, Т. Ф. БАТЯНОВА, Э. К. САМОИЛОВА

НЕФТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМГОРИ ГРУЗИНСКОЙ ССР

Нефти Грузинской ССР начинают приобретать промышленное значение. В Притбилисском районе Грузинской ССР на месторождении Самгори получены фонтанные притоки нефти из среднеэоценовых отложений.

В настоящей статье приводятся данные исследования образца нефти месторождения Самгори из скв. 7 среднеэоценовых отложений (интервал перфорации 2605—2708 м).

Характеристика нефти:

Плотность при температуре 20° С, г/см ³	0,8269
Кинематическая вязкость, сСт:	
при 20° С	5,10
при 50° С	2,73
Молекулярный вес	188
Температура застывания, °С	0
Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	Ниже —30
Содержание, %:	
серы	0,10
азота	0,065
смола силикагелевых	3,29
асфальтенов	0,77
парафина (температура плавления)	6,6/53° С
Коксуемость, масс. %	1,84
Кислотное число, мг КОН/1 г нефти	0,03

Содержание фракций, масс. %:

до 200° С	30,9
до 350° С	64,9
до 490° С	88,8

Из этих данных видно, что нефть легкая, малосернистая, малосмолистая, парафиновая. Полная фракционная характеристика (ИТК) нефти приведена в табл. 1.

Таблица 1

**Фракционный состав (ИТК) нефти месторождения
Самгори Грузинской ССР**

Температура отбора фракций, °С	Выход, масс. %		Температура отбора фракций, °С	Выход, масс. %	
	отдельной фракции	суммарный выход фракций		отдельной фракции	суммарный выход фракций
Газ (до С ₄ включительно)	0,5	0,5	250—260	2,2	45,5
С ₅ —62	0,8	4,2	260—270	2,0	47,5
62—70	2,9	3,4	270—280	2,0	49,5
70—80	0,9	5,1	280—290	1,8	51,3
80—85	0,7	5,8	290—300	2,2	53,5
85—90	1,7	7,5	300—310	2,5	56,0
90—95	1,4	8,9	310—320	2,0	58,0
95—100	1,5	10,4	320—330	2,5	60,5
100—105	1,2	11,6	330—340	2,4	62,9
105—110	1,0	12,6	340—350	2,0	64,9
110—120	2,1	14,7	350—360	1,3	66,2
120—130	2,0	16,7	360—370	1,3	67,5
130—140	2,1	18,8	370—380	1,5	69,0
140—145	1,1	19,9	380—390	1,5	70,5
145—150	1,1	21,0	390—400	2,0	72,5
150—160	2,2	23,2	400—410	1,6	74,1
160—170	2,3	25,5	410—420	2,0	76,1
170—180	2,0	27,5	420—430	1,4	77,5
180—190	1,6	29,1	430—440	1,8	79,3
190—200	1,8	30,9	440—450	1,1	80,4
200—210	2,6	33,5	450—460	2,0	82,4
210—220	2,1	35,6	460—470	2,0	84,4
220—230	4,4	40,0	470—480	2,1	86,5
230—240	2,0	42,0	480—490	2,3	88,8
240—250	1,3	43,3	Ост. выше 490° С	11,2	100,0

Групповой углеводородный состав фракций 28—200° С

Показатели	Фракции, °С					
	28—62	62—95	95—120	120—150	150—200	28—200
Выход на нефть, %	2,9	5,5	5,8	6,3	9,9	30,4
Плотность при 20° С, г/см ³	0,6566	0,7025	0,7268	0,7486	0,7709	0,7346
Показатель преломления n_D^{20}	1,3793	1,4000	1,4110	1,4240	1,4340	1,4162
Содержание углеводородов, %						
ароматических	0	2	3	6	10	5
нафтеновых	6	37	42	34	38	33
парафиновых	94	61	55	60	52	62
из них:						
нормального строения	49	27	25	22	23	26
изомерного строения	45	34	30	38	29	36

По данным группового углеводородного состава фракций, выкипающих до 200° С (табл. 2), нефть эта парафино-нафтеновая с преобладанием парафиновых углеводородов (52—94%) над нафтеновыми (6—42%) и ароматическими (0—10%).

Бензиновые дистилляты, отогнанные в пределах 28—150 и 28—200° С, обладают низкими октановыми числами, соответственно 42 и 38 пунктов (без добавки ТЭС).

Бензиновые фракции являются хорошим сырьем для каталитического риформинга. Содержание нафтеновых углеводородов во фракции 85—180° С составляет 33%. Сера в ней практически отсутствует. Выход фракции — 21,7% от нефти.

Керосиновый дистиллят (фракция 150—300° С) в количестве 32,5% от нефти имеет высоту некопящего пламени 24 мм, низкую кислотность (0,42 мг КОН на 100 мл дистиллята), температуру помутнения минус 29° С, незначительное содержание серы (0,005%) и может использоваться в качестве осветительного керосина марки КО-20 по ГОСТ 4753—68.

Дизельные дистилляты отличаются высокими цетановыми числами и удовлетворяют требованиям ГОСТ на летнее дизельное топливо (дистиллят фракции 180—350° С в количестве 37,4% имеет плотность 0,8237, температуру застывания минус 21° С, цетановое число 54 пункта).

Остаток, отобранный выше 350° С в количестве 35,1%, имеет высокую плотность (0,9220) и температуру застывания (—33°С), низкую коксуемость (5,59%) и вязкость ($ВУ_{80} = 2,56$). Содержание серы составляет 0,29%. Этот остаток может быть использован в качестве маловязкого, малосернистого топочного мазута марки 100.

Остаток, отобранный выше 490° С, характеризуется высокой плотностью (0,9726), коксуемостью (18,22), температурой застывания (40° С). Выход его составляет 11,2% от нефти.

Методом адсорбционного разделения на силикагеле остатка выше 350° С с последующей депарафинизацией смеси парафино-нафтеновых и I группы ароматических углеводородов получено базовое масло в количестве 12,1%, считая на нефть, имеющее вязкость при 50° С — 34,43 сСт, а при 100° С — порядка 7,11 сСт, индекс вязкости 86 и температуру застывания минус 18° С.

Согласно ГОСТ 912—66, нефть месторождения Самгори Грузинской ССР имеет шифр технологической классификации: $1T_1M_4I_1P_2$.

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИСТИЛЛЯТОВ ИЗ БЕЛОРУССКОГО СЫРЬЯ

Изучение основных физико-химических свойств белорусских нефтей, а также нефтесмеси, составленной в соответствии с перспективой их добычи на 1980 год (49 масс. % нефти месторождения Осташковичское, 27 масс. % нефти месторождения Вишанское, 24 масс. % нефти месторождения Речицкое), выявило их высокопарафиновый, высокосмолистый характер. Так, содержание парафинов с температурой плавления 58°C — 8,3 масс. %, суммарное содержание асфальтосмолистых веществ — 11,7 масс. %, коксуемость — 3,88 масс. %. Потенциальный выход светлых от нефтесмеси до 350°C составляет 41,5 масс. %.

Исследования показали, что из смеси белорусских нефтей указанного состава, а также ее составляющих получение низкозастывающих дистиллятов (реактивного, дизельного топлив товарных качеств) при прямой перегонке невозможно.

Однако с ростом потребности народного хозяйства в жидких парафинах и низкозастывающих топливах возникает необходимость выявления вариантов квалифицированной переработки высокопарафинового сырья. В связи с этим проведена работа на пилотных установках, направленная на выяснение возможности получения низкозастывающих дистиллятов товарных качеств наряду с жидкими парафинами из высокопарафинового белорусского сырья (применительно к схеме одного из НПЗ).

Экспериментальные данные использовали при проработке схемы, предусматривающей установки для депарафинизации предварительно гидроочищенной до остаточного содержания серы (0,05 масс. %) дизельной фракции. Подобрали условия гидроочистки: катализатор — Al-Co-Mo , давление — 50 атм, температура — 360°C , объемная скорость подачи сырья — 2 ч^{-1} , циркуляция водородсодержащего газа — $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья. Исследования показали, что денормализат, получаемый из дизельной фракции $180\text{--}350^{\circ}\text{C}$, а также фракции $200\text{--}320^{\circ}\text{C}$ белорусского сырья при степени извлечения n -парафинов 50—80 масс. % от потенциала удовлетворяют требованиям на дизельное топливо марки ДЗ по ГОСТ 4749—73, при этом отмечается некоторый запас по качеству на ряд основных ограничений — цетановое число (выше 50 пунктов), температуру вспышки (46°C), температуру застывания (минус 48°C).

Для получения реактивного топлива марки РТ по ГОСТ

16654—71 необходимо включение в его состав части (фракции 200—240° С) денормализованного потока в потенциальном соотношении к головной фракции 140—200° С. Основные показатели качества реактивного топлива (по рекомендованному рецепту компаундирования):

Плотность, г/см ³	0,7928
По объему отгоняется	
при температуре 175° С	10%
» » 190° С	50%
» » 216° С	90%
» » 231° С	98%
Вязкость кинематическая при	
20° С	1,55 сСт
минус 40° С	6,21 сСт
Высота некопящего пламени	27 мм
Кислотность	0,24 мг КОН на 100 мл топлива
Йодное число	0,4 г йода на 100 г топлива
Температура вспышки	52° С
Температура начала кристаллизации	Ниже минус 60° С
Содержание ароматических углеводородов	15 масс. %
Содержание общей серы после гидроочист- ки	0,01 масс. %
Содержание фактических смол	1,2 мг на 100 мл топлива

Жидкие парафины, получаемые из белорусского сырья, во фракции 200—320° С составляют 25,8 масс. %, а во фракции 180—350° С — 34 масс. %. С учетом качества их можно рекомендовать для получения БВК и применения как сырья для синтеза, но при этом следует учитывать технологическую и экономическую целесообразность использования белорусского сырья при получении расширенного ассортимента нефтепродуктов товарных качеств из керосино-газойлевой фракции.

Расчетная проработка варианта технологической схемы НПЗ, предусматривающего максимальное получение товарного дизельного зимнего топлива без выработки реактивного топлива из белорусского сырья при объеме его переработки 8 млн. т/год на одной установке ЛК-6У и при условии привязки предусмотренных двух установок «Парекс», показала, что при этом обеспечивается выработка 240 тыс. т/год (3 масс. % от нефтесмеси) жидких н-парафинов (фракция 200—320° С) и 24,7 масс. % дизельного топлива. При этом выход зимнего дизельного топлива составляет приблизительно 43 масс. % от общей выработки дизельного топлива.

Другой расчетный вариант технологической схемы, обеспечивающий получение из белорусского сырья реактивного топли-

ва марки РТ наряду с дизельным топливом расширенного ассортимента ДЗ:ДЛ (в соотношении 55:45 масс. % соответственно), позволяет получать низкозастывающие дистилляты (РТ и ДЗ) в количестве 19,2 масс. % от нефтесмеси при одновременном получении n-парафинов 3,6 масс. % от нефтесмеси (фракция 200—320° С).

Изученное комплексное решение проблемы получения из высокопарафиновой белорусской нефтесмеси низкозастывающих дистиллятов наряду с жидкими парафинами является технологически целесообразным, так как позволяет получать расширенный ассортимент товарных нефтепродуктов при сравнительно несложной технологической схеме.

РАЗДЕЛ II

Ректификация нефти и нефтепродуктов

А. К. МАНОВЯН, В. В. ЛОЗИН, Б. А. СУЧКОВ,
Д. А. ХАЧАТУРОВА, А. А. АНДРЮШИНА, И. В. САВИЦКАЯ

ОСНОВНЫЕ ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ АТМОСФЕРНО-ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Современные установки атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ) достигли мощности 6—8 млн. т/год. Доля перерабатываемой нефти на них составляет уже сейчас около 10% и к концу текущей пятилетки повысится до 30—35%. Однако технологические схемы этих установок практически не претерпели изменений по сравнению даже с довоенными установками мощностью 0,5—0,6 млн. т/год. Сохранилась схема двукратного испарения с отбензинивающей колонной и в основном одноколонная вакуумная ступень перегонки мазута.

В то же время за истекшие 15—20 лет существенно изменились требования к установкам АВТ как по набору (ассортименту) одновременно вырабатываемых фракций нефти, так и по качеству этих фракций. Сейчас практически ни один дистиллят АВТ не получается как готовый продукт, а является сырьем для последующих технологических процессов — гидроочистки, риформинга, крекинга, получения жидких и твердых парафинов и масел и т. д.

Увеличение мощностей АТ и АВТ до 6—8 млн. т/год позволило снизить удельные затраты топлива на перегонку нефти от 25—30 кг/т (АТ) и 35—40 кг/т (АВТ) до 17—20 кг/т и 25—30 кг/т соответственно. Однако и эти показатели пока превышают достигнутые, например, в США (13 и 20 кг/т соответственно) из-за недостаточно глубокой регенерации тепла горячих потоков и за счет этого — низкой температуры нагрева нефти перед первой колонной (195—200° С вместо 245—250).

Для решения двух вышеизложенных проблем — усложнения ассортимента требующихся продуктов при высокой четкости их разделения и необходимости снижения энергозатрат на перегонку — ставится одна из актуальных задач — совершенствование технологии первичной перегонки нефти и аппаратурного

оформления этого процесса применительно к установкам мощностью 6—8 и даже 12 млн. т/год.

Авторы статьи в течение нескольких лет проводили исследовательские работы, результатами которых явились перспективная технология первичной перегонки нефти [1], схематично показанная на рисунке, и ряд новых аппаратурных решений [2], частично показанных на том же рисунке.

Особенности и преимущества этой технологии, описанные ниже, дают основание рассматривать ее как перспективное направление развития в этой области.

1-я ступень — отбензинивание нефти. Нефть, нагретую до 200—210° С однократным испарением, разделяли на паровую и жидкую фазы. Паровую фазу подвергали ректификации отдельно от жидкой на нестабильную фракцию н. к. — 120° С, фракцию 120—140° С и остаток больше 140° С, который в смеси с жидкой фазой нефти направлялся в атмосферную колонну.

По сравнению с обычной схемой с отбензинивающей колонной, обогреваемой «горячей струей», новая схема позволяет:

иметь колонну K_B меньших размеров по сечению (на 40—60%);

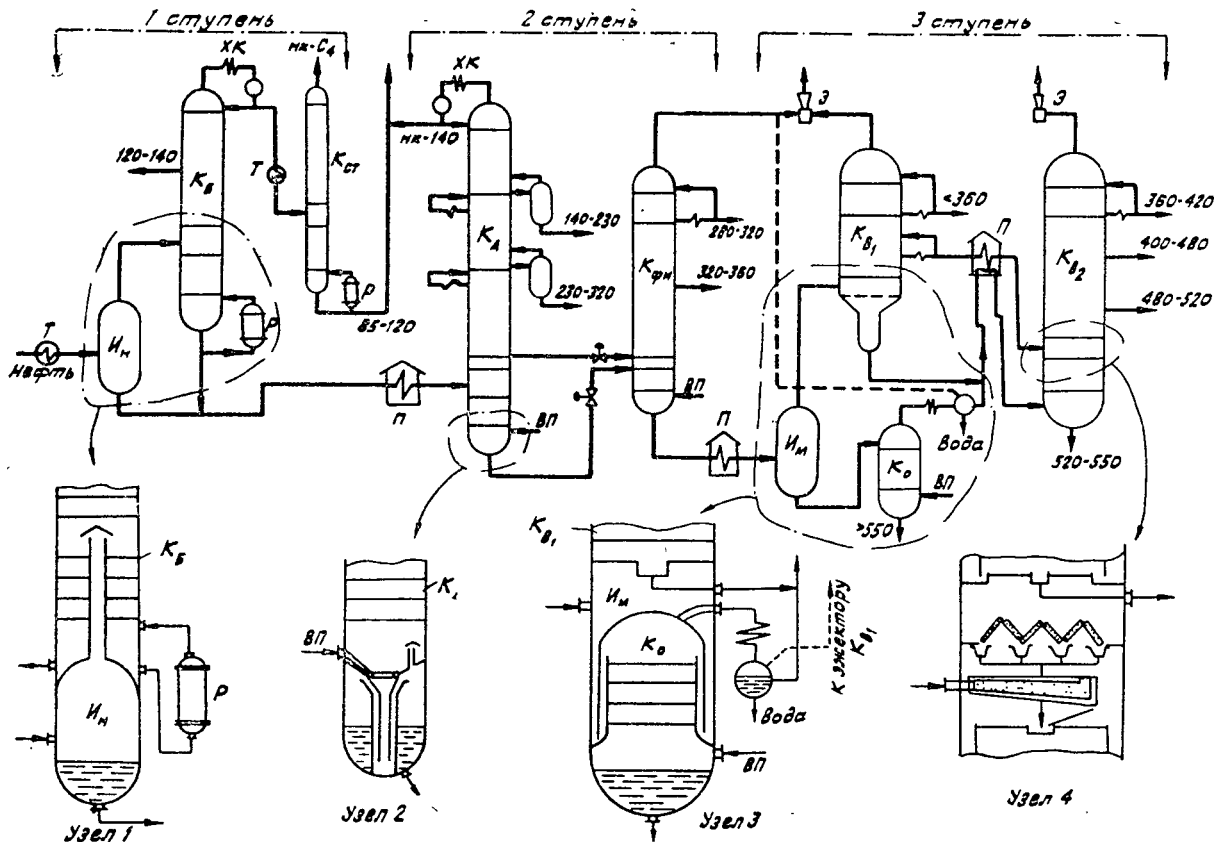
сократить затраты тепла на перегонку 1 т нефти на 10—12% за счет исключения циркуляции «горячей струи» и повышения КПД печи перед атмосферной колонной;

использовать низкопотенциальное (по сравнению с «горячей струей») тепло ($t = 180—220^\circ \text{C}$) для нагрева низа K_B ;

повысить четкость выделения бензиновых фракций за счет ректификации сырья более узкого фракционного состава, которое подают в колонну полностью в паровой фазе, и достижения подачи орошения с кратностью 1,8—2,0 на верхнюю тарелку колонны.

2-я ступень — атмосферная перегонка. Один из серьезных недостатков существующих схем этой ступени — очень низкая четкость ректификации дизельных фракций и мазута и в связи с этим недоотбор светлых на 3—5 абс. %. Из-за повышенного содержания светлых (фракция меньше 350° С) в мазуте, достигающего на форсированных АВТ 15—17% на мазут, в свою очередь серьезно осложняется работа последующей вакуумной ступени (перегружаются печи и колонны, растут потери через верх колонны, не обеспечивается требуемая глубина вакуума и др.).

Решением всех этих вопросов является схема 2-й ступени (см. рисунок), по которой в атмосферной колонне выделяется на 60—70% от потенциала компонент дизтоплива фракции 230—320° С, а почти всю флегму с низа укрепляющей части отводят в вакуумный фракционирующий испаритель $K_{\text{фи}}$. Туда же отводят как теплоноситель мазут с низа K_a . За счет низкого давления в $K_{\text{фи}}$ (40—60 мм рт. ст.) потоки флегмы и мазута ис-



Принципиальная технологическая схема перспективной АВТ и аппаратное оформление отдельных ее узлов: И — испарители, К — колонны, П — печи, Т — теплообменники, ХК — холодильники-конденсаторы, Р — рибойлеры, Э — эжекторы, ВП — водяной пар. Индексы: н — нефть, м — мазут, Б — бензиновая, ст — стабилизирующая, а — атмосферная, фи — фракционирующая колонна, в₁, в₂ — вакуумная первая и вторая, о — отгонная. Узел 1 — комбинированная испарительная отбензинивающая колонна; узел 2 — устройство стабилизации уровня и вывода остатка; узел 3 — комбинированная вакуумная колонна; узел 4 — устройство питательной секции колонны

паряются, и в этой колонне отделяют оставшееся количество фракции 230—320° С, которое компаундируют с компонентом из K_a , и тяжелую фракцию дизтоплива 320—360° С. С низа $K_{фн}$ получают мазут с содержанием светлых не более 1—2%.

Таким образом, включение в схему буферной колонны $K_{фн}$ позволяет на 4—5% повысить отбор светлых и получить их в ассортименте, отвечающем современным требованиям (авиакеросин, сырье для производства жидких парафинов — фракция 230—320° С), а также обеспечить вакуумную ступень установки стабильным по составу сырьем. Все это достигается почти без дополнительных затрат тепла на перегонку, если не учитывать небольшие энергозатраты на создание вакуума в $K_{фн}$. Ввод в схему колонны $K_{фн}$ придает установке АВТ большую технологическую гибкость и позволяет безболезненно переходить с одного вида сырья на другой.

3-я ступень — вакуумная перегонка мазута.

Из трех существующих схем вакуумной перегонки мазута (одноколонной, двухколонной по широкой фракции и двухколонной по остатку) наиболее лучшие результаты по четкости ректификации обеспечивает вторая схема [3—4].

В результате исследования выявлено [5, 6], что одним из путей повышения четкости ректификации является исключение водяного пара из укрепляющей части колонны.

С учетом этого разработана перспективная схема 3-й ступени АВТ: однократное испарение нагретого мазута в I_m и ректификация без водяного пара паровой фазы с получением газойля ниже 360° С и широкой фракции, направляемой далее на фракционировку в основную колонну $K_{вз}$. Жидкую фазу из I_m направляют в отгонную колонну, где при давлении верха $K_{в1}$ и в присутствии водяного пара от нее отгоняют фракцию до 550° С, которую после конденсации и отвода воды вновь нагревают в смеси с остатком $K_{в1}$ и подают в низ отгонной части $K_{в2}$ как теплоноситель и паровое орошение.

Такая схема обеспечивает работу обеих вакуумных колонн без водяного пара и как следствие — повышение в них четкости ректификации, сокращение на 20—30% их сечения и уменьшение в 2—3 раза загрузки вакуумсоздающей системы, т. е. сокращение затрат на создание вакуума.

В вопросе повышения эффективности любой технологии, и тем более ректификации, важное значение имеет инженерное (аппаратурное) оформление процесса. В нашем случае этот вопрос решался в двух направлениях — упрощение схемы и коммуникаций за счет уменьшения числа аппаратов и разработка новых принципов устройства самих аппаратов и основных их узлов.

По первому из этих направлений для 1-й и 3-й ступеней были разработаны комбинированные колонные аппараты (см. на рис. узлы 1 и 3), позволяющие объединить в одном корпусе не-

сколько технологических стадий и за счет этого упростить коммуникации аппаратов на реальной установке.

По второму направлению в качестве примера показано два новых узла колонн — узел ввода сырья (4) и узел отвода остатка (2).

От эффективного разделения паровой и жидкой фаз сырья в значительной мере зависит качество вакуумных дистиллятов (смолы, коксуемость, цвет и др.) и производительность колонны. Предложенный новый узел ввода сырья — двухступенчатый с центробежным разделением фаз на первой ступени и улавливанием капель — на второй [2], причем обе ступени обладают повышенной эффективностью сепарации и распределения потоков паров и жидкости в колонне.

Для стабилизации уровня жидкости внизу колонны, где вводится острый пар, предложен двухкамерный низ колонны. Камеры связаны по жидкости гидрозатвором, который поддерживает стабильным уровень там, где вводится водяной пар, и предотвращает за счет этого нежелательные нарушения в работе тарелок отгонной части. Сток жидкости во внешнюю камеру свободный, и колебания уровня здесь за счет работы регулятора не влияют на работу тарелок отгонной части.

Технико-экономические преимущества установки АВТ мощностью 12 млн. т/год по предлагаемой технологии в сравнении с такой же установкой, но имеющей традиционную существующую схему, выражаются следующими данными (нефть самолтурская):

	Предлагаемая схема	Существующая схема
Отбор светлых, %*	62,2	59,8
Отбор вакуумных дистиллятов *	29,2	22,0
Затраты тепла в печах, млн. ккал	240	270
ч		
Удельный расход топлива, кг/т нефти	20,8	23,0
Удельный объем колонны, м ³ /т нефти	3,78	3,85
Содержание фракций, масс. %:		
выше 360° С в дизтопливе	2,9	8,6
ниже 360° С в мазуте	1,8	6,7
ниже 550° С в гудроне	8,3	32,3
Годовой экономический эффект по приведенным затратам, тыс. руб./год	3480	—

* Потенциальное содержание в нефти светлых — 63% и вакуумных дистиллятов до 550° С — 29,7%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторские свидетельства СССР
№ 394409. — «Бюллетень изобретений», 1973, № 34;
№ 438675. — «Бюллетень изобретений», 1974, № 29;
№ 517620. — «Бюллетень изобретений», 1976, № 22.
2. Авторские свидетельства СССР
№ 175921. — «Бюллетень изобретений», 1965, № 21;
№ 371952. — «Бюллетень изобретений», 1973, № 13;
№ 420315. — «Бюллетень изобретений», 1974, № 11;
№ 421332. — «Бюллетень изобретений», 1974, № 12;
№ 486764. — «Бюллетень изобретений», 1975, № 37.
3. Одинцов О. К. и др. Показатели работы вакуумной части АВТ с двухколонной схемой. — В сб.: Технология переработки нефти и газа. Производство и исследование нефтяных масел и парафинов. Труды ГрозНИИ, вып. XXIV. М., 1968, с. 14.
4. Одинцов О. К. и др. Анализ работы вакуумных ступеней АВТ с различными схемами перегонки мазута. — В сб.: Исследование и ректификация нефтей и нефтепродуктов. Труды ГрозНИИ, вып. XXVI. Грозный, 1973, с. 96.
5. Мановян А. К. и др. Исследование влияния водяного пара на показатели работы ректификационных колонн. — Технология нефти. Катализ и адсорбция на цеолитах. Труды ГрозНИИ, вып. XXIX. Грозный, 1975, с. 251.
6. Мановян А. К., Хачатурова Д. А. Влияние водяного пара на четкость ректификации в укрепляющей и отгонных частях колонны АВТ. — В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. Уфа, 1975, с. 219.

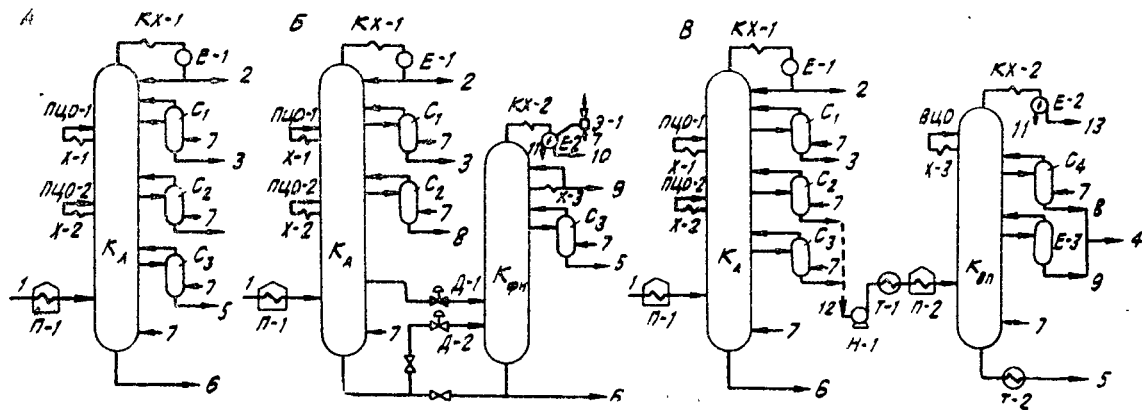
**В. В. ЛОЗИН, А. К. МАНОВЯН, Б. А. СУЧКОВ,
Д. А. ХАЧАТУРОВА, Г. В. ТАРАКАНОВ**

СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЯМОГОННОЙ ФРАКЦИИ 200—320° С

Сырьем современных и перспективных установок по производству жидких парафинов для микробиологической промышленности является фракция дизельного топлива 200—320° С, выделяемая из парафинистых нефтей. Основные требования к ее фракционному составу: начало кипения по ГОСТ 2177—66 в пределах 200—225° С, а конец кипения не выше 320° С. Кроме того, содержание n-парафинов должно быть не менее 18 об. %, а содержание ароматических углеводородов не более 35 масс. %.

Были изучены три возможных способа получения прямогонной фракции 200—320° С (рисунок):

- 1) непосредственно на установках типа АТ или АВТ боковым погоном из атмосферной колонны;
- 2) на этих же установках после их дооборудования вакуумным фракционирующим испарителем;



Схемы получения фракции 200—320°С: А — непосредственно из атмосферной колонны АВТ; Б — дооборудования АВТ вакуумным фракционирующим испарителем; В — вторичной перегонки товарного дизельного топлива.

1 — нефть; 2 — бензин; 3 — керосин; 4 — фракция 200—320°С; 5 — фракция 320—360°С; 6 — мазут; 7 — водяной пар; KA — атмосферная нефтяная колонна; C₁—C₄ — стриппинги; П-1 и П-2 — нагревательные печи; X-1, X-2 — холодильники; КХ-1, КХ-2 — конденсаторы-холодильники; Е-1, Е-2 — рефлюксные емкости; Т-1, Т-2 — теплообменники; КФн — вакуумный фракционирующий испаритель; Э-1 — эжектор; 8—9 — соответственно легкий и тяжелый компоненты фракции 200—320°С; 10 — вакуумный газойль; 11 — конденсат; 12 — товарное дизельное топливо; Н-1 — насос; КВп — колонна вторичной перегонки; 13 — фракция н. к. — 200°С

3) на специальной ректификационной установке вторичной перегонкой товарного дизельного топлива.

Наиболее простым и дешевым способом казалось бы является первый, при котором для получения целевой фракции 200—320°С не требуется фактически никаких дополнительных затрат. Выявляя его возможности, провели опытно-промышленные пробеги на АВТ Киришского НПЗ, АВТ № 3 Сызранского НПЗ и АТ № 5/6 Грозненского НПЗ им. В. И. Ленина. Результаты их показали (табл. 1), что получение фракции 200—320°С непосредственно в атмосферных колоннах АВТ возможно только за счет значительного уменьшения ее отбора от потенциала (до 50—65%), а также снижения суммарного отбора светлых нефтепродуктов на 5—7%.

Таблица 1

Результаты опытных пробегов по получению фракции 200—320°С

Показатели	Установки и НПЗ		
	АВТ (Кириши)	АВТ № 3 (Сызрань)	АТ № 5/6 (Грозный)
Производительность, м ³ /ч	1150	205	180
Ассортимент светлых *	Б, КФ, ДТ	Б, КФ, ДТ	Б, УС, ДТ
Исходная нефть	Нефте- смесь	Покров- ская	Ставро- польская
Потенциальное содержание фракции 200—320°С в нефти, масс. %	21,1	21,4	27,5
Суммарное время пробега, сут.	6	5	2,5
Пределы кипения фракции 200—320°С (средняя проба по ГОСТ 2177—66)	206—307	207—319	200—315
Отбор фракции от потенциала, %	50	65	55
Суммарный выход светлых до 350°С, %:			
при обычном ассортименте	92	95	88
при получении фракции 200—320°С	87	89	84

* Б — бензин, КФ — керосиновая фракция, ДТ — дизтопливо, УС — уайт-спирит.

Опытный пробег в Киришах показал также, что при работе АВТ в форсированном режиме при производительности на 25—30% выше проектной качественную целевую фракцию 200—320°С получить не удалось даже за счет снижения ее отбора, причем уменьшались ресурсы сырья для установок каталитического риформинга из-за ухудшения четкости ректификации в верхней секции атмосферной колонны и повышения до

230° С конца кипения бензина. Одновременно в тяжелый компонент дизельного топлива, отбираемый из нижнего стриппинга, дополнительно вовлекались фракции выше 360° С.

Таким образом, получение фракции 200—320° С непосредственно из атмосферной колонны АВТ приводит к значительному уменьшению ее выработки из-за понижения отбора, а на отдельных мощных установках вообще невозможно.

С целью увеличения отбора фракции 200—320° С на установках АТ и АВТ до 85—90% от ее потенциального содержания в нефти и максимального извлечения при этом из мазута фракций до 360° С предложена схема дооборудования АТ или АВТ [1], основанная на вторичной перегонке тяжелой флегмы непосредственно из атмосферной колонны и части мазута в вакуумном фракционирующем испарителе (2-й способ, см. рисунок, Б). Особенности этой схемы: 1) отсутствие дополнительных затрат топлива (так как вторичная перегонка осуществляется только за счет физического тепла потоков атмосферной колонны); 2) использование в качестве теплоносителя и дополнительного источника целевых светлых фракций во фракционирующем испарителе $K_{\text{фи}}$ части мазута из колонны K_A ; 3) проведение перегонки под вакуумом, что позволяет повысить на 3—4% отбор светлых; 4) увеличение в 2,5—3 раза флегмового числа в $K_{\text{фи}}$ по сравнению с нижней секцией K_A и повышение за счет этого четкости разделения фракций; 5) получение фракции 200—320° С двумя компонентами (легким и тяжелым) не оказывает влияния на качество бензина и керосиновой фракции и позволяет фракцию 320—360° С получать кондиционной, как компонент дизельного топлива.

Третий способ получения фракции 200—320° С — это вторичная перегонка товарного дизельного топлива (фракция 180—360° С) с получением, кроме целевой фракции, головки (фракция до 200° С) и утяжеленного остатка (фракция выше 320° С). Такая перегонка может быть осуществлена на специальной ректификационной установке, состоящей из одной или двух колонн. Выбор технологической схемы этой установки (см. рисунок, В) сделан, исходя из следующих критериев: отбор и фракционный состав целевой фракции 200—320° С, минимальное число ступеней разделения, температура сырья на входе в колонну.

Было просчитано с помощью ЭВМ «Минск-22» [2] несколько вариантов схем вторичной перегонки товарного дизельного топлива, из которых оптимальной оказалась схема В (см. рисунок).

Ректификация дизтоплива по этой схеме проводится при температуре нагрева дизтоплива в печи не выше 300° С, что гарантирует минимум продуктов разложения фракции, а также максимальный ее отбор от потенциала. Применение схемы верхнего циркуляционного орошения позволяет иметь высокий

коэффициент регенерации тепла (0,8), так как температура вывода орошения равна 215—220°С против 100—120°С в атмосферных нефтяных колоннах.

Особенностями этой схемы являются также сравнительная простота, технологическая гибкость и полная независимость от работы других установок. Вывод целевой фракции с двух уровней колонны позволяет увеличить четкость ее выделения и одновременно уменьшает диаметр колонны на 0,4 м.

Таблица 2

Технико-экономическая характеристика получения фракции 200—320°С

Показатели	Способы получения	
	дооборудование АВТ, колонна К _{фи}	вторичная перегонка, колонна КВП
Мощность по фракции 200—320°С, тыс. т/год	1029	1020
Отбор фракции 200—320°С от нефти, масс. %	18	19,6
Отбор фракции 200—320°С от потенциала, %	90	85
Капвложения на строительство, тыс. руб.	446	963
Удельные капвложения, руб./т	0,44	0,94
Себестоимость 1 т фракции 200—320°С, руб.	12,96	15,05
Приведенные затраты, руб./т	13,05	15,24
Экономический эффект, тыс. руб.	2190	—
Характеристика колонн:		
диаметр, м	6,4	4,0
число тарелок, шт.	15	30
высота колонны, м	19	29
тепловая мощность печи, млн. ккал/ч	—	12
температура сырья колонны, °С	332	300
давление в колонне, ата	0,15	1,3
расход водяного пара, т/ч:		
в низ колонны	—	2,5
на эжектор	2,0	—

В табл. 2 приведены для сопоставления технико-экономические показатели разработанных схем получения фракции 200—320°С. Они показывают, что обе предложенные схемы позволяют осуществлять отбор фракции 200—320°С от потенциала на уровне 85—90% против 50—65% на действующих АВТ.

Однако схема дооборудования АВТ вакуумным фракционирующим испарителем в сравнении с установкой вторичной ректификации дизтоплива имеет несомненные энергетические и экономические преимущества. Поэтому в большинстве случаев следует для получения фракции 200—320° С производить дооборудование установок АВТ, тем более, что при этом одновременно решается вторая, очень важная проблема — это увеличение суммарного отбора светлых нефтепродуктов и квалифицированная подготовка мазута для его вакуумной перегонки.

Установки вторичной перегонки дизтоплива могут найти применение только на тех заводах, где отсутствует возможность дооборудования одной АВТ для обеспечения полной загрузки парафинового производства, а также при невозможности остановки АВТ на дооборудование по каким-либо причинам.

ЛИТЕРАТУРА

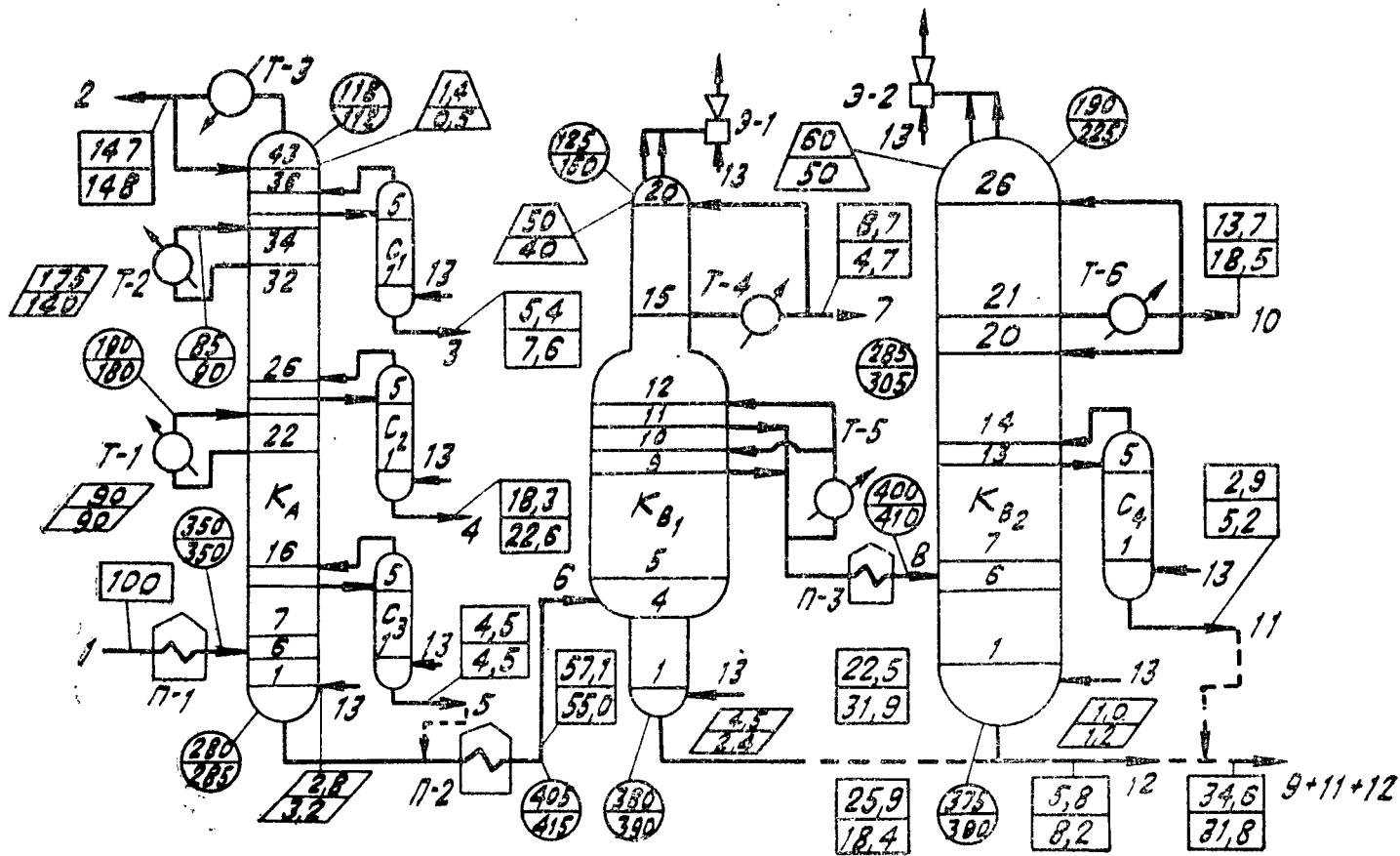
1. Мановян А. К. и др. Разработка новых технологических схем глубокой первичной фракционировки нефти. — В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. Уфа, 1975.

2. Сучков Б. А. Расчет ректификационных колонн на ЭВМ. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.

Сул. Н. ХАДЖИЕВ, В. В. ЛОЗИН, А. К. МАНОВЯН,
В. Л. АПРИНЦЕВ, Д. А. ХАЧАТУРОВА,
Г. В. ТАРАКАНОВ, О. Г. АТЕПИНА, А. А. АНДРЮШИНА

О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ РАБОТЫ УСТАНОВКИ АВТ ГРОЗНЕНСКОГО НПЗ им. А. ШЕРИПОВА

Ввод в эксплуатацию новых мощностей по производству парафинов и масел на предприятиях производственного объединения «Грознефтеоргсинтез» потребовал совершенствования работы установок АВТ для обеспечения этих производств качественным сырьем в требуемых количествах. В первую очередь это касается установки АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова, так как при переработке ставропольских нефтей — ценнейшего сырья для производства высококачественных парафинов и масел — отбор парафинового дистиллята на этой установке составляет в среднем 50—55% от потенциального его содержания в нефти, в то время как на установках Грозненского НПЗ им. В. И. Ленина, перерабатывающих ту же нефть, отбор пара-



Технологическая схема АВТ с указанием режима и баланса установки:

1 — отбензиленная нефть; 2 — бензин; 3 — уайт-спирит; 4 — дизельное топливо; 5 — атмосферный соляр; 6 — мазут; 7 — вакуумный газойль; 8 — широкая фракция; 9 — гудрон; 10 — парафиновый дистиллят; 11 — автоловый дистиллят; 12 — цилиндрический дистиллят; 13 — водяной пар; K_A — атмосферная колонна; K_{B1} , K_{B2} — первая и вторая вакуумные колонны; П-1, 2, 3 — трубчатые печи; Т-1, 2, 3, 4, 5 — теплообменные аппараты; Э-1, 2 — эжекторы.

○ — температура, °С; □ — расход нефтепродуктов, % от нефти, принятой за 100%; △ — тепловые потоки, тыс. ккал/ч; ▭ — давление: для атмосферной колонны, атм, а для вакуумных, мм. рт. ст. Везде над чертой приведены параметры работы АВТ до опытного пробега, а под чертой — во время пробега

финового дистиллята равен 75—80% от потенциала. Потенциальное содержание парафинового дистиллята в ставропольской нефти в среднем составляет 28—30%.

С целью выявления причин неудовлетворительной работы установки АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова производственное объединение «Грознефтеоргсинтез» совместно с ГрозНИИ в течение 1976—1977 годов систематически изучали поэтапно ее работу.

На первом этапе для получения истинной картины распределения целевых фракций в сырье и продуктах установки были отобраны представительные пробы каждого продукта, которые отбирали каждые 2 часа в течение 5 суток. Двухчасовая проба каждого продукта сливалась в одну общую емкость.

Данные таблицы показывают, что фракции парафинового дистиллята 280—460° С содержатся в атмосферном соляре 90%, автоловом дистилляте 50%, вакуумном газойле 95% и цилиндрическом дистилляте 20%. В мазуте содержится фракций до 350° С почти 20%. Все это свидетельствует о низкой четкости ректификации, как на нижних укрепляющих тарелках атмосферной колонны K_a (рисунок), так и на тарелках вакуумных колонн $K_{г1}$ и $K_{в2}$. Полученные данные показывают также неудовлетворительную работу питательных секций этих колонн, в которых из-за отсутствия специальных устройств ввода сырья наблюдается значительный занос тяжелых фракций на нижние укрепляющие тарелки.

На втором этапе обследовали работу атмосферного блока АВТ. Данные по технологическому режиму и балансу колонны K_a приведены непосредственно на технологической схеме АВТ, показанной на рисунке. Фракционный состав мазута и атмосферного соляра практически соответствовал данным таблицы. Качество остальных продуктов полностью соответствовало техническим требованиям и нормам. Это обследование позволило выявить основные недостатки в работе атмосферной части: 1) повышенное давление в отбензинивающей и атмосферной колоннах (соответственно 2,5—3 и 1,5—1,6 ати против оптимальных 1—1,5 и 0,5—0,6 ати); 2) низкая температура нагрева отбензиненной нефти в печи П-1 (350° С вместо требуемой 360° С); 3) нерациональное распределение тепла ПЦО по высоте колонны; 4) отсутствие надежной системы автоматического регулирования потоков и уровня в колонне.

Выявленные недостатки приводят к уменьшению суммарного отбора светлых фракций, в первую очередь уайт-спирита и дизельного топлива, которые частично остаются в мазуте (до 20% светлых) и перегружают вакуумную колонну по парам.

На третьем этапе обследовали работу вакуумного блока. Качество вакуумных дистиллятов практически соответствовало данным таблицы. Результаты обследования подтвердили значительные потери парафинового дистиллята в смежные продукты

Фракционный состав усредненных проб сырья и продуктов установки АВТ

Продукты	Относительная плотность	Фракционный состав по ГОСТ 10120—71° С													к. к.	ВЫХОД
		н. к.	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95			
Отбензиновая нефть	0,8495	139	—	195	237	274	309	347	360	—	—	—	—	>360	62	
Атмосферный соляр	0,8357	—	264	285	314	342	356	366	378	386	400	421	444	448	98	
Мазут	0,8879	262	303	330	354	380	404	426	458	492	524	—	—	>524	82	
Вакуумный газойль	0,8360	275 241*	289 245*	296 251*	304 260*	314 273*	320 281*	331 288*	340 294*	351 300*	361 310*	381 320*	398 332*	424 >360*	98 95	
Гудрон	0,9886	357	438	453	478	500	524	552	—	—	—	—	—	>552	51	
Широкая фракция	0,8704	324	362	368	380	396	404	414	426	436	449	468	492	527	98	
Парафиновый дистиллят	0,8566	313 290*	354 320*	365 336*	377 360*	385 373*	394 382*	402 390*	412 394*	420 401*	428 410*	437 422*	446 431*	450 442*	98 98	
Автоловый дистиллят	0,8939	390	425	436	446	451	459	467	472	475	487	502	525	533	98	
Цилиндровый дистиллят	0,9171	397	428	466	488	494	502	512	534	558	—	—	—	>558	72	

* Во время опытного пробега.

и еще раз показали на недостаточную четкость ректификации в вакуумных колоннах. При обследовании были выявлены следующие недостатки в работе блока: 1) неполное вовлечение мазута в переработку, всего около 80% от мазута выходящего с низа K_a ; 2) увеличенный выход вакуумного газойля приводит к 10—15%-ным потерям парафинового дистиллята; 3) чрезмерная подача водяного пара в колонны (соответственно 4,5 и 10,0 т/ч), что снижает четкость ректификации в укрепляющих частях вакуумных колонн; 4) недостаточная на 35—40% поверхность конденсаторов-холодильников на вакуумсоздающих системах колонн; 5) низкие температуры на выходе из печей П-2 и П-3 (соответственно 405 и 400°С против допустимых 415 и 410°С); 6) отсутствие автоматического регулирования температуры верха вакуумных колонн (см. рисунок).

На следующем этапе были проведены с помощью ЭВМ «Минск-22» поверочные расчеты колонн K_a , K_b , и $K_{вз}$ с целью подбора оптимального технологического режима их работы. Критерием оптимальности для атмосферной колонны был максимальный отбор из нефти светлых нефтепродуктов, а для вакуумного блока — отбор парафинового дистиллята не менее 80% от потенциального его содержания в нефти. В результате этих расчетов были подобраны параметры работы всех колонн (см. рисунок), которые позволяют увеличить суммарный отбор светлых нефтепродуктов на 6,6%, в том числе бензина на 0,1%, уайт-спирита на 2,2% и дизельного топлива на 4,3%. Отбор парафинового дистиллята при этом возрастает на 4,8% на нефть, или почти в 1,5 раза. Качество его стало лучше по фракционному составу (см. табл. 1). Увеличение отбора целевых продуктов не снижает, а, наоборот, повышает четкость их выделения. В вакуумных колоннах это достигается прежде всего за счет резкого уменьшения подачи водяного пара в них (в $K_{в1}$ до 2,4 т/ч, а в $K_{вз}$ до 1,2 т/ч против 4,5 и 10 т/ч соответственно), а в атмосферной колонне — за счет повышения температуры нагрева нефти, изменения теплоотода по высоте и снижения до 0,5 ати давления в колонне.

На заключительном этапе найденные решения были проверены во время опытно-промышленного полуторамесячного пробега АВТ на измененном режиме работы, давление на атмосферном блоке было резко снижено путем сброса части газа на свечу, сокращен вывод вакуумного газойля при незначительном снижении остаточного давления на верху K_b . Одновременно атмосферный соляр «проваливался» в мазут, и как результат, конденсаторы вакуумной системы не справлялись в полной мере с конденсацией отсасываемых паров, что приводило к скоплению нефтепродукта в прудах-отстойниках, откуда он направлялся на переработку. Материальный баланс и технологический режим АВТ до пробега и во время пробега приведены на рисунке.

В результате опытно-промышленного пробега АВТ было установлено, что при подобранных параметрах работы обеспечивается отбор парафинового дистиллята на уровне 80% от потенциала при одновременном увеличении отбора светлых нефтепродуктов. Качество парафинового дистиллята улучшилось по цвету (1,5 против 2,5).

Чтобы стабилизировать работу АВТ в таком режиме необходимо на установке осуществить следующие мероприятия: 1) дооборудовать АВТ конденсаторами-холодильниками на атмосферном блоке поверхностью 400 м², а в вакуумной блоке — 800 м²; 2) постоянно весь мазут вовлекать в вакуумную переработку; 3) внедрить систему сбора и утилизации неконденсирующихся газов из атмосферных колонн; 4) оборудовать колонны $K_{в1}$ и $K_{в2}$ устройствами ввода сырья и каплеотбойниками под нижними укрепляющими тарелками, а в колонне $K_{в3}$ установить сетчатый каплеотбойник под 20-й тарелкой; 5) модернизировать системы автоматического регулирования уровня и температур верхов вакуумных колонн; 6) систематически осуществлять чистку теплообменной аппаратуры и ревизию тарелок всех колонн.

После осуществления этих мероприятий установку АВТ можно постоянно перевести на работу в подобранном режиме, что обеспечит выработку качественного сырья для производства парафинов и масел в г. Грозном в требуемом количестве. В настоящее время производственное объединение «Грознефтеоргсинтез» осуществляет работы по дооборудованию и переводу работы АВТ на режим, опробованный во время опытно-промышленного пробега. Пока ведутся работы по проектированию дооборудования АВТ, установка переведена на работу в рекомендованном режиме и обеспечивает выработку парафинового дистиллята в количестве 75—80% от его потенциального содержания в нефти.

А. К. МАНОВЯН, В. В. ЛОЗИН, Б. А. СУЧКОВ

РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ СХЕМ ОРОШЕНИЯ НЕФТЯНОЙ КОЛОННЫ

Для фракционировки нефти применяют сложные ректификационные колонны с боковыми отборами продуктов. При этом важное значение имеет рациональная схема отвода тепла по высоте колонны (с целью создания частично или полностью автономного внутреннего орошения отдельных секций колонны).

В промышленности применяются схемы нефтяных колонн с одним, двумя, тремя и четырьмя орошениями по высоте аппарата. Однако до настоящего времени задача выбора схемы орошения при проектировании нефтяных колонн решалась чисто эмпирически, как десятки лет назад [1]. Единой точки зрения и методики расчета в этом вопросе нет [2—4].

Ниже предлагается методика расчета схемы и режима орошения нефтяных колонн с учетом энергетического и технологического аспектов процесса ректификации.

По известному составу разделяемой нефти и заданному выходу целевых продуктов рассчитывают с помощью ЭВМ [5] четыре различных варианта колонны (принимают общую схему), отличающиеся числом точек орошений: схема 1 — верхнее орошение ($Q_{I,} = 0, Q_{III} = 0, Q_{IV} = 0$), схема 2 — два орошения, верхнее и во второй секции ($Q_{III} = 0, Q_{IV} = 0$), схема 3 — три орошения, во второй и третьей секциях ($Q_{IV} = 0$), схема 4 — четыре орошения по высоте колонны (рисунок).

Результаты этих расчетов сравнивают по двум основным критериям: величине показателя четкости ректификации α и профилю распределения нагрузок по высоте колонны или по объему колонны.

Показатель четкости ректификации вычисляют по уравнению

$$\alpha = \frac{\lg \beta_j^+ - \lg \beta_{j+1}^-}{t_{j+1} - t_j}, \quad (1)$$

где β_j, β_{j+1} — коэффициенты разделения соответственно компонентов (j) и ($j+1$) у номинальной температурной границы деления смеси в данной секции, первый из которых больше переходит в ректификат (+), а второй — в остаток (—);

t, t_{j+1} — температуры кипения тех же компонентов, °С.

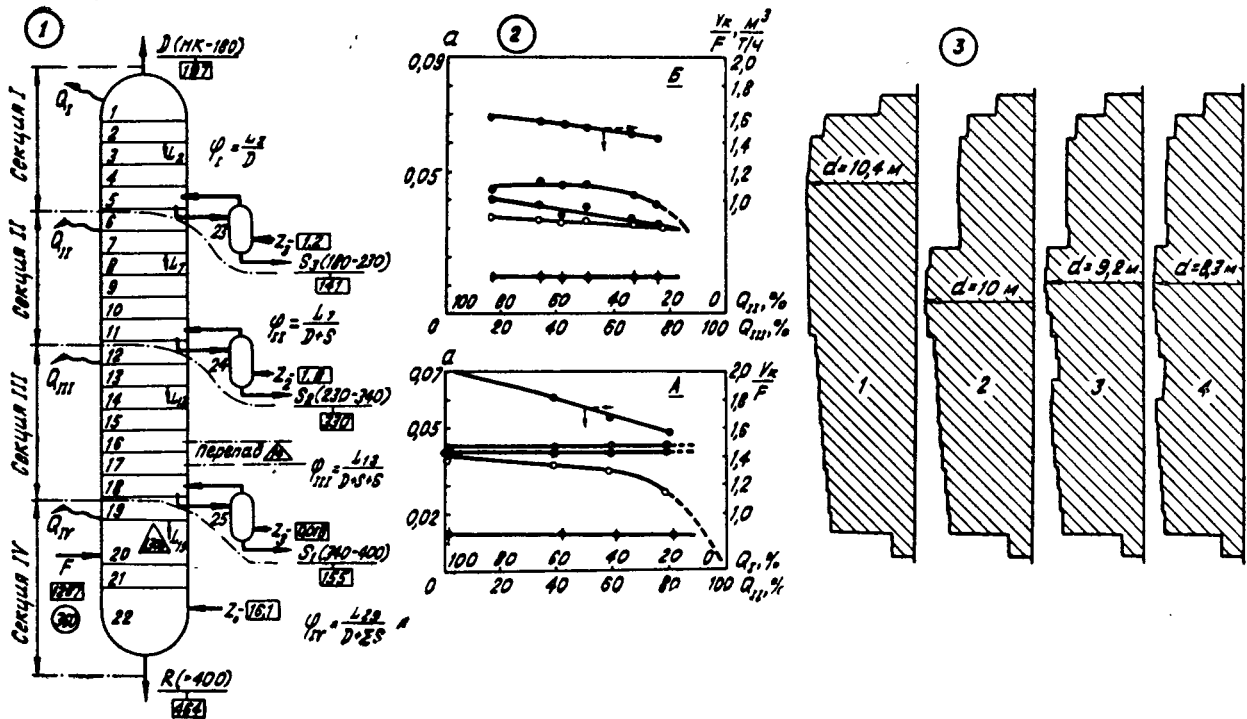
Для секций I, II, III, IV коэффициенты разделения определяют в общем виде по следующим уравнениям:

$$\beta_j^I = \frac{D \cdot y_{Dj}}{S_3 \cdot x_{s_3j}}; \quad (2)$$

$$\beta_j^{II} = \frac{D \cdot y_{Dj} + S_3 \cdot x_{s_3j}}{S_2 \cdot x_{s_2j}}; \quad (3)$$

$$\beta_j^{III} = \frac{D \cdot y_{Dj} + S_3 \cdot x_{s_3j} + S_2 \cdot x_{s_2j}}{S_1 \cdot x_{s_1j}}; \quad (4)$$

$$\beta_j^{IV} = \frac{D \cdot y_{Dj} + S_3 \cdot x_{s_3j} + S_2 \cdot x_{s_2j} + S_1 \cdot x_{s_1j}}{R \cdot x_{Rj}}; \quad (5)$$



Оптимизация схемы орошения нефтяной колонны: 1 — схема сложной колонны; F — сырье, D, S, R — продукты ректификации; Z — водяной пар; Q — тепловые потоки орошений; L — потоки флегмы; φ — флегмовые числа; \square — расход, т/ч; \circ — температура, $^{\circ}\text{C}$; Δ — давление, мм рт. ст. 2 — зависимость показателя четкости ректификации α (\circ , Δ , \times , ∇ соответственно для секций I—IV) и приведенного объема колонны от соотношения количества тепла, отводимого орошениями по высоте колонны; А — схема 2; Б — схема 3; 3 — теоретические профили колонны для четырех схем орошения

где u и x — концентрации компонентов нефти в соответствующих по индексу потоках, мольн. % (D , S и R см. на рисунке).

Профиль распределения паровой нагрузки по высоте колонн определяют путем построения масштабной диаграммы изменения расчетного диаметра колонны на каждой теоретической тарелке. При этом определяют максимальный диаметр аппарата, равномерность распределения нагрузки по секциям колонны и минимальный объем колонны, приходящийся на единицу часовой (или суточной) ее производительности по сырью.

Многочисленные расчеты различных нефтяных колонн показали, что схемы 1 и 4 могут быть исключены из оптимизационных расчетов при одновременном учете их энергетических и технологических показателей. Первая из них наименее выгодна в энергетическом отношении (не позволяет регенерировать тепло орошения) и требует для своей реализации ректификационную колонну наибольших размеров, хотя позволяет получить наибольшую четкость ректификации в верхней секции. Схема 4 наименее выгодна с технологической точки зрения, так как дает наименьшую четкость ректификации одновременно во всех секциях колонны и снижает суммарный отбор дистиллятов, но с термодинамической точки она предпочтительнее других.

Указанные выводы наглядно подтверждаются и расчетом нефтяной колонны установки АТ-12 мощностью по нефти 12 млн. т/год (таблица), работающей на самотлорской нефти (рисунок). Для схем 2 и 3 расчеты проводят при измененном соотношении количеств тепла, и результаты наносят на график (см. рисунок). С точки зрения четкости ректификации схема 2 предпочтительнее до соотношения $Q_I / Q_{II} = 40 : 60\%$, т. к. дальнейшее снижение Q_I заметно ухудшает четкость в секции I. При этом приведенный объем колонны (приходящийся на 1 т часовой ее производительности) составляет около $1,7 \text{ м}^3 \cdot \text{ч/т}$. Однако эта схема при отводе 60% тепла только за счет орошения в секции II не позволяет заметно уменьшить диаметр колонны (ниже 10 м). Кроме того, температура наверху секции II не превышает 180°C , и отвод большого количества (60%) такого низкопотенциального тепла невыгоден с энергетической точки зрения из-за низкого коэффициента его регенерации.

Поэтому при переходе к расчетам по схеме 3 закрепляют $Q = 40\%$ и проводят серию расчетов с измененным соотношением $Q_{II} : Q_{III}$, имея в виду, что $Q_{II} + Q_{III} = 60\%$ от всего тепла, отводимого орошениями.

Результаты расчета также представляют графически. Для приведенного примера установки АТ-12 (как и во многих других случаях) наиболее предпочтительной областью соотношения $Q_{II} : Q_{III}$ является область между 70:30 и 50:50%. Здесь наименьшее падение четкости ректификации во всех секциях колонны,

Результаты математического моделирования
различных схем орошения сложной ректификационной колонны

Схемы	Секции	Тепло, отводи- мое орошением наверху секции, млн. ккал ч	Кратность на- орошения на- верху секции, φ	Максимальный расчетный диаметр, м	Чёткость ректификации				Объем*** секции, м³
					показатель чёткости (α)	содержание фрак- ции* в остатке** секции, масс. %			
						Л	Н	Т	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	I	102	6,2	10,4	0,040	— 14,5	92,8 75,1	7,2 10,4	850
	II	—	3,3	10,3	0,042	6,7	85,1	8,2	600
	III	—	0,78	9,1	0,043	22,0	50,5	27,5	545
	IV	—	0,08	8,0	0,013	14,7	85,3	—	600
2	I	63	3,6	8,5	0,037	— 13,5	89,9 75,5	10,1 11,0	567
	II	39	3,2	10,1	0,043	8,7	86,4	4,9	577
	III	—	0,84	9,2	0,044	15,6	49,7	34,7	556
	IV	—	0,08	8,3	0,012	11,3	88,7	—	645
3	I	63	3,6	8,5	0,039	— 13,3	89,8 74,8	10,2 11,9	566
	II	31	2,9	9,7	0,042	5,3	86,0	8,7	532
	III	8	0,82	9,0	0,044	15,7	49,6	34,7	534
	IV	—	0,08	8,3	0,012	11,3	88,7	—	645

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	I	42	2,4	7,3	0,033	—	88,2	11,8	418
						12,8	68,5	18,7	
	II	24	1,9	8,3	0,035	6,5	81,2	12,3	388
4	III	24	0,5	8,2	0,033	18,3	46,8	34,9	442
	IV	12	0,65	7,6	0,013	9,7	90,3	—	542

* Л и Т — примеси легче и тяжелее номинальных пределов кипения целевой фракции, Н — в номинальных пределах кипения, указанных на рисунке.

** Для секции I в числителе приведены данные для Д, в знаменателе — для остатка S₃; для секций II—IV — составы для S₁, S₂, R.

*** Высота секций постоянна; I — 10 м; II — 7,2 м; III — 8,4 м; IV — 12 м.

приведенный объем колонны составляет 1,5 против 2,0 по схеме 1 и 1,7 для схемы 2.

В указанной области относительно равномерным становится и диаметр колонны по секциям (с уменьшением его максимального размера до 8,7).

Условия для регенерации тепла по схеме 3 в указанной оптимальной области также благоприятнее, так как поток Q_{III} более высокопотенциален ($260-280^{\circ}\text{C}$) и может быть регенерирован с высоким коэффициентом регенерации, что, в конечном итоге, для рассматриваемой установки выражается экономией в 150 тыс. руб./год.

Таким образом, для рассмотренного случая оптимальной является схема с отводом тепла в трех точках по высоте колонны (Q_I, Q_{II}, Q_{III}) с отводом в них тепла в соотношении 40:35:25%.

Количество конденсационных тарелок для отвода тепла Q_{II} и Q_{III} определяют по методике, описанной в работах [6, 7].

Эта методика численного решения задачи выбора оптимальной схемы и режима орошения сложных нефтяных колонн с использованием графических зависимостей показателя четкости ректификации и приведенного объема колонны от соотношения количеств тепла орошений по секциям аппарата позволяет при проектировании АВТ выбрать наиболее лучший с технико-экономических позиций вариант схемы и режима орошения сложной ректификационной колонны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скобло А. И. Основные элементы технологического расчета нефтеперегонных установок. Баку, АзГОНТИ, 1939.
2. Маркарян Г. Г. Орошение в сложной колонне. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1962, № 8.
3. Мановян А. К. О промежуточном орошении сложных ректификационных колонн. — «Химия и технология топлив и масел», 1969, № 1.
4. Nagy S., Folyó Z. „Magyar kemikusok Lapja”, 1970, № 6.
5. Сучков Б. А. Расчет ректификационных колонн на ЭВМ. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
6. Мановян А. К. Показатели работы промышленной колонны с клапанными прямоточными тарелками. — В сб.: Технология переработки нефти и газа. Нефтехимия. Труды ГрозНИИ, вып. XXV. М., «Химия», 1972.
7. Мановян А. К. Оптимизация схемы орошения атмосферной колонны перспективной АВТ. — В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. Уфа, 1975, с. 339.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ АВТ № 4 ФЕРГАНСКОГО НПЗ

С целью увеличения производительности АВТ № 4 по нефти, повышения четкости выделения целевых прямогонных продуктов и улучшения технологической гибкости установки разработана схема ее реконструкции. Параметры технологического режима АВТ № 4 получены расчетом на ЭВМ (рис. 1).

Сырьем установки является смесь ферганской и котуртелинской нефтей в соотношении 1:1, кривая ИТК которой представлена на рис. 2.

Продуктами ректификации по схеме реконструкции являются (см. рис. 2) прямогонные фракции н. к. — 85, 85—145, 145—218, 218—290, 290—340, 340—360, 350—400, 400—490, 490—550° С и утяжеленный гудрон (фракция выше 550° С). Фракции 218—290, 290—340 и 340—360° С используют как компоненты дизельных топлив.

По схеме реконструкции переработку нефти осуществляют следующим образом. Нефть, нагретая до 205—215° С, поступает в испаритель К-О, где происходит разделение на паровую и жидкую фазы. Для дополнительного испарения бензиновых фракций в низ испарителя К-О подают водяной пар в количестве 1 т/ч. Паровую фазу с верха испарителя направляют на ректификацию в бензиновую колонну К-1, где из нее выделяют две целевые фракции: н. к. — 85 и 85—145° С. Подвод тепла в низ К-1 осуществляют с помощью ребойлера 11, так как в этом случае требуется в 3—4 раза меньше тепла, чем в обычных отбензинивающих колоннах (0,5 млн. ккал/ч против 1,65 млн. ккал/ч для обычной отбензинивающей колонны).

Жидкую фазу нефти из К-О в смеси с балансовым остатком колонны К-1 нагревают в трубчатой печи П-1 до температуры 355—360° С и направляют на ректификацию в атмосферную колонну К-2, где получают целевые фракции светлых нефтепродуктов 85—145, 145—218, 218—290, 290—340° С и выводят тяжелую флегму с нижней укрепляющей тарелки — фракцию с температурой кипения выше 340° С.

Для увеличения суммарного отбора светлых нефтепродуктов, утяжеления мазута и, как следствие этого, для разгрузки вакуумной колонны тяжелую флегму и мазут колонны К-2 направляют во фракционирующий испаритель К-3, работающий при остаточном давлении 40 мм рт. ст. наверху колонны. Дополнительный нагрев сырья К-3 не производят. Испарение тяжелой флегмы и частично мазута происходит только за счет пе-

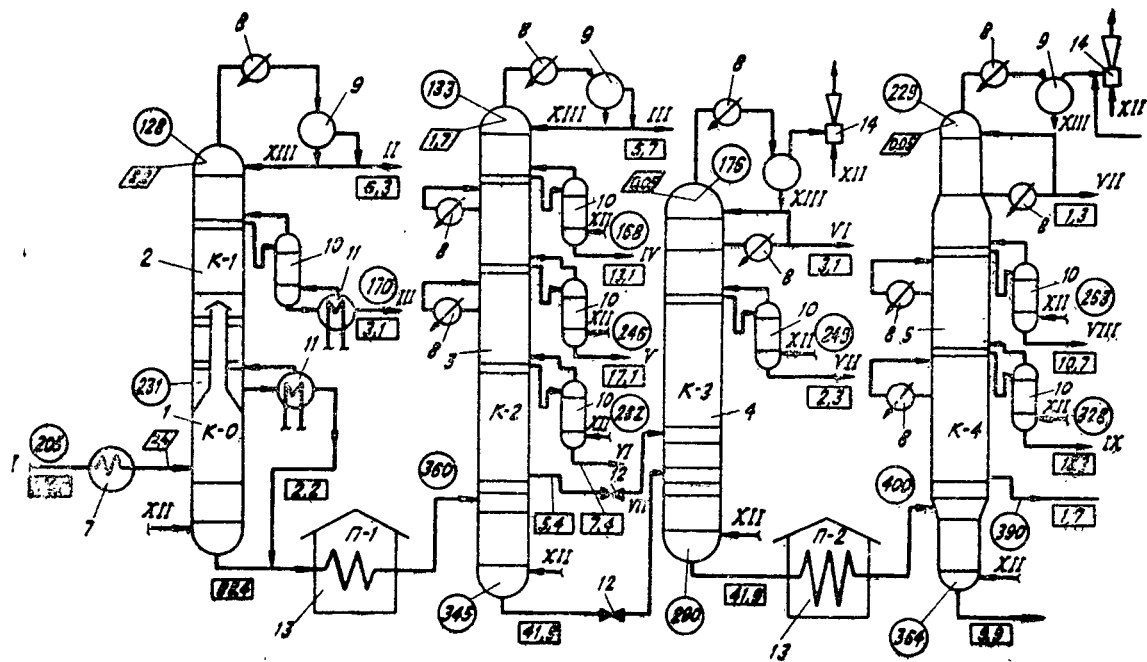


Рис. 1. Схема реконструкции установки АВТ № 4: 1 — испаритель; 2, 3, 5, 6 — ректификационные колонны; 4 — фракционирующий испаритель; 7 — теплообменники; 8 — конденсаторы-холодильники; 9 — рефлюксные емкости; 10 — стриппинги; 11 — рибойлеры; 12 — дроссельные клапаны; 13 — трубчатые печи; 14 — пароструйные эжекторы. Поток: I — нефть; II — X — фракции н. к. — 85; 85—145; 145—218; 218—290; 290—340; 340—360; 350—400; 400—490; 490—550° С; XI — гудрон; XII — водяной пар; XIII — вода; ○ — температура, °С; □ — количество, %; ▢ — давление, ата

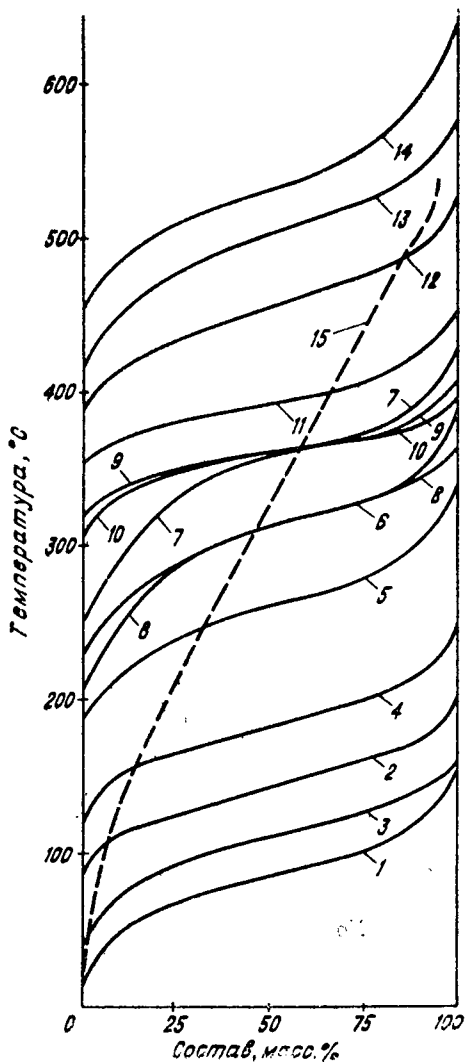


Рис. 2. Расчетный фракционный состав по ИТК нефти и нефтепродуктов, полученных на установке АВТ № 4:

1—13 — фракции н. к. — 85; 85—145; н. к. — 145; 145—218 218—290; 290—340; 340—360; 290—340 340—360; 340—360 350—400; 400—490; 490—550°C; 14 — гудрон; 15 — нефтесмесь

репада давлений на дроссельных клапанах 12. Ректификацией в К-3 получают дополнительно фракции 290—340 и 340—360° С.

Утяжеленный мазут с низа К-3 прокачивают через трубчатую печь П-2 и с температурой 400—410° С подают в вакуумную колонну К-4, где выделяют целевые фракции 340—360, 350—400 и 400—490°С, а также затемненный продукт с низа укрепляющей части и гудрон.

Суммарный отбор светлых фракций по схеме реконструкции составляет 59,4% от нефти, или 97,5% от потенциала. Отбор вакуумных дистиллятов равен 30,7% (без учета вакуумного газойля), причем выход вакуумного отгона 490—550° С составляет 1,7% от нефти, утяжеленного гудрона — 9,9%. Мощность печей П-1 и П-2 — 21 и 9 млн. ккал/ч.

Для осуществления реконструкции по предложенной схеме существующую установку АВТ № 4 (табл. 1) необходимо дооборудовать новой колонной К-3 диаметром 4 м с 20 клапанными тарелками, двумя рибойлерами для поддержания температуры низа колонны К-1

и стриппинга этой колонны соответственно поверхностью 150 и 80 м²; стриппингом колонны К-1 диаметром 0,8 м с 5 тарелками и конденсатором-холодильником колонны К-1 поверхностью 600 м². Под испаритель К-О и бензиновую колонну К-1 предложено переоборудовать имеющуюся на установке бездействующую колонну-стабилизатор диаметром 1,4 м с 40 клапанными тарелками. Скорость паров в колонне при этом будет 1,5 м/с (на уровне допустимой).

Таблица 1

Техническая характеристика колонн АВТ № 4

Показатели	Колонны				
	К-О	К-1	К-2	К-3	К-4
Диаметр, м	1,4	1,4	3,2	3,6	4,0
Число тарелок, шт.:					
укрепляющих	—	18	42	20	29
отгонных	—	8	5	4	4
в стриппингах	—	6	6; 6; 4	4	5; 4
Тарелки вывода:					
1-го бокового дистиллята	—	13	35	10	21
2-го бокового дистиллята	—	—	25	—	14
3-го бокового дистиллята	—	—	15	—	9
1 ПЦО	—	—	31	—	11
2 ПЦО	—	—	12	—	6

Таблица 2

Показатели работы АВТ № 4 до и после реконструкции

Показатели	До реконструкции	После реконструкции
Производительность, %	100	140
Отбор, % от нефти:		
светлых дистиллятов	54,7	59,4
в том числе дизтоплива	24,5	29,9
вакуумных дистиллятов	28,6	30,7
Затраты тепла в печах, млн. ккал/ч	26,5	30
Содержание фракций, %:		
выше 360° С в дизтопливе	12,0	2,9
ниже 360° С в мазуте	8,6	1,9
ниже 550° С в гудроне	32,3	10,4
Годовой экономический эффект, тыс. руб.	—	980

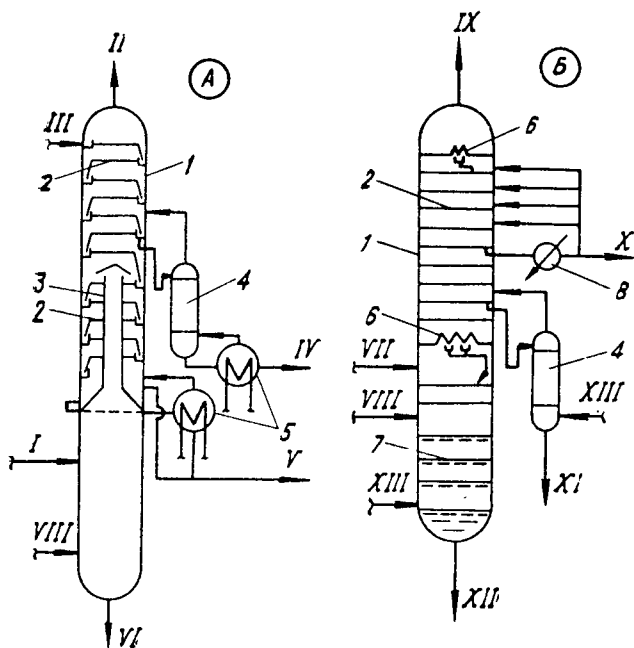


Рис. 3. Комбинированная бензиновая колонна с испарителем К-1 (А) и фракционирующий испаритель К-3 (Б):

1 — корпус; 2 — ректификационные тарелки; 3 — внутренний паровой патрубок; 4 — стриппинги; 5 — рибойлеры; 6 — каплеотбойник; 7 — решетчатые тарелки; 8 — холодильник. Остальные обозначения см. на рис. 1.

Потоки: I — нефть; II — фракция н. к. — 85°С; III — острое орошение; IV — фракция 85—145°С; V — фракция выше 145°С; VI — отбензиненная нефть; VII — флегма с нижних укрепляющих тарелок атмосферной колонны; VIII — мазут с низа атмосферной колонны; IX — отсос газов к вакуумсоздающей системе; X — фракция 290—340°С; XI — фракция 340—360°С; XII — утяжеленный мазут; XIII — водяной пар

В колоннах К-О и К-3 (рис. 3) предлагается установить специальные узлы ввода сырья, состоящие из центробежного сепаратора-улиты [1] и углового сетчатого каплеотбойника [2].

Данные табл. 2 наглядно показывают значительные преимущества схемы реконструкции практически по всем основным показателям. Отбор светлых дистиллятов выше на 4,7%, вакуумных — на 3,5%. Четкость ректификации по содержанию примесных фракций на границе дизельное топливо — мазут лучше на 7—9%, а на границе тяжелый вакуумный отгон—гудрон — на 21%. Шире ассортимент прямыхгонных фракций и лучше технологическая гибкость установок. Годовой экономический эффект от реконструкции составляет около 1 млн. рублей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР № 486764. — «Бюллетень изобретений», 1975, № 37.
2. Авторское свидетельство СССР, № 420315. — «Бюллетень изобретений», 1974, № 11.

А. К. МАНОВЯН, В. В. ЛОЗИН, В. А. МОРОЗОВ,
Д. А. ХАЧАТУРОВА, Б. С. НАЗАРЕНКО

УВЕЛИЧЕНИЕ ОТБОРА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА КОМБИНИРОВАННОЙ УСТАНОВКЕ КРАСНОВОДСКОГО НПЗ

Комбинированная установка Красноводского НПЗ перерабатывает смесь туркменских нефтей, потенциальное содержание светлых нефтепродуктов в которой находится на уровне 47—48 масс. %. Однако фактически отбор светлых не превышал 39—41 масс. %. Секция первичной перегонки этой установки работает по одноклонной схеме двукратного испарения с промежуточным эвапоратором (рис. 1). На установке в основном получают бензин, осветительный керосин, дизтопливо марки ДЛ и мазут. Однако в отдельные периоды не выводится керосин, и отбор светлых в этом случае несколько выше обычного.

С целью изыскания путей увеличения отбора светлых нефтепродуктов без существенной реконструкции установки было проведено ее обследование, во время которого фиксировался технологический режим, материальный баланс и качество сырья и получаемых продуктов (табл. 1, 2).

Во время обследования керосин осветительный не выводился, поэтому отбор светлых нефтепродуктов составил 46,5 масс. %. Выход бензина составил 14,4% от нефти, а дизтоплива, которое выводилось двумя потоками (через верхний и средний стриппинги), — 32,1%. В результате обследования удалось установить ряд причин, снижающих показатели работы установки:

нерациональная и сложная система обвязки колонны, в том числе система циркуляционных орошений и выводов боковых погонных колонны К-1;

неудовлетворительное состояние отгонных тарелок К-1; низкая температура нефти на входе в эвапоратор К-3 (160—165° С вместо необходимой 190—200° С);

малоэффективная работа теплообменной аппаратуры;

недостаточная тепловая мощность печей П-1 и П-2, резуль-

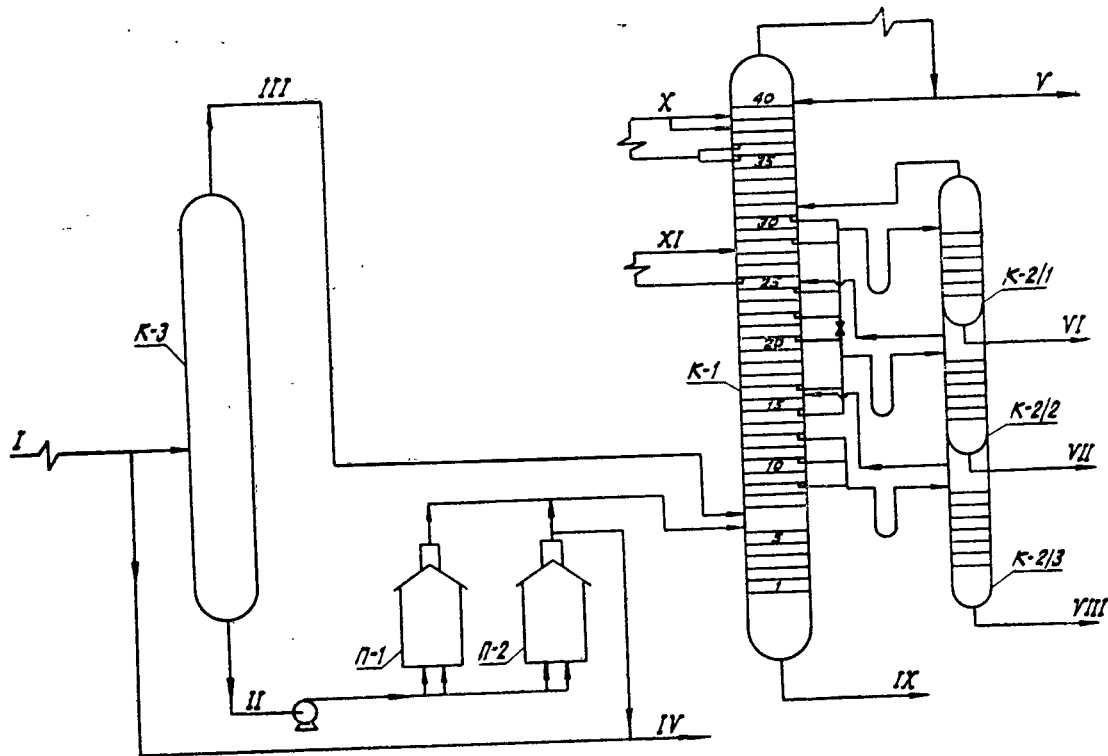


Рис. 1. Принципиальная схема блока первичной перегонки нефти на комбинированной установке:
 К-1 — основная ректификационная колонна; К-2/1, К-2/2, К-2/3 — стриппинги; К-3 — эвапоратор; П-1, П-2 — печи; I — нефть;
 II — отбензиненная нефть; III — паровая фаза эвапоратора; IV — сырье термического крекинга; V — бензин; VI — керо-
 син осветительный; VII — дизельное топливо; VIII — соляр; IX — мазут, X, XI — циркуляционные орошения

Таблица 1

**Технологический режим колонн блока
первичной перегонки в период обследования**

Показатели	По проекту	По данным обследования
Температура, °С:		
нефти на входе в эвапоратор К-3	200	162
на выходе из печей П-1, П-2	350—360	345—350
верха колонны К-1	140—160	150
низа колонны К-1	335—340	315
острого орошения	50	54
выхода НЦО из К-1	250	233
входа НЦО в К-1	150	185
выхода флегмы в К-2/1	200	204
» » в К-2/2	230—340	287
водяного пара в К-1	350	350
Давление, ати:		
верха К-1	—	1,4
в зоне питания К-1	1,5—2,0	1,6
Расход, т/ч:		
НЦО колонны К-1	—	95
острого орошения К-1	—	45,7
водяного пара в низ К-1	—	1,0

Таблица 2

**Показатели качества проб, отобранных при обследовании установки,
и материальный баланс блока первичной перегонки**

Показатели	Продукты				
	нефть	бензин	керосин	дизтопливо	мазут
Плотность при 20° С, г/см ³	0,8600	0,7389	0,8131	0,8300	0,9102
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66, °С					
н. к.	84	53	176	187	246*
10 об. % отгоняется при температуре	151	82	191	217	330
50 об. % отгоняется при температуре	344	116	220	263	464
90 об. % отгоняется при температуре	—	157	264	346	—
к. к.	—	178	287	360	—
Температура вспышки, °С	—	—	50	58	—
Кинематическая вязкость ν_{20} , сСт	—	—	2,17	4,43	—
Цвет, марка			2,9		
Количество потоков, т/ч	207	29,8		66,4	110,8
Отбор, масс. %	100,0	14,4		32,1	53,5

* По ГОСТ 10120—71.

татом чего является низкая температура нефти на входе в колонну К-1 (335—345° С против необходимой 350—360° С);

ректификационные тарелки, на которых производится отбор боковых погонов и вывод циркуляционных орошений, не имеют специальных заборных карманов;

неудовлетворительное состояние основных аппаратов и оборудования (наличие свищей на шлемовых трубах, коррозия труб, конденсаторов -холодильников, разрушена часть изоляции, малая надежность КИП).

Из-за этих недостатков значительная часть светлых нефтепродуктов остается в мазуте (до 350° С — 15—19%). В случае, когда часть печей (П-1 и П-2) используется на нагрев сырья секции термического крекинга, входящего в состав установки, получается утяжеленное дизтопливо (до 360° С выкипает 87—92%). Отмечались также случаи, когда из-за отказа регулятора уровня эвапоратора К-3 «холодная» нефть (с температурой 160° С) попадала в питательную секцию колонны К-1, что также увеличивало содержание светлых в мазуте.

С целью оптимизации режима работы колонн установки был проведен расчетный анализ на ЭВМ «Минск-22». В качестве критерия оптимальности принимали максимальный выход светлых нефтепродуктов необходимого качества. Базовым считали вариант работы, когда продуктами установки являлись бензин, керосин и дизтопливо ДЛ. Было показано, что при существующих режимах эвапоратор К-3 практически не выполняет своих функций, так как нефть в нем почти не испаряется. В результате перегружаются нагревательные печи. Если поднять температуру входящей в К-3 нефти до 190—200° С при одновременной подаче в низ эвапоратора до 1,5% перегретого пара, то доля отгона составит 9 масс. %.

С целью поиска оптимальной схемы работы сложной колонны К-1 просчитано более 20 вариантов. При этом варьировали уровнем ввода сырья, местом отбора боковых погонов по высоте колонны, количеством боковых погонных циркуляционных орошений, распределением теплоотвода по высоте колонны, количеством тарелок в секциях колонны.

В полученной расчетной схеме увеличено число тарелок в бензиновой секции колонны К-1 за счет уменьшения числа тарелок под верхнее циркуляционное орошение, дизтопливо выводится двумя потоками (через средний и нижний стриппинги), увеличено (на 4) число тарелок соляровой секции колонны К-1, осуществлен отбор каждого из боковых погонных только с двух тарелок (вместо 4—5), то есть упорядочена система отбора продуктов, сохранен теплоотвод по высоте колонны (рис. 2).

Расчетный фракционный состав продуктов (ГОСТ 2177—66), полученных по оптимальной схеме, приведен также на рис. 2. Отбор светлых нефтепродуктов составляет 46,5% вместо 39—41% при фактической работе установки по варианту получения бензина, керосина и дизельного топлива.

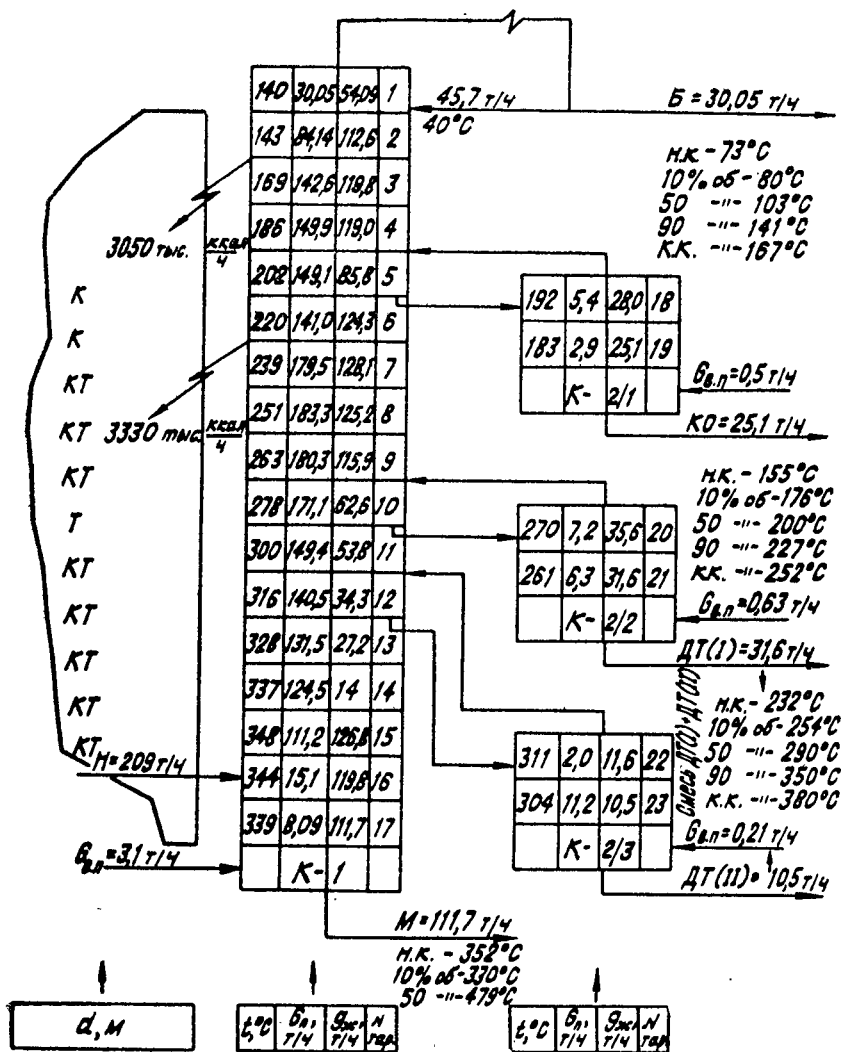


Рис. 2. Расчетные схемы и показатели колонны К-1: Н — нефть; Б — бензин; КО — керосин осветительный; ДТ(I), ДТ(II) — легкий и тяжелый компоненты дизельного топлива; М — мазут; Гв.п — водяной пар; Гп, Гж — количество паров и жидкости на тарелке; t — температура на тарелке; d — диаметр колонны; К — тарелка оборудована каплеотбойником; Т — тарелка модернизированная.

Помимо оптимизации схемы установки было решено увеличить эффективность наиболее нагруженных и ответственных желобчатых тарелок, модернизировав их пароперекрывающими перегородками, струйнонаправленными пластинами Т и каплеотбойниками К (см. рис. 2), разработанными Уфимским нефтяным институтом и прошедшими промышленную проверку на многих установках.

Для увеличения отбора светлых нефтепродуктов и качества разделения немаловажное значение имеет эффективная работа узла сепарации фаз в зоне питания колонны. В связи с этим было рекомендовано установить в К-1 новый узел сепарации, куда входит центробежный сепаратор и сетчатый каплеотбойник с наклонными пакетами [1, 2].

Таким образом, для улучшения общих показателей работы установки и увеличения отбора светлых от нефти предложено осуществить следующие мероприятия:

1) использовать соляровый стриппинг под отбор тяжелого компонента дизельного топлива;

2) в питательной секции колонны К-1 установить узел ввода сырья [1, 2];

3) упорядочить систему верхнего циркуляционного орошения (ВЦО), для чего вывод орошения осуществлять в основном с 37-й тарелки и только частично (около 10% от общего количества) с 36-й, перекрыв все другие выводы. Обеспечить температуру ВЦО на входе в К-1 не выше 80—85°С;

4) модернизировать желобчатые тарелки укрепляющей части колонны описанными выше устройствами;

5) произвести ремонт тарелок отгонной части колонны, оборудовав их пароперекрывающими пластинами;

6) оборудовать эвапоратор К-3 маточником для подачи водяного пара;

7) очистить теплообменники нагрева нефти на входе в К-3;

8) осуществлять отвод боковых погонов, как правило, с одной-двух тарелок с тем расчетом, чтобы для ректификации каждого продукта имелось по 7—8 тарелок.

Проведенное на установке внедрение части рекомендаций (п. 1, 3, 7, 8) позволило получить годовой экономический эффект около 0,5 млн. руб. при увеличении отбора светлых нефтепродуктов до 46—47%. Внедрение остальных рекомендаций будет осуществлено в ближайшее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР № 486764. — «Бюллетень изобретений», 1975, № 37.

2. Авторское свидетельство СССР № 420315. — «Бюллетень изобретений», 1974, № 11.

АНАЛИЗ РАБОТЫ СЕКЦИИ АТ КОМБИНИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ЛК-6У И ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ЕЕ РАБОТЫ

В 1975 году на одном из НПЗ пущена в эксплуатацию новая комбинированная установка ЛК-6У, включающая в себя процессы электрообессоливания и атмосферной перегонки нефти (АТ), каталитического риформинга бензина, гидроочистки бензина, керосина и дизельного топлива, а также газофракционирования.

Установка работает с превышением проектной производительности по нефти примерно на 12%, и ведутся работы по повышению производительности установки.

С целью выявления возможности получения фракции 200—320° С — сырья установок «Парекс» — было проведено обследование непосредственно на секции АТ, во время которого она работала на «мазутном» варианте с максимальным выходом мазута (котельного топлива).

По фактически принятому варианту работы секции АТ из верхнего стриппинга отбирают фракцию 140—180° С, являющуюся компонентом сырья для процесса риформинга, а из среднего и нижнего стриппингов — соответственно фракции 180—230 и 230—350° С — компоненты дизельного топлива после процесса гидроочистки.

Фракцию 200—320° С получали из нижнего стриппинга, так как конец кипения сырья для процесса риформинга строго регламентирован, а получение вышеуказанной фракции из среднего стриппинга приводит к повышению конца кипения фракции 140—180° С. При такой схеме работы фракцию 320—350° С «проваливали» в мазут из-за отсутствия стриппинга для вывода этой фракции, что снижало суммарный отбор светлых нефтепродуктов.

Для получения фракции 200—320° С производили изменения в технологическом режиме секции АТ, которые в основном сводились к следующему:

понижению температуры сырья колонны К-102 с 340 до 334° С;

увеличению количества тепла, отводимого циркуляционными орошениями по высоте колонны К-102, примерно в 2 раза.

Из данных табл. 1 следует, что начало кипения полученной фракции 200—320° С лежит в требуемом для сырья установки «Парекс» интервале (от 200 до 225° С), однако ее конец кипения значительно выше заданного предела (351 против 320° С).

Фракционный состав продуктов колонны К-102 при получении в ней фракции 200—320° С (по ГОСТ 2177—66)

Продукты	Температура выпаривания, °С					выход
	н. к.	10%	50%	90%	к. к.	
Бензин	44	82	118	150	171	98
Фракция 140—180° С	99	131	145	162	179	98
Фракция 180—230° С	162	178	197	224	250	
Фракция 200—320° С	202	220	273	332	351	98
Мазут (фракция выше 350° С)	До 350° С выкипает 21%.					

Таким образом, при получении фракции 200—320° С на секции АТ установки ЛК-6У не обеспечиваются качественные показатели этой фракции по концу кипения, и отбор ее от сырья составляет 50—70% от потенциального содержания в сырье при общем снижении суммы светлых нефтепродуктов на 5—7%. Поэтому фракцию 200—320° С целесообразнее получать на блоке вторичной перегонки товарного гидроочищенного дизельного топлива 180—360° С.

За период эксплуатации и обследования установки были выявлены некоторые недостатки в работе секции АТ:

1) наличие определенного количества воды в продуктах ректификации основной колонны К-102 (в бензине — 0,02 ÷ 0,03, в авиакеросине — 0,013 ÷ 0,02, в дизельном топливе — 0,01 ÷ 0,015 масс. %), что приводит к отравлению катализаторов и ухудшению показателей процесса гидроочистки этих продуктов;

2) нерациональный профиль трансферной линии, ведущий к повышенному гидравлическому сопротивлению и снижению суммарного отбора светлых нефтепродуктов.

Для увеличения срока работы катализаторов гидроочистки на установке отделяют воду от продуктов ректификации секции АТ (сырья процесса гидроочистки) в промежуточных резервуарах, что связано с охлаждением до 40—50° С и повторным нагревом до 380—410° С боковых погоннов основной ректификационной колонны К-102, имеющих начальную температуру от 120 до 240° С. Это приводит к увеличению энергозатрат, снижению технико-экономических показателей работы установки в целом и, главное, к ликвидации одного из основных преимуществ комбинирования нескольких процессов. Существенным источником значительного содержания воды в боковых погонах является частичная конденсация водяного пара, подаваемого в стриппинги колонны К-102 в суммарном количестве 4350 кг/ч (рис. 1, а). Кроме обводнения дистиллятов, водяной пар является также

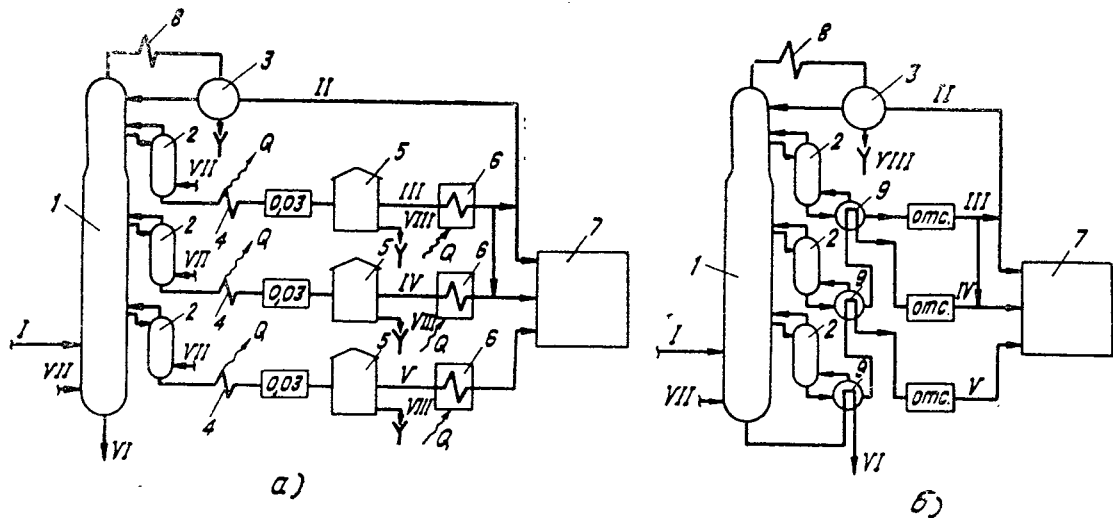


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема потоков секции АТ при подаче тепла в низ стриппингов при помощи водяного пара (а) и ребойлеров (б) (в прямоугольниках дано содержание воды в боковых погонах колонны К-102 в массовых процентах):
 1 — ректификационная колонна К-102; 2 — стриппинги; 3 — рефлюксная емкость; 4 — холодильники; 5 — промежуточные резервуары; 6 — нагревательные печи; 7 — блок гидроочистки; 8 — конденсатор-холодильник.
 I — сырье; II — фракция 105—140° С; III — фракция 140—180° С; IV — фракция 180—230° С; V — фракция 230—350° С; VI — мазут; VII — водяной пар; VIII — вода

инертным компонентом в процессе ректификации, приводящим к ухудшению четкости ректификации и качества получаемых продуктов в укрепляющей секции основной колонны К-102 [1] и увеличению диаметра колонны. При указанном выше количестве (0,6 масс. % на сырье) только водяной пар из стриппингов в верхнем сечении колонны составляет 13 об. % от общего количества паров, что эквивалентно (при его исключении) увеличению производительности колонны при том же диаметре в 1,1 раза. Таким образом, исключение водяного пара из стриппингов позволило бы не только устранить обводнение дистиллятов, но и создало бы резерв производительности колонны. С этой целью вместо водяного пара была предложена технологическая схема с подводом тепла в низ стриппингов при помощи рибойлеров, обогреваемых потоками нефтепродуктов той же секции АТ (рис. 1, б).

Выполнены ориентировочные расчеты теплопередающей поверхности вновь устанавливаемых рибойлеров (табл. 2).

Тип устанавливаемых рибойлеров — вертикальный или горизонтальный. Место под монтаж для них на установке имеется. Изменение в этом случае схемы регенерации тепла секции не требует дополнительной печи для нагрева нефти, так как существующая тепловая мощность печи позволяет нагреть нефть до проектной температуры при регенерации части тепла дистиллятов на подогрев низа стриппингов.

Существующая трансферная линия секции АТ состоит из двух трубопроводов диаметром 530×12 мм, средняя геометрическая длина ее 95 м. На всем протяжении она имеет несколько крутых поворотов на 90° и значительную длину вертикальных участков как восходящих, так и нисходящих.

Такая конфигурация трансферной линии создает повышенное гидравлическое сопротивление и большой перепад температуры (до $8,5^\circ\text{C}$) в ней, что приводит к снижению суммарного отбора светлых нефтепродуктов и ведет к повышению энергозатрат. Разработан новый, более рациональный профиль трансферной линии (рис. 2), геометрическая длина которой в 2,2 раза меньше существующей, что позволяет сократить потери тепла на 10—15%, температурный перепад на трубе до 3°C , уменьшить расход печного топлива на 4% при проектном отборе светлых нефтепродуктов.

Таким образом, результаты обследования секции АТ первой отечественной комбинированной установки ЛК-6У показали, что получение фракции $200\text{—}320^\circ\text{C}$ (как сырья установок «Парекс») нецелесообразно непосредственно на этой секции, так как не обеспечивается требуемый конец фракции и заметно падает отбор, как самой фракции от потенциала (до 50—70%), так и суммы светлых (на 5—7%).

Предложена технологическая схема с подводом тепла в низ стриппингов колонны К-102 при помощи рибойлеров, обогреваем-

Таблица 2

Расчет поверхности теплопередачи рибойлеров стриппингов колонны К-102

Показатели	Производительность 750 т/ч			Производительность 1000 т/ч			Производительность 1125 т/ч		
	стриппинги			стриппинги			стриппинги		
	верхний	средний	нижний	верхний	средний	нижний	верхний	средний	нижний
Количество отпаренных в рибойлере фракций, кг/ч	9300	12600	23700	15500	21000	39500	17438	23625	44438
Количество целевого нефтепродукта на выходе из рибойлера, кг/ч	46500	62920	118440	62000	84000	158000	69750	94500	177750
Температура низа стриппингов, °С	140	180	260	140	180	260	140	180	260
Температура паров и целевого нефтепродукта на выходе из рибойлера, °С	145	185	265	145	185	265	145	185	265
Температура греющего нефтепродукта на выходе из рибойлера, °С	160	240	326	158	249	330	158	249	330
Полезная тепловая нагрузка рибойлера, тыс. ккал/ч	900	1100	2000	1380	1722	3121	1552	1938	3511
Принятый коэффициент теплопередачи, ккал/ч.м ² .°С	120	150	150	120	150	150	120	150	150
Расчетная поверхность теплообмена рибойлера, м ²	260	106	190	420	155	287	470	174	323

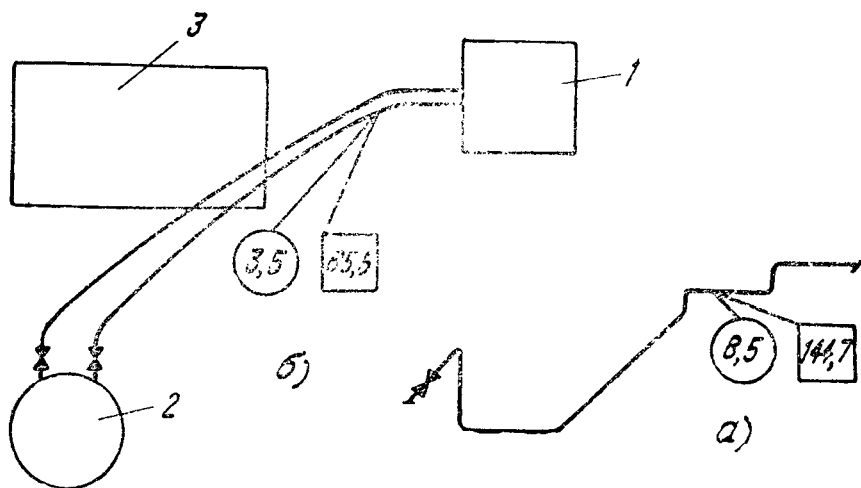


Рис. 2. Существующий (а) и предлагаемый (б) профили трансферной линии (в кружках дан расчетный перепад температуры, °С; в квадратах — приведенная длина, м):
 1 — нагревательная печь П-101; 2 — ректификационная колонна К-102;
 3 — блок теплообменников секции АТ

мых потоками нефтепродуктов секции АТ, вместо водяного пара, который является причиной обводнения дистиллятов и ухудшения показателей процесса их гидроочистки (сокращается срок службы катализатора без регенерации до 4—6 месяцев вместо положенных по норме 12 месяцев).

Исключение водяного пара из стриппингов позволяет снизить содержание воды в дистиллятах до визуального отсутствия капельной влаги, повысить четкость их ректификации, увеличить производительность атмосферной колонны примерно на 10% и экономить примерно 22 млн. ккал/ч, используя все энерготехнологические преимущества комбинирования процессов.

Для снижения энергозатрат и увеличения суммарного отбора легких нефтепродуктов разработан рациональный профиль трансферной линии, приведенная длина которого в 2,2 раза меньше существующего, а температурный перепад на 5°С ниже, что позволяет уменьшить расход печного топлива на 4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мановян А. К., Хачатурова Д. А. Влияние водяного пара на четкость ректификации в укрепляющей и отгонной частях колонны АВТ. — В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. Уфа, 1975.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ АТ

Основными тенденциями в развитии современных и перспективных установок первичной перегонки нефти (УППН) являются:

- увеличение единичной мощности до 8—12 млн. т/год;
- углубление переработки нефти с максимальным извлечением светлых фракций при одновременном улучшении четкости их разделения с остатком;
- расширение ассортимента прямогонных фракций в связи с быстрым развитием производства жидких парафинов и дизельных топлив облегченного фракционного состава;
- комбинирование процесса первичной перегонки со вторичными процессами и комбинирование отдельных его стадий в одном аппарате.

Действующие в настоящее время УППН работают в атмосферной части в основном по трем схемам (рисунок): I — однократного испарения с эвапоратором, II — двукратного испарения с отбензинивающей колонной, III — однократного испарения только в атмосферной колонне.

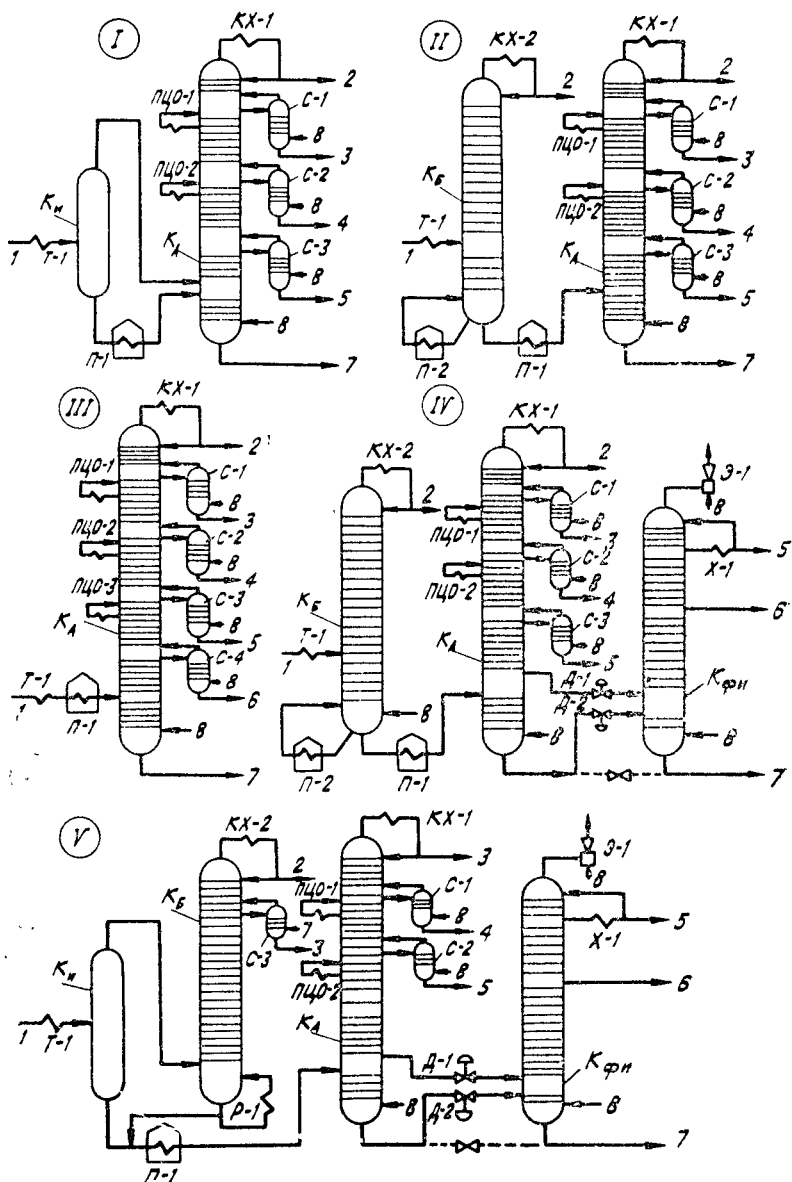
Известны также новые схемы (см. рисунок): IV — двукратного испарения с отбензинивающей колонной и вакуумным фракционирующим испарителем, V — однократного испарения с предварительным эвапоратором, бензиновой колонной и вакуумным фракционирующим испарителем.

Для сравнения показателей этих схем были выполнены с помощью ЭВМ «Минск-22» их расчеты применительно к установке АТ-12, работающей на самотлорской нефти (табл. 1).

Таблица 1

Результаты расчета схем АТ

Показатели	Схема АТ				
	I	II	III	IV	V
Удельный объем колонн, м ³ /т·ч	2,25	2,74	2,20	3,05	2,31
Удельный расход топлива, кг/т	15,9	15,9	15,6	16,2	15,7
Общий расход водяного пара, т/ч	33,4	33,8	35,6	33,0	32,1
Тепло на нагрев нефти, млн. ккал/ч	192	192	190	196	186
Содержание фракций, %:					
выше 360°С в дизтопливе	8,0	7,4	8,6	4,9	2,9
ниже 360°С в мазуте	6,6	5,8	6,7	2,5	1,8



Технологические схемы установок АТ:

I — схема с эвaporатором; II — схема с отбензинивающей колонной; III — одноконная схема; IV — схема с отбензинивающей колонной и вакуумным фракционирующим испарителем; V — схема с эвaporатором, бензиновой колонной и вакуумным фракционирующим испарителем; 1 — нефть; 2—6 — фракции, соответственно, н. к. — 70°С, 70—180, 140—230, 180—350 и 320—360°С; 7 — мазут; 8 — водяной пар; Кн — эвaporатор (испаритель); Кб — бензиновая колонна; Ка — атмосферная нефтяная колонна; Кфн — вакуумный фракционирующий испаритель; П — 1, 2 — трубчатые нагревательные печи; Т-1 — теплообменник, КХ — 1, 2 — конденсаторы-холодильники; X-1 — холодильник, С-1, 2, 3, 4 — стриппинги; Д — 1, 2 — дроссельные клапаны; Э-1 — паровой эжектор

В них были приняты одинаковыми для всех схем расход нефти, число и отборы целевых фракций. В результате расчета получен близкий фракционный состав всех продуктов путем изменения:

числа тарелок в колоннах, их отдельных секциях и в стриппингах;

расходов водяного пара;

температуры входа сырья;

кратности орошения;

перераспределения отвода тепла по высоте колонны.

Однако полного совпадения фракционного состава продуктов по пяти рассчитанным схемам получить не удалось, особенно во фракционных составах дизельного топлива и мазута, т. е. в области температур, где остаток перегонки отделяется от суммы светлых. Содержание примесей, соответственно, выше 360°C в дизтопливе и ниже 360°C в мазуте приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание примесей по ИТК в продуктах ректификации

Продукты, пределы кипения, $^{\circ}\text{C}$	Примеси	Содержание, масс. %			
		схема V	Схема III*		
			1	2	3
Фракция н. к. —70	$>70^{\circ}\text{C}$	0,58	2,12	2,10	2,37
Фракция 70—180	$<70^{\circ}\text{C}$	1,73	7,63	7,48	8,14
	$>180^{\circ}\text{C}$	0,30	0,86	1,36	1,91
Фракция 140—230	$<140^{\circ}\text{C}$	4,58	4,92	4,91	5,93
	$>230^{\circ}\text{C}$	0,17	1,67	1,64	2,32
Легкий компонент дизтоплива	$<180^{\circ}\text{C}$	1,87	2,19	2,04	3,14
	$>350^{\circ}\text{C}$	5,96	7,57	6,52	6,00
Тяжелый компонент дизтоплива	$<250^{\circ}\text{C}$	1,40	3,20	3,22	3,94
	$>380^{\circ}\text{C}^{**}$	1,91	43,0	25,9	23,5
Мазут	$<380^{\circ}\text{C}$	6,44	13,8	11,6	11,3

* 1, 2 и 3 соответственно колонны с 22, 26 и 26 теоретическими тарелками, тремя ПЦО по высоте аппарата, причем 1-я и 2-я с подачей водяного пара в низ колонны и стриппинги, а 3-я — с ребойлерным подводом тепла в стриппинги, в 1-й температура нефти равна 360°C , а во 2-й и 3-й — 370°C .

** При температуре 380°C по ИТК обеспечивается конец кипения по ГОСТ 2177—66 360°C .

Анализ полученных результатов показывает, что удельный объем колонны минимален в одноколонной схеме III, но для этой схемы получена наихудшая четкость разделения на границе дизельное топливо—мазут и наибольший расход водяного пара.

Близкими к схеме III по удельному объему колонн являются

схемы I и V. Следует сразу заметить, что в схеме V удельный объем трех колонн и одного испарителя всего на 5% больше удельного объема одной колонны в схеме III. И при этом для схемы V получена наилучшая четкость разделения, минимальный расход водяного пара и затрачивается меньше всего тепла на нагрев нефти. В схеме I четкость ректификации практически одинаковая со схемой III, но несколько ниже расход водяного пара. По остальным показателям схема I уступает схеме III.

По удельным затратам топлива все схемы имеют близкие показатели, кроме схемы IV. Но заметим, что расчет количества топлива выполнен для всех схем с одинаковым КПД трубчатой печи, принятым равным 0,75, в то время как по схемам II и III он может быть ниже, так как нефть в этих схемах нагревается в трубчатых печах дважды — при циркуляции внизу K_B до температуры 280—285°С в печи П-2 и затем при поступлении в K_A в печи П-1 до температуры 350—360°С. Поскольку потери тепла с уходящими дымовыми газами зависят от температуры сырья на входе в печь, то в П-2 потери будут больше и, следовательно, КПД печи ниже.

Наибольший интерес представляет сопоставление схем III и V. Первая из них самая простая по числу аппаратов, а вторая дает наибольшую четкость разделения, обладает более широкими возможностями по ассортименту дистиллятов и гибкостью связей между отдельными ступенями УППН. К тому же эти схемы имеют достаточно близкие показатели по удельному объему колонн и удельному расходу топлива на нагрев тонны нефти.

С целью сопоставления показателей схем III и V были выполнены их расчеты с вводом водяного пара в стриппинги и с рибойлерным подводом тепла в стриппинги. Кроме того, для схемы III изменяли температуру нагрева сырья, количество тарелок по секциям колонны и кратность орошения в верхней секции колонны (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что четкость ректификации по содержанию примесных фракций в целевых дистиллятах во всех случаях значительно выше при перегонке нефти по схеме V. Особенно заметно это при выделении легких фракций н. к. — 70°С (сырья газофракционирующих установок) и 70—140°С (легкого компонента бензина, где содержание примесей отличается в пользу схемы V в 4—5 раз). Намного лучше получается четкость разделения на границе дизельное топливо—мазут в схеме V. Так, содержание примесей в дизельном топливе в схеме V в 20—40 раз меньше, а в мазуте в 2 раза. При этом наличие в схеме V колонны $K_{\text{фи}}$ позволяет регулировать в широких пределах как отбор, так и качество по фракционному составу дизельного топлива (за счет более высокой кратности орошения в этой колонне).

Среднестатистические промышленные данные показывают, что флегмовые числа в нижних секциях нефтяных атмосферных колонн составляют всего 0,5—0,8, в то время как в $K_{\text{фи}}$ они могут быть в 8—10 раз выше (в нашем случае в 5,5), что и позволяет получить значительно улучшенную четкость ректификации при одновременном повышении суммарного отбора светлых фракций до 98% от потенциала.

Диаметр основной ректификационной колонны (табл. 3) в схеме V на 1,5 м меньше, чем в схеме III, т. е. сечение колонны

Таблица 3

Расчетные параметры ректификации

Показатели	Схема III			Схема V		
	варианты			КБ	КА	К _{фи}
	1	2	3			
Число теоретических тарелок, шт:						
укрепляющих	20	23	23	16	17	8
отгонных	2	3	3	2	2	2
в стриппингах	по 2	по 2	по 2	4	2	2
Давление наверху колонны, ата	2,5	2,5	2,5	3,8	2,5	0,13
Перепад давления на I теорет. тарелку, мм рт. ст.	12	12	12	12	12	8
Температура сырья, °С	360	370	370	210	360	298
Количество тепла с сырьем, млн. ккал/ч	393	406	406	44	342	136
Кратность орошения наверху	3,1	3,5	2,9	2,1	2,0	5,5
Количество водяного пара, т/ч:						
в низ колонны	17	17	17	—	16	5
в стриппинги:						
С-1**	9,6	9,6	—	—	9,6	—
С-2	5,4	5,4	—	—	5,4	—
С-3	3,5	3,5	—	—	0,1	—
С-4	1,1	1,1	—	—	—	—
Количество тепла ПЦО, млн. ккал/ч:						
I ПЦО**	25	25	25	—	30	—
II ПЦО	40	40	40	—	30	—
III ПЦО	30	30	30	—	—	—
Номера тарелок ПЦО	4, 10, 15	4, 9 14	4, 9 14	—	7,13	—
Диаметр колонны, м	10	10	9,6	5	8,6	8,6

* В том числе по секциям колонны, считая сверху: 1 — 2, 4, 5, 6, 3; 2 и 3 — 5, 5, 5, 5, 3; КБ — 4,12; КА — 2, 4, 5, 6; К_{фи} — 2, 6.

** Счет стриппингов и ПЦО принят сверху колонны.

в схеме III на 20 м² (25%) больше. К тому же эта колонна значительно выше, так как оборудуется большим числом тарелок и стриппингов. Поэтому и удельный объем одной колонны в схеме III получается всего на 5% меньше, чем объем 4 колонн в схеме V.

Представляют интерес данные по схеме III, полученные при вводе в стриппинги водяного пара и рибойлерного тепла (варианты 2 и 3). По четкости погоноразделения оба варианта практически идентичны (см. табл. 2). За счет исключения части водяного пара несколько уменьшается лишь диаметр колонны (см. табл. 3). В инженерном оформлении вариант 3 более сложен (наличие нескольких громоздких рибойлеров со сложными коммуникациями и регуляторами), поэтому следует считать, что общепринятые сейчас схемы с вводом водяного пара в стриппинги более рациональны, чем схемы с рибойлерами.

Вопрос о полном и четком извлечении из нефти фракций до 360° С приобретает в настоящее время особую актуальность в связи с тенденциями углубления переработки нефти (при одновременном получении облегченного по составу дизельного топлива и обеспечении качественным сырьем быстрорастущего производства жидких парафинов). В связи с этим преимущества и перспективность схемы V очевидны.

Кроме того, схема V позволяет расширить ассортимент прямогонных дистиллятов, дает возможность управлять составом сырья вакуумных блоков установок АВТ, повышать за счет этого качество масляных дистиллятов и придает в итоге большую технологическую гибкость этим установкам. Учитывая названные преимущества схемы V, ее технические и технологические возможности по сравнению с другими известными схемами УППН, институт рекомендует ее в качестве перспективной для новых установок, а также для реконструкции действующих.

Годовой экономический эффект от реализации такой схемы применительно к установке АТ-12 составит 2,5—2,8 млн. руб.

В. А. МОРОЗОВ, А. К. МАНОВЯН, Ф. С. БИКТИМИРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Проблема получения высокочистых узких фракций жидкого парафина и обеспечения стабильности их химсостава в процессе ректификации является важнейшей при получении сырья высокой степени чистоты для нефтехимии и микробиологии.

В настоящее время ведутся работы по созданию крупных мощностей для четкой ректификации жидких парафинов и получению надежных данных для их проектирования. В этой связи большое значение имеет проведение экспериментальных работ непосредственно в промышленных условиях.

Имеющаяся на Уфимском НПЗ им. XXII съезда КПСС установка дистилляции жидкого парафина (ДЖП) предназначена для получения из очищенного парафина условных фракций н. к. — 275° С, 275—320° С, 320° С — к. к. [1], из которых фракцию 275—320° С используют в качестве сырья при получении белково-витаминных концентратов (БВК), а остаток — фракцию 320° С — к. к. — для производства синтетических жирных кислот (СЖК).

Установка состоит из вакуумной колонны, имеющей стриппинг для вывода бокового погона, печи беспламенного горения для нагрева сырья и «горячей струи» колонны и системы теплообменной аппаратуры. Основная колонна оснащена 26 тарелками с капсьюльными колпачками.

Для исследования влияния различных параметров на четкость ректификации и качество продуктов установки по содержанию в них непредельных углеводородов было проведено обследование этой установки на четырех режимах, отличавшихся от ординарного режима (I) количеством тепла, вводимого в колонну, температурой нагрева сырья и «горячей струи» и кратностью ее циркуляции (табл. 1—3).

Таблица 1
Технологический режим установки ДЖП

Показатели	Режимы			
	I	II	III	IV
Температура, °С:				
входа сырья в печь	147	150	155	150
выхода сырья из печи	254	300	307	317
входа сырья в колонну	227	290	290	286
верха колонны	103	104	112	94
низа колонны	230	240	240	236
выхода «горячей струи» из печи	277	280	275	282
дымовых газов над перевалом	609	623	660	660
дымовых газов на выходе из печи	340	337	350	360
входа «горячей струи» в колонну	241	250	250	250
Давление верха колонны, мм рт. ст.	40	40	40	40
Расход, т/ч:				
сырья	11	7,0	7,2	7,0
головки	0,44	0,7	0,37	0,25
бокового погона	5,61	3,22	3,02	4,2
	4,95	3,08	3,81	2,55
остатка «горячей струи»	6,9	11,7	11,8	6,9
Орошение, м ³ /ч	10,0	12,5	23,0	23,0
Кратность циркуляции «горячей струи»	0,63	1,67	1,64	0,99
Количество тепла, вводимого в колонну, ккал/кг сырья	246,2	463,9	459,2	362,7

Таблица 2

Фракционный состав по ИТК сырья и продуктов установки ДЖП

Показатели	Режимы															
	I				II				III				IV			
	сырье	головка	боковой погон	остаток	сырье	головка	боковой погон	остаток	сырье	головка	боковой погон	остаток	сырье	головка	боковой погон	остаток
Плотность ρ_{i}^{20}	0,7791	0,7647	0,7776	0,7940	0,7776	0,7657	0,7733	0,7884	0,7783	0,7642	0,7760	0,7923	0,7786	0,7643	0,7761	0,7903
Фракционный состав, °С:																
н. к.	220	201	238	279	192	220	246	288	193	200	245	294	217	214	230	282
10 масс. % выкипает при температуре	253	217	268	316	245	235	257	312	253	229	265	307	263	232	264	338
20 »	267	225	283	324	265	245	264	322	267	237	274	320	275	242	270	344
30 »	278	230	289	330	275	250	272	330	277	240	279	334	283	248	276	350
40 »	288	233	292	336	283	254	279	335	286	242	284	345	290	250	283	363
50 »	300	237	295	341	293	258	285	339	298	244	289	352	300	250	289	—
60 »	319	245	302	347	303	261	291	344	312	246	295	356	313	251	294	—
70 »	333	250	311	355	316	263	296	348	323	248	302	—	326	251	300	—
80 »	345	255	322	363	330	266	302	357	333	251	308	—	339	255	306	—
90 »	351	270	330	375	344	268	309	—	344	258	313	—	353	264	314	—
к. к.	365	290	350	400	360	271	340	—	370	266	322	—	370	275	326	—

Качество сыра

Режим	Потоки	Бромное число, гВс ₂ /100 г	Содержание непредельных, масс. %					
				C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
I	Сырье	0,104	0,156		0,44	2,28	7,45	12,70
	Головка	0,139	0,169		1,28	14,38	39,20	21,86
	Боковой погон	0,080	0,116			0,22	2,18	7,14
	Остаток	0,181	0,314					0,29
II	Сырье	0,140	0,205	0,75	0,95	2,48	6,79	11,68
	Головка	0,102	0,130		0,63	7,25	30,40	41,71
	Боковой погон	0,083	0,118		Следы	0,39	3,33	24,02
	Остаток	0,199	0,346					0,11
III	Сырье	0,114	0,176	0,42	0,47	1,92	5,59	9,94
	Головка	0,102	0,119		2,4	16,1	42,4	28,0
	Боковой погон	0,062	0,088			Следы	1,97	13,12
	Остаток	0,187	0,319					
IV	Сырье	0,089	0,138	Следы	0,37	1,53	5,15	11,10
	Головка	0,110	0,130		1,38	11,18	33,50	37,14
	Боковой погон	0,069	0,101			Следы	0,91	7,10
	Остаток	0,164	0,292					Следы

Таблица 3

и продуктов установки ДЖП по результатам обследований

Хроматограмма, масс. %

C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	п/р
14,80	13,66	11,80	9,95	8,51	6,07	3,96	2,14	0,96	0,37	0,11	—	—	—	4,8
11,72	2,44	0,32	Следы											8,8
17,20	22,62	19,62	13,78	7,84	3,87	1,20	0,33							4,0
0,92	2,46	5,32	10,38	15,67	18,98	15,94	0,38	5,08	2,37	0,96	0,43	Следы	—	10,82
13,66	13,74	12,22	10,36	8,20	6,06	3,93	2,15	0,95	0,40	0,08	—	—	—	5,69
13,35	1,15	0,26	0,26											4,99
22,08	19,06	14,36	8,72	2,35	0,54	0,29	0,15							4,73
0,37	1,45	5,62	15,70	20,82	19,38	13,44	7,92	3,75	1,87	0,80	0,32	0,16	—	8,30
13,68	14,15	12,83	11,16	9,30	7,42	4,69	2,73	1,23	0,60	0,21				3,66
4,40	0,2													6,5
24,98	22,35	20,75	11,58	2,78	0,44									2,03
0,21	1,02	5,10	16,18	21,92	20,15	13,30	7,93	3,75	1,71	0,80	0,32	0,21	Следы	7,4
14,65	15,56	13,49	11,28	8,46	6,44	4,23	2,33	1,10	0,43	0,18	—	—	—	3,7
10,62	0,87	0,31						—	—	—	—	—	—	5,0
22,31	23,17	21,60	15,82	5,73	1,01	0,25	—	—	—	—	—	—	—	2,1
0,16	0,92	3,29	12,09	22,19	21,60	15,33	9,13	3,73	1,73	0,70	0,27	0,11	—	8,75

Пробы сырья и продуктов отбирали при обследовании после стабилизации параметров на каждом режиме. Состав отобранных проб определяли на лабораторной колонке ИТК (30 теоретических тарелок при полном орошении) и на хроматографе ЛХМ-8МД, бромные числа продуктов — на аппарате БЧ-2 электрометрическим методом (ГОСТ 8997—59).

Данные разгонок по ИТК (табл. 2) показывают, что смежные фракции имеют налегание температур начала и конца кипения в обычном режиме 50—80° С, в экспериментальных — от 20 до 50° С. Лучшее разделение наблюдалось в режиме III, когда налегание фракций составляло 20 и 25° С.

Следует заметить, что оценка четкости разделения по кривым разгонок продуктов не является полной, так как не учитывает полноту отбора фракций от их потенциального содержания. Поэтому в данной работе для оценки качества разделения в каждой секции колонны определяли величину показателя четкости ректификации α [2], по которому возможно сопоставление различных вариантов работы колонны.

Учитывая, что в перспективных требованиях к сырью для производства БВК парафин должен в основном состоять из углеводородов C_{13} — C_{18} , границы деления были приняты по этим компонентам. Для расчета показателя α были использованы данные хроматограмм.

Обработка результатов обследования показала, что граница деления между головкой и боковым погоном для всех режимов проходит между C_{13} и C_{14} в диапазоне температур 238—243° С, а между боковым погоном и остатком — между C_{17} и C_{19} .

Смещение границы деления головка — боковой погон в сторону более высоких температур указывает на недостаточную четкость разделения с учетом принятых требований к качеству целевого продукта. В то же время большое количество целевой фракции уходит с остатком.

Как видно из табл. 1, во время промышленного эксперимента варьировали температурой нагрева сырья (от 254 до 317° С) и «горячей струи» (от 275 до 282° С), кратностью циркуляции и количеством «горячей струи» (от 0,62 до 1,66 т «горячей струи» на 1 т сырья).

На рис. 1 показаны зависимости показателя α от этих наиболее важных технологических параметров. Для получения строгой математической зависимости проведенных измерений недостаточно. Этим отчасти объясняется разброс точек на рисунке. Однако можно с уверенностью говорить об общей тенденции к прямой зависимости α от количества тепла, вводимого в колонну и отнесенного к 1 т сырья, кратности циркуляции «горячей струи» и температур входа в колонну сырья и «горячей струи». При этом следует отметить, что изменение температуры «горячей струи» больше влияет на α , чем изменение температуры сырья. Так, из рис. 1 видно, что при изменении тем-

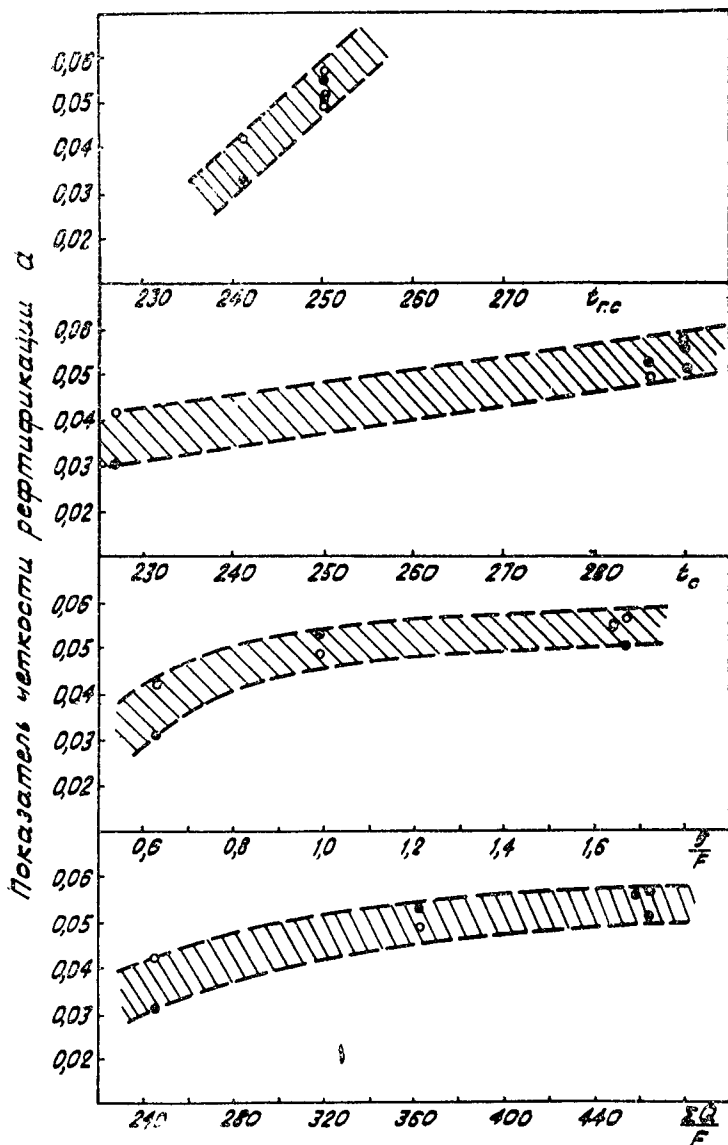


Рис. 1. Влияние параметров ректификации на четкость разделения в ректификационной колонне:

○ Для 1 границы разделения; × Для 2 границы разделения
 $t_{г.с}$, t_c — температуры «горячей струи» и сырья на входе в колонну, °C;

$\frac{G}{F}$ — кратность циркуляции «горячей струи», кг/кг;

$\frac{\Sigma Q}{F}$ — количество тепла, введенного в колонну на единицу количества сырья, ккал/кг

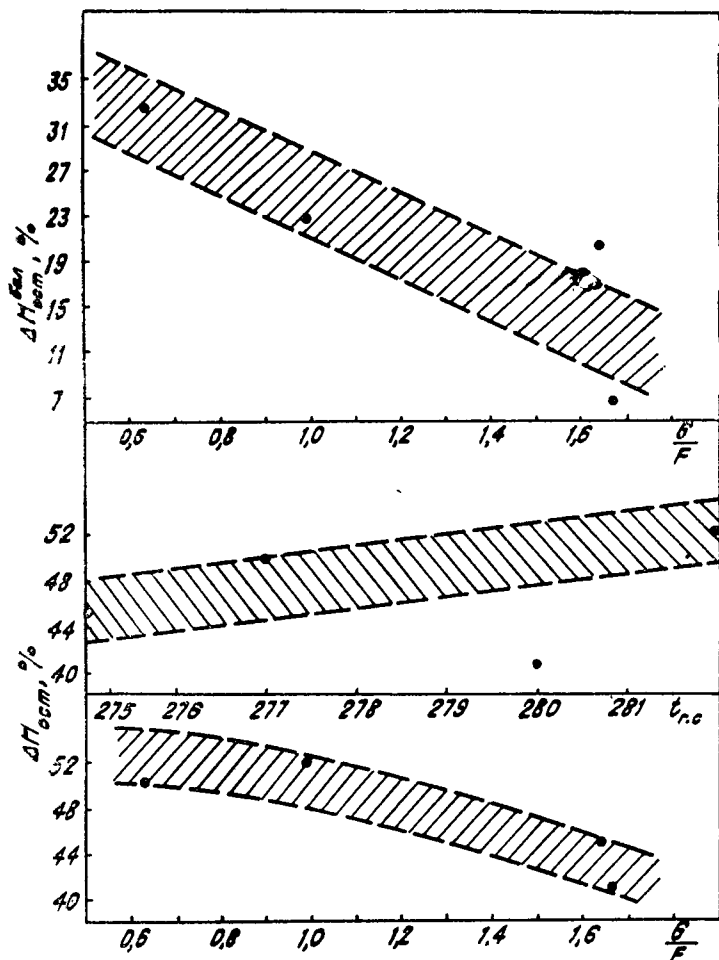


Рис. 2. Влияние параметров ректификации на степень деструкции остатка колонны:

$\Delta M_{ост}^{бал}$ — балансовый прирост количества непредельных углеводородов в продуктах на выходе из колонны, %;

$\Delta M_{ост}$ — прирост количества непредельных углеводородов в остатке, %;

$\frac{G}{F}$ — кратность циркуляции «горячей струи», кг/кг;

$t_{p.c}$ — температура «горячей струи» на выходе из печи, °С

пературы «горячей струи» и сырья в среднем на 10°C показатель a увеличивается соответственно на 0,02 и 0,003, т. е. степень влияния температуры «горячей струи» на показатель a в 6—7 раз больше, чем степень влияния температуры сырья.

Чтобы оценить влияние тех же варьируемых параметров на степень разложения парафина, был применен прием, по которому, имея данные о балансовых количествах сырья и продуктов и содержании в них непредельных углеводородов, находили фактическое количество последних во фракциях (табл. 4). Затем определяли количество непредельных в продуктах, которое должно было быть при условии одинакового распределения этих углеводородов в сырье и продуктах. Разность полученных значений для каждого продукта давала прирост количества непредельных углеводородов. Отношение абсолютного прироста непредельных к действительному их количеству в продукте выражалось в относительных %.

Относительный прирост непредельных был вычислен также по разности суммы непредельных в продуктах и в сырье (балансовый прирост непредельных). Зависимость этих двух оценок степени разложения парафина от варьируемых параметров представлена на рис. 2. Характер расположения точек на этом рисунке также показывает тенденцию к увеличению степени разложения при уменьшении кратности циркуляции «горячей струи» и увеличении ее температуры.

Из табл. 4 видно, что разложению в основном подвергаются высококипящие фракции парафинов (остаток). По балансовому приросту непредельных увеличение их количества изменялось от 7 до 33%.

Максимальное увеличение количества непредельных приходится на режим с низкой кратностью циркуляции, когда время пребывания продукта в печи наибольшее. При этом температура нагрева «горячей струи» была сравнительно невысокой (277°C). Из этого следует, что кратность циркуляции «горячей струи» является одним из наиболее важных и определяющих параметров ректификации парафинов.

Результаты исследования показывают, что четкость погоно-разделения повышается с увеличением кратности циркуляции «горячей струи» и ее температуры, а степень деструкции парафинов повышается с уменьшением кратности циркуляции «горячей струи». В то же время увеличение температуры ее нагрева вызывает заметное увеличение степени разложения парафиновых углеводородов.

Наличие этих двух параметров, в одинаковой мере сильно влияющих как на качество ректификации, так и на качество продуктов разделения, представляет интерес с точки зрения оптимизации при выборе технологических параметров и построения схем ректификации парафинов, особенно при получении высокочистых узких фракций.

Материальный баланс

Потоки	I				II			
	количество непредельных, кг/ч		прирост количества непредельных		количество непредельных, кг/ч		прирост непредельных	
	по матер. балансу и анализу продуктов	при условии равенства концентраций непредельных в сырье и продуктах	абсолютный, кг/ч	относительный, %	по матер. балансу и анализу продуктов	при условии равенства концентраций непредельных в сырье и продуктах	абсолютный, кг/ч	
Сырье	17,16	17,16	0	0	14,4	14,4	0	
Головка	0,744	0,686	+0,058	7,74	0,9	1,435	-0,535	
Боковой погон	6,508	8,752	-2,244	-34,5	3,8	6,601	-2,801	
Остаток	15,543	7,722	+7,821	50,3	10,7	6,314	4,386	
Итого по сумме продуктов	22,795	17,16	5,6	32,6	15,4	14,4	1,0	

Таблица 4

непределных углеводов

Режимы		III				IV			
количества г/ч	количество непределных, кг/ч		прирост количества непределных		количество непределных, кг/ч		прирост количества непределных		
	относительный, %	по матер. балансу и анализу продуктов	при условии равенства концентраций непределных в сырье и продуктах	абсолютный, кг/ч	относительный, %	по матер. балансу и анализу продуктов	при условии равенства концентраций непределных в сырье и продуктах	абсолютный, кг/ч	относительный, %
0	12,7	12,7	0	0	9,7	9,7	0	0	
-59,4	0,4	0,651	-0,251	-62,8	0,3	0,345	-0,045	-15,0	
-73,7	2,7	5,32	-2,62	-96,9	4,2	5,796	-1,6	-38,0	
41,0	12,2	6,706	5,494	45,03	7,4	3,519	3,881	52,4	
6,94	15,3	12,7	2,6	20,47	11,9	9,7	2,2	22,68	

Для обследованной установки ректификации жидких парафинов имеется резерв к повышению четкости разделения фракций. Однако при этом производительность установки не может быть выше 60—70% от достигнутой. С учетом отсутствия высоких требований к качеству фракции 320°С — к. к. по содержанию непредельных углеводородов для эксплуатации установки может быть рекомендован режим III, который из четырех обследованных режимов является наилучшим по качеству продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варфоломеев Д. Ф. и др. Опыт промышленного освоения установки дистилляции жидких парафинов. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1976, № 6, с. 25—28.
2. Сучков Б. А. и др. Упрощенный метод расчета ректификации сложных смесей. — «Теоретические основы химической технологии», т. X, 1976, № 1, с. 25—30.

А. К. МАНОВЯН, Л. И. ХАНТЫГОВА

К ВОПРОСУ О РОЛИ ВОДЯНОГО ПАРА В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Вакуумная ректификация тяжелых нефтяных остатков традиционно осуществляется с вводом перегретого пара в отгонную часть колонны и боковые стриппинги для снижения парциального давления углеводородных паров и создания парового орошения без подвода дополнительного тепла извне. Расход водяного пара при этом составляет от 1 до 6% на сырье колонны (мазут).

Из отгонной секции колонны и из стриппингов водяной пар с потоком нефтяных паров поступает в укрепляющую часть вакуумной колонны, где его присутствие в паровой фазе снижает парциальное давление нефтяных паров и соответственно температуру. С точки зрения основного процесса массопередачи водяной пар является здесь инертным компонентом, так как не участвует в массообменном процессе между паровой и жидкой фазами. Объемная доля водяного пара в общем потоке при указанных выше расходах — от 8 до 50%, и соответственно с этим снижается концентрация углеводородных компонентов в парах. Наличие водяного пара увеличивает сечение колонны, способствует уносу легкокипящих фракций с верха вакуумной колонны, что увеличивает энергозатраты на создание вакуума и конденсацию смеси нефтяных и водяных паров. В связи с этим вопрос о влиянии водяного пара на интенсивность массопереда-

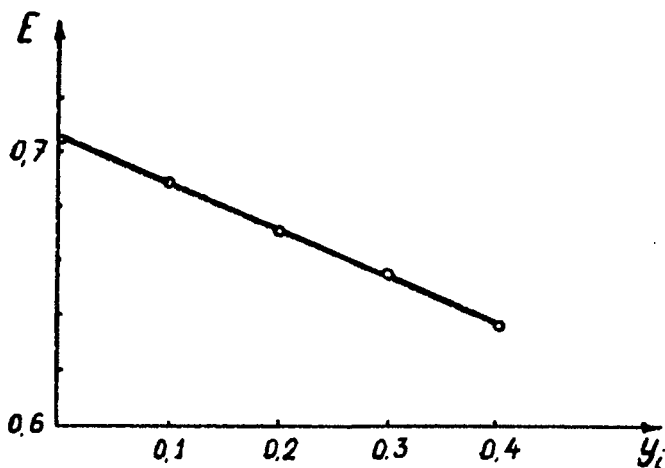


Рис. 1. График зависимости $E = f(y_i)$:
 y_i — концентрация инертного компонента в паровой фазе (ось абсцисс);
 E — КПД тарелки (ось ординат)

чи при ректификации представляет большой интерес как с научной, так и практической точек зрения.

Литературные источники по вопросу ректификации с водяным паром касаются главным образом теории фазового равновесия и расчета равновесия в присутствии водяного пара. В этой области широкой известностью пользуются работы профессора А. М. Трегубова [1], С. Н. Обрядчикова [2], А. И. Скобло [3], С. А. Багатурова [4], в которых разработаны вопросы термодинамического равновесия углеводородных систем при наличии водяного пара в паровой фазе, проанализирован идеальный процесс ректификации с водяным паром в отгонных колоннах, дана методика аналитического расчета таких колонн. Однако в указанных работах не ставились вопросы о влиянии водяного пара как инертного компонента в паровой фазе на процессы массо- и теплопереноса между паровой и жидкой фазами, которые лежат в основе процесса ректификации в целом, а также вопросы количественной и качественной оценки четкости разделения углеводородных систем с инертным компонентом. В то же время современные тенденции интенсификации перегонки нефти требуют более глубокого изучения процесса ректификации, и одним из направлений такой работы являются вопросы кинетики процесса в присутствии водяного пара.

В последнее время в литературе появились теоретические исследования, авторы одного из которых [5] для бинарной смеси рассматривают влияние инертного компонента на коэффициент массопередачи и в итоге на КПД тарелки ректификационной

колонны. Ими было получено теоретическое уравнение, устанавливающее связь между КПД тарелки (E) и концентрацией инертного компонента в паровой фазе (Y_i). Результаты расчетов для системы толуол-ксилол-водяной пар показывают (рис. 1), что с возрастанием Y_i КПД тарелки, хотя и незначительно, но уменьшается, следовательно, ухудшается и четкость разделения.

В другой работе [6] экспериментально на насадочной колонне исследовали процесс ректификации при атмосферном давлении в присутствии инертного газа и без него, но при давлении, равном парциальному давлению углеводородных паров в опытах с вводом инертного газа. Опыты показали, что присутствие инертного газа в небольшой степени понижает эффективность разделения и производительность колонны по сравнению с работой при том же парциальном давлении углеводородных паров, но без инертного компонента. Таким образом, результаты этих двух работ (теоретической и экспериментальной) показывают отрицательное влияние инертного газа на четкость.

Совершенно противоположными по своим выводам являются работы [7, 8, 9], где на примере бинарных смесей получены теоретические уравнения тепло- и массообмена, анализ которых показывает, что при одинаковой гидродинамической обстановке с увеличением концентрации инертного компонента доля сопротивления массопереносу в паровой фазе уменьшается. При рассмотрении процесса массопередачи авторами учитывались допущения, принятые в работе [5].

В ГрозНИИ еще в 1964 году при обследовании промышленных вакуумных колонн АВТ было обращено внимание на отрицательное влияние водяного пара на четкость ректификации [10, 11]. Однако количественное изучение на промышленных АВТ провести не удалось, и поэтому с 1970 года были начаты экспериментальные работы в лабораторных условиях. Для этого была спроектирована и построена лабораторная установка непрерывного действия [12], состоящая из насадочной колонны и устройства для генерации и дозировки водяного пара. Опыты проводили при атмосферном давлении по трем схемам, когда колонна работала только как укрепляющая секция, отгонная секция и полная колонна.

В укрепляющей колонне при увеличении подачи водяного пара от 0 до 10% на сырье четкость ректификации ухудшалась и расчетная высота, эквивалентная теоретической тарелке, возрастала на 50%.

Опыты с отгонной колонной показали, что здесь роль водяного пара активна, так как, понижая парциальное давление нефтяных паров, он создает условия для создания парового орошения отгонных тарелок и, следовательно, повышения за счет этого качества разделения компонентов. Таким образом, на модельной установке в условиях атмосферной колонны экспери-

ментально было показано, что в укрепляющей секции колонны присутствие водяных паров отрицательно влияет на четкость разделения [5, 6] и исключение водяного пара может стать резервом улучшения четкости, а также повышения производительности колонных аппаратов.

Работ по изучению влияния водяного пара на показатели работы вакуумных колонн в литературе не было найдено, за исключением [13], где рассматривается массопередача при дистилляции с перегретым водяным паром в условиях вакуума и приводится критериальное уравнение:

$$Nu_2 \frac{P_{иср}}{P} = A \cdot Re_2^m Pr_2^n,$$

где $P_{иср}$ — среднее парциальное давление водяного пара;
 P — общее давление; A, m, n — постоянные величины;
 $г$ — газовая фаза.

Однако в уравнение не входит концентрация водяных паров, и поэтому оно не дает количественной зависимости эффективности массопередачи от этого параметра. Поскольку именно для нефтяных вакуумных колонн изучение влияния водяного пара на четкость ректификации представляло наибольший интерес, была разработана специальная лабораторная установка для экспериментального изучения этого вопроса и получения необходимых исследовательских данных для совершенствования процесса в нефтепереработке.

Установка (рис. 2) состоит из ректификационной колонны 1, изготовленной из термостойкого стекла с шестью колпачковыми тарелками 2 (высота колонны 0,8 м; диаметр 40 мм), помещенной в обогреваемый кожух 3. Сверху колонна связана с конденсационной головкой 4, состоящей из основного конденсатора-холодильника 5, сборника конденсата 6, холодильников 7 с сепаратором-отстойником 8, где происходит отделение конденсатов паров ректификата и воды. Для сбора ректификата и водяного конденсата служат приемники 10. Подача перегретого водяного пара осуществляется пароперегревателем 14, который состоит из пароперегревателя и испарителя воды со стабилизатором уровня. Куб 11 колонны, куда вводится водяной пар, имеет двойную стабилизацию уровня жидкости при непрерывном самотечном выводе балансового остатка через холодильник 12. Вывод водяного конденсата регулируется игольчатым клапаном по уровню раздела фаз в отстойнике 8, а отбор ректификата — таким же клапаном 9. Для возврата части ректификата из сборника 6 на верхнюю тарелку служит трубка, которая выполняет одновременно роль капиллярного расходомера орошения.

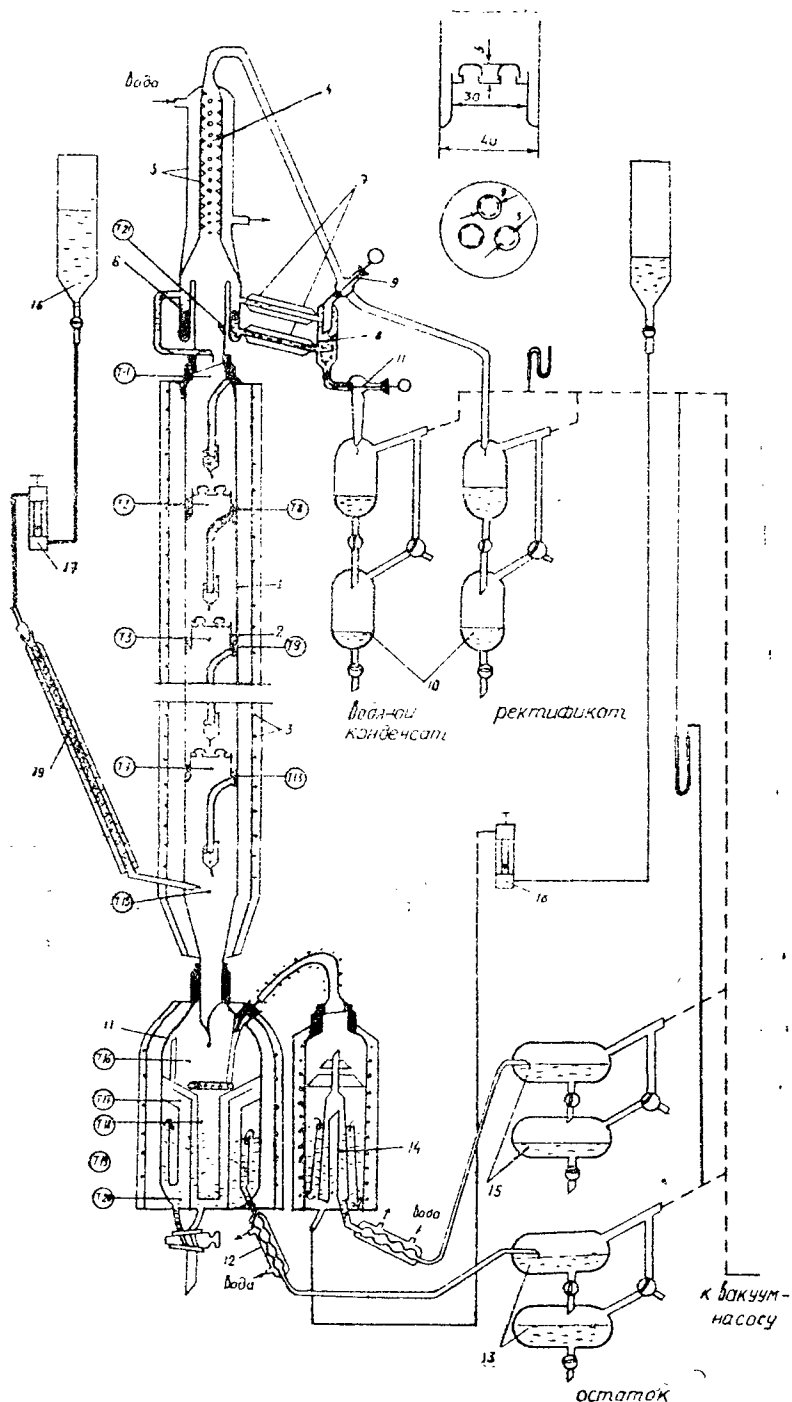


Рис. 2. Установка вакуумной ректификации:

1 — колонна; 2 — тарелка колпачковая; 3 — обогрев колонны; 4 — головка колонны; 5 — основной конденсатор-холодильник; 6 — сборник конденсата; 7 — концевые холодильники углеводородного и водного слоев конденсата; 8 — концевой сепаратор воды; 9 — регулирующая запорная игла; 10 — приемники ректификата и воды; 11 — куб колонны; 12 — холодильник остатка; 13 — приемники остатка, 14 — парогенератор, 15 — приемник избытка воды; 16 — емкость сырья; 17, 18 — ротаметры; 19 — печь сырья; Т — 1—20

Подобная непрерывно действующая установка создана впервые. В отличие от ранее известных колонн насадочного типа она состоит из тарельчатой колонны с колпачковыми тарелками и позволяет проводить опыты при остаточном давлении до 20 мм рт. ст., производительности по сырью 250—300 г/ч и дозировке водяного пара от 2—3% и выше. Установка может работать по двум схемам как укрепляющая колонна, когда сырье в парообразном состоянии подается под нижнюю тарелку, и как отгонная колонна, когда сырье подается на верхнюю тарелку. На этой установке проведена первая серия опытов в укрепляющей колонне с использованием в качестве сырья искусственной бинарной смеси n-алканов C₁₄—C₁₅ (30:70%).

Сырье в парообразном состоянии и перегретый водяной пар поступали под нижнюю тарелку колонны. Расход водяного пара изменяли от 0 до 20% на сырье. Пары с верха колонны конденсировались в конденсаторе-холодильнике, после чего водяной конденсат отделяли от ректификата, который частично возвращался на орошение. Отбор ректификата регулировали вручную и поддерживали в пределах 30%. Для соблюдения одинаковой гидродинамической обстановки на тарелках при повышении расхода водяного пара суммарный объемный расход паров по сечению колонны во всех опытах поддерживали примерно одинаковым за счет снижения расхода сырья (таблица).

Результаты опытов для бинарной смеси (C₁₄H₃₀ : C₁₅H₃₂)

Номер опыта	Расход сырья, г/ч	Отбор ректификата, масс. %	Расход водяного пара на сырье, масс. %	Суммарный объем паров, м ³ /с	Доля водяного пара в общем потоке, об. %	Кратность орошения	Парциальное давление нефтяных паров, мм рт. ст.	Число теоретических тарелок
1	300	30,2	0	0,460 · 10 ⁻³	0	2,70	40	—
2	230	29,6	3	0,480 · 10 ⁻³	15	2,84	29	4
3	175	30,0	5,3	0,410 · 10 ⁻³	23	2	25	5
4	152	29,0	9,5	0,510 · 10 ⁻³	27	4,20	19,3	4
5	132	29,0	11,4	0,476 · 10 ⁻³	31	4,30	12,4	4
6	104	31,0	18,0	0,486 · 10 ⁻³	38	5,0	13	3

Как видно из таблицы, при сравнительно стабильном гидродинамическом режиме работы колонны и увеличении доли водяных паров с 0 до 38 об. % число теоретических тарелок, эквивалентное фактическим тарелкам колонны, при имевшей место четкости ректификации оставалось почти неизменным и в опыте 6 даже снизилось до трех.

Этот результат получен в условиях, когда два других параметра (кроме количества водяного пара) действовали в сторо-

ну улучшения четкости, — повышалась кратность орошения и понижалось парциальное давление нефтяных паров. Тот факт, что даже в таких условиях отмечалось некоторое ухудшение эффективности тарелок, показывает, что и в условиях вакуумной ректификации действие водяного пара в укрепляющей колонне отрицательное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трегубов А. М. Теория перегонки и ректификации. Баку, Гостоптехиздат, 1946.
2. Обрядчиков С. Н. Принципы перегонки нефти. Баку, Гостоптехиздат, 1939.
3. Скобло А. И., Трегубова И. А., Егоров Н. Н. Процессы и аппаратура нефтеперерабатывающей промышленности. М., Гостоптехиздат, 1962.
4. Багатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки ректификации. М., «Химия», 1974.
5. Burghardt A., Kedzierski S. *Chemia Stosowana*. S. B. T. V № 3, 1968, 287.
6. Gianetto A., *La. Chimica E. L. Industria*, vol 45, № 3, 1963.
7. Ибрагимов М. Г., Константинов Е. Н. Массопередача при ректификации бинарной смеси в потоке инертного компонента. — Журнал прикладной химии, вып. 6, т. XLV, 1972.
8. Ибрагимов М. Г., Константинов Е. Н., Власов А. В. Теплообмен при ректификации с инертном. — «Нефть и газ», 1973, № 7.
9. Ибрагимов М. Г., Константинов Е. Н., Серафимова Л. А. Исследование кинетики ректификации с инертным компонентом. — «Химия и химическая технология», 1973, № 4.
10. Мановян А. К. Пути интенсификации работы действующих АВТ. — В кн.: Пути интенсификации основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности в связи с перспективами ее развития. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, с. 183—187.
11. Мановян А. К. и др. Показатели работы вакуумных ректификационных колонн. — В сб.: Технология переработки нефти и газа. Труды ГрозНИИ, вып. XX. М., 1966, с. 215—225.
12. Мановян А. К. и др. Исследование влияния водяного пара на показатели работы ректификационных колонн. — В сб.: Технология нефти. Катализ и адсорбция на цеолитах. Труды ГрозНИИ, вып. XXIX, 1975, с. 251.
13. Рюнкля Ю. А., Сийрде Э. К. О массообмене при дистилляции с перегретым водяным паром при пониженных давлениях. — Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 283. Таллин, 1969.

А. К. МАНОВЯН, СУЛ. Н. ХАДЖИЕВ,
В. В. ЛОЗИН, В. Л. АПРИНЦЕВ

О КЛАССИФИКАЦИИ ВАКУУМСОЗДАЮЩИХ СИСТЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ АВТ

Вакуумная перегонка тяжелых нефтяных продуктов (мазут, гудрон, гачи, масла и т. д.) является одним из сложных в инженерном оформлении процессов. Здесь сочетается крупнотоннаж-

ность процесса с большими удельными объемами паровых потоков и жесткими ограничениями по допустимым температурам нагрева продуктов (из-за опасности их термической деструкции). Все это приводит к противоречивым требованиям при инженерном оформлении процесса. Так, для удовлетворения требований по температурам необходимо углублять вакуум, а это ведет к резкому росту размеров колонны и, главное, к не менее резкому росту энергозатрат на создание вакуума.

Важен вопрос и о самих конденсационно-вакуумсоздающих системах (КВС) этого процесса, поскольку от них в первую очередь зависят энергозатраты на создание вакуума, потери целевых продуктов и в какой-то степени качество ректификации в самой колонне.

Все существующие системы создания вакуума в промышленных колоннах построены на общем принципе — откачке парогазового потока из колонны с многоступенчатой его конденсацией до насоса (эжектора) и между ступенями самого насоса по мере повышения давления откачиваемого газа.

В принципе одинаковые во всех случаях КВС все же различаются между собой числом ступеней конденсации и инженерным их решением.

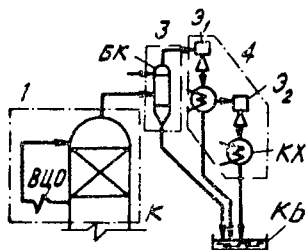
Так, на первых вакуумных установках весь поток паров из колонны поступал во внешние конденсаторы (поверхностные или барометрические конденсаторы смешения), а с конца 30-х годов (с внедрением схемы с циркуляционными орошениями) первая ступень конденсации КВС была отнесена в вакуумную колонну, где несколько верхних тарелок использовали как конденсатор смешения.

В настоящее время, когда мощность вакуумных колонн АВТ по мазуту достигла 3—3,5 млн. т/год и стоит задача создания подобных блоков мощностью до 6 млн. т/год, вопросы оптимизации схем КВС являются одними из актуальных в плане минимизации энергозатрат, сокращения потерь целевых продуктов и повышения их качества.

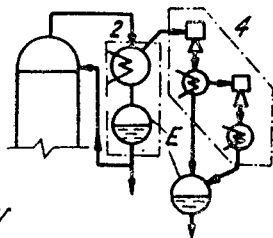
Решение этой задачи авторы начали с главного этапа работы — классификации существующих схем КВС и их основных технико-экономических показателей. Краткие результаты этой работы излагаются ниже.

Как уже отмечалось выше, все КВС имеют ступени конденсации до насоса, т. е. конденсацию при рабочем давлении в колонне (СВК — ступени вакуумной конденсации), и ступени конденсации самого насоса при повышающемся давлении (СКН). В основу классификации был положен принцип построения схемы СВК, главным образом определяющей все те показатели, о которых было сказано.

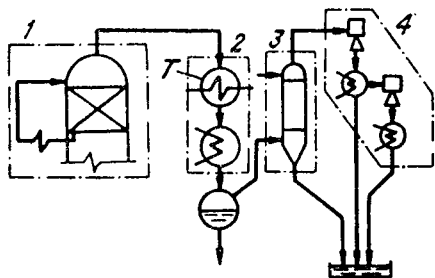
Первичным материалом для работы послужили данные, полученные от 14 нефтеперерабатывающих заводов по 31 установке АВТ.



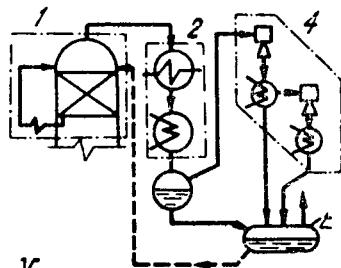
I



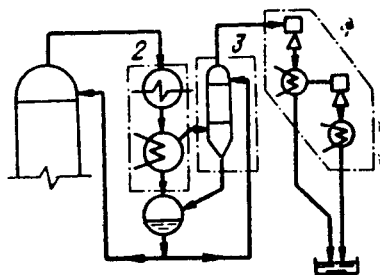
V



II



V



III

Основные типы промышленных КВС (I—V):

1 — конденсационные тарелки колонны; 2 — поверхностные конденсаторы-холодильники; 3 — конденсаторы смешения; 4 — эжекторы с конденсаторами; К — вакуумная ректификационная колонна; БК — барометрический конденсатор; Э — паровой эжектор; КХ — конденсатор-холодильник; Т — теплообменник; КБ — колодец-барометрический; ВЦО — верхнее циркуляционное орошение; Е — емкость-сепаратор. (Условные обозначения всех аппаратов на каждой схеме принято одинаковым)

Изучение этих материалов показало, что реально используют 5 основных типов КВС — по числу и инженерному оформлению СВК (рисунок, таблица). По принятой классификации первая СВК — конденсационная секция тарелок в вакуумной колонне с возвратом сконденсированного продукта на ректификацию. Вторая СВК — конденсация в аппаратах поверхностного типа, сочетающих теплообменники для регенерации тепла парогазового потока и водяные или воздушные конденсаторы.

Характеристика вакуумных колонн и вакуумсоздающих систем

Шифр схемы	Вакуумная колонна						Конденсационно-вакуумсоздающая система					
	диаметр, м	общее число укрепляющих тарелок	температура сырья, °С	удельная нагрузка сечения по сырью, т/м ²	расход водян- ного пара, % от сырья	число конден- сационных та- релок ВЦО	температура верха колонны (после 1 стк), °С	давление на верху колонны, мм рт. ст.	расход воды на охлажде- ние, м ³ /т сырья	расход водян- ного пара на эжекторы, % от сырья	количество сконденсирован- ного соляра, % от сырья	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

(I)

КВС1-3-4	8,6—6,4	14	375	3,5		4	110	90			
	8,6—5,0	11	410	3,7	1,6	5	100	40	3,9	2,0	
	8,0—5,5	15	370	4,8	1,7	5	130	70	3,3		
	8,0—5,5	15	400	3,1	2,5	5	230	60		2,0	
	7,0—4,0	15	400	3,4	2,8	5	240	60		1,5	
	6,4—3,2	16	360	2,5	2,5	1	100	80		0,8	
	6,4—3,2	16	400	2,5	2,2	5	120	90			
	6,4—3,2	20	410	2,7	0,6	3	190	80	0,7	1,1	
	6,4—3,2	25	365	4,8	2,8	4	110	70			
	6,4—3,2	14	350	2,4	2,6	2	100	80	1,3		
	5,8—3,2	14	370	6,8	1,2	1	125	120	4,4		
	5,2—4,7	20	370	2,5	2,3	2	105	50	1,5		
	4,6—2,6	4	380	7,2	0,2	4	200	100	10	2,6	
	4,3—	10	360	9,1	8,3	2	200	90	1,0		
	4,2—	16	260	7,6	5,0	2	110	140			

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
KBC ₁₋₂₋₄ (II)	8,0—5,5	15	380	3,4	1,0	4	130	100	5,5	1,0		
	6,0—4,5	14	400	10,6	2,0	4	190	70	3,3	2,3		
	8,0—5,0	26	390	4,4	1,4	5	150	60	3,0	3,6		
	4,2—2,6	—	380	7,2	0,2	—	200	160	10	2,6		
KBC ₂₋₃₋₄ (III)	5,2—3,5	16	400	2,4	1,0	—	250	80	7,0	0,9	7,5	
	5,2—3,5	16	400	3,1	1,2	—	250	80	5,0	0,9	8,0	
	4,2—2,6		390	3,8	1,2	—	200	90	1,4	3,0		
	4,2—2,6		390	3,8	1,2	—	200	80	1,4	3,0		
	4,2—2,6		370	3,8	1,2	—	200	90	1,4	3,0		
KBC ₂₋₄ (IV)	6,4—	14	370	1,5	1,0	—	100	70	3,0	1,7		
	6,4—	14	380	1,5	1,0	—	100	60	3,0	1,7		
KBC ₁₋₂₋₄ (V)	12—	15	395	3,2	2,4	5	90	20	1,7	2,5		
	9,0—4,5	23	380	5,2	1,3	4	105	60	3,4	2,2	2,8	
	6,4—3,2	25	365	4,7	2,8	4	120	70		3,0	2,8	
	6,4—3,2	12	360	10,6	0,4	4	120	150		2,0		
	3,3	20	390	4,9	3,8	1	160	80	6,0	3,0		

Третья СВК — конденсация смешением в конденсаторах барометрического типа водой или одним из продуктов этой же колонны. Последняя ступень — конденсация парогазового потока между ступенями эжектора и после эжектора (СКН одинаковая во всех случаях).

Как видно из рисунка, из 5 типовых схем КВС одна включает все 4 ступени. 3 схемы — трехступенчатые (с разным сочетанием ступеней СВК) и одна схема — двухступенчатая, т. е. имеет всего одну ступень СВК.

Различаются эти схемы включением во вторую СВК либо только теплообменников, либо конденсаторов, а также степенью связи с окружающей средой. Так, схема I полностью «открыта» — воду и углеводородный конденсат сбрасывают в открытую систему. Промежуточное положение занимают схемы II и III, а схемы IV и V практически полностью «закрыты».

Распространенность схем (по данным таблицы) также различна. Из общего числа установок, по которым получены данные, 48% имеют КВС-I, 12% — КВС-II, 17% — КВС-III и V и 6% — КВС-IV, т. е. всего 23% установок имеют полностью закрытую систему.

В связи с ограниченностью полученных данных установить по таблице какие-либо строгие зависимости трудно, но, оценивая общую картину, можно отметить следующее.

Число конденсационных тарелок на первой СВК составляет в большинстве случаев 4—5. И даже в этих случаях температура парового потока, покидающего эту ступень (верх колонны), — от 120 до 230° С. В целом же температура этих паров во всех случаях, за исключением одного (см. таблицу), выше 100° С. Это свидетельствует о выносе из колонны большого количества паров во вторую СВК. Вероятно, это одна из причин повышенного давления на верху колонн (в большинстве случаев 80—90 мм рт. ст. вместо 40—60 мм по проекту).

Различаются схемы и по расходу охлаждающей воды и пара на эжекцию. В частности, в пределах каждой из схем расход воды меняется от 1 до 3—5 м³/т, а расход пара на эжекцию — от 1 до 3% по отношению к сырью колонны и является соразмерным расходу острого пара, подаваемого в низ колонны.

Проведенная работа позволила свести все многообразие КВС установок АВТ к пяти основным типам, для которых в последующем необходимо установить все технико-экономические показатели и выбрать оптимальный вариант для перспективных установок.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И РЕЖИМА РАБОТЫ КОЛОННЫ НА ВЕЛИЧИНУ ЗАГРУЗКИ КОНДЕНСАТОРА ВАКУУМСОЗДАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

По количеству газойлевых фракций и водяных паров, отводимых с верха колонны, определяют загрузку выносной системы конденсации, от работы которой зависит вакуум в колонне. В промышленных колоннах используют барометрические конденсаторы смешения и поверхностные кожухотрубчатые.

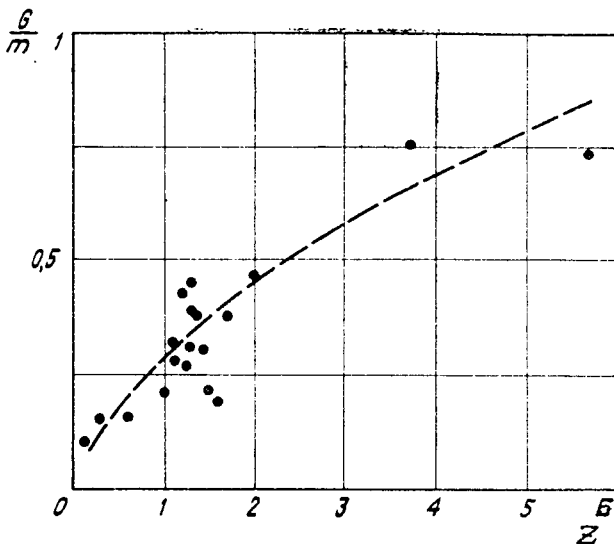
Обычно при проектировании вакуумной колонны количество нефтяных паров G , отводимых через верх колонны, принимают произвольно, без учета режима ее работы и качества перерабатываемого сырья (например, 0,1% на мазут, что является заниженным против фактических значений), или вычисляют по известной формуле Дальтона:

$$G = \frac{P \cdot Z \cdot M}{(П - P) \cdot 18}, \quad (1)$$

где G, Z — соответственно количество газойлевых и водяных паров, % на мазут, или кг/ч;
 $M, 18$ — молекулярный вес газойлевых и водяных паров;
 $П$ — общее давление в системе, мм рт. ст.;
 P — парциальное давление газойлевых паров, мм рт. ст.

Полученные по формуле (1) значения часто отличаются от действительных из-за сложности определения для реальных условий истинных величин молекулярного веса (M) и парциального давления паров (P), меняющихся к тому же в зависимости от фракционного состава и режима колонны.

В настоящей работе сделана попытка по фактическим данным установить зависимость выхода газойлевых фракций через верх вакуумной колонны от нескольких более доступных определяющих этот выход параметров. С этой целью проведено обследование 21 промышленной вакуумной ступени установок АВТ, работающих на различных режимах и сырье. Количество нефтепродукта, отводимого через верх колонны, определяли двумя методами: по приросту непосредственно слоя нефтепродукта в специальной емкости за определенное время или по концентрации нефтепродукта в воде и общему ее расходу в вакуумсоздающей системе.



Зависимость количества газойлевых фракций, отводимых с верха колонны, от расхода водяного пара:

$\frac{G}{m}$ — количество газойлевых фракций с верха колонны, доли от потенциального содержания фракций, выкипающих до 350°C в мазуте;

Z — расход водяного пара в низ колонны, % на мазут

В результате обработки данных на ЭВМ «Минск-22» получена следующая зависимость:

$$G = 0,056 \cdot t^{0,67} \cdot P^{-0,37} \cdot Z^{0,42} \cdot m.$$

Расшифровка буквенных обозначений указана в таблице. Определив загрузку, размеры барометрического конденсатора рассчитывают по известным методикам [1]. Как видно из уравнения, выход газойлевых паров с верха колонны (G) в большей степени зависит от содержания дизельных фракций в мазуте (m).

Влияние этого фактора отмечалось в литературе ранее и другими исследователями [2—4]. Потери светлых нефтепродуктов через барометрический конденсатор при переработке мазута с разным содержанием в нем дизельных фракций (7,9 и 3,6%), выкипающих до 350°C , составили соответственно 4,1 и 0,7% на нефть. Следует, однако, отметить, что увеличение G не прямо пропорционально m , а (при тех же t и P) зависит еще от количества водяного пара, подаваемого в низ колонны.

На рисунке по данным таблицы построена зависимость $\frac{G}{m}$ от Z , показывающая, что чем меньше Z , тем меньше выход га-

Результаты обследования промышленных колонн

Установка, завод	Сырье колон- ны — мазут от нефти	Верх колонны		Расход водя- ного пара, % на мазут (z)	Содержание фракций до 350°С в мазуте, об. % (m)	Количество газойлевых паров, % на мазут			Отклонение расчет- ного значения по формулам от фактического, %			
		температура, °С (t)	давление, мм рт. ст. (p)			фактическое	расчетное		по предло- женной формуле	по формуле Дальтона	по предло- женной	по Дальтону
							8	9				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
АВТ-2 (Ново- куйбышевский НХК)	Туймазинской	108	54	1,3	10,0	3,9	3,3		—15,4			
»	»	92	54	1,7	11,5	4,5	3,8	0,3	—15,6	—93,0		
АВТ-8 (Ново- куйбышевский НХК)	Ромашкинской	82	115	1,6	5,5	1,1	1,2	0,01	+9,1	—99,0		
»	»	85	212	1,5	6,0	1,3	1,1	0,01	—15,4	—99,0		
АВТ-9 (Ново- куйбышевский НХК)	»	90	114	0,6	6,7	1,1	1,3	0,01	+18,2	—99,0		
АВТ-10 (Ново- куйбышевский НХК)	Мухановской	208	153	2,0	10,8	5,1	4,5	3,2	—11,8	—37,0		
АВТ (Грознен- ский НПЗ)	Ставро- польской	103	42	5,7	5,0	3,7	3,3	0,6	—10,8	—84,0		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВТ-7 (Грозненский НПЗ)	Ставропольской	178	63	1,1	12,0	3,9	4,7	2,8	+20,5	-28
»	Малгобекской	175	54	1,2	8,0	4,2	3,6	0,9	-14,3	-78,0
ВТ-7 (Грозненский НПЗ)	Малгобекской	185	74	1,2	7,0	3,4	2,9	1,0	-14,7	71,0
»	»	195	87	1,2	6,5	2,8	2,6	0,4	-7,1	
ВТ-7 (Грозненский НПЗ)	Ставропольской	173	91	1,2	6,0	1,7	1,8		+5,9	-77
АВТ-11 (Грозненский НПЗ)	Анастасьевской	155	65	3,7	19,5	14,8	12,8		-13,5	
АВТ-1 (Грозненский НПЗ)	Грозненской	116	60	0,3	18,0	2,9	3,3	0,03	+13,8	-99
»	»	121	61	1,3	13,5	4,3	4,6	1,0	+7,0	-77,0
АВТ-1 (Грозненский НПЗ)	»	121	55	1,3	19,0	7,5	6,8	3,0	-9,3	-60
»	»	117	62	1,1	28,0	8,0	8,5	4,0	+6,3	-50,0
АВТ-2 (Уфимский НПЗ)	Тюменской	80	255	1,3	8,0	1,0	1,2		+20	
АВТ-2 (Полоцкий НПЗ)	Из нефтепровода «Дружба»	92	50	0,13	7,5	0,8	0,9		+12,5	
АВТ-1 (Полоцкий НПЗ)	»	89	105	0,98	6,0	1,3	1,2		-7,7	
АВТ-5 (Сызранский НПЗ)	Ставропольской +покровской	130	260	0,85	10,0	2,1	1,8		-14,3	

зойлевых фракций с верха колонны (в долях от содержания их в мазуте).

Эту зависимость также можно использовать для грубой оценки G по величине z , если известен состав мазута (m). Снижение остаточного давления в колонне (p), как видно из формулы, оказывает меньшее влияние по сравнению с остальными определяющими параметрами. Последнее указывает на то, что углубление вакуума в колонне с целью увеличения суммарного отбора дистиллятов от мазута не приводит к пропорциональному увеличению загрузки, а следовательно, и размеров барометрического конденсатора.

Отклонение данных, вычисленных по предложенной формуле, по сравнению с экспериментальными не превышает 20 относительных %. Отклонения по формуле Дальтона $28 \div 99\%$.

Из полученного математического выражения для расчета загрузки барометрического конденсатора нефтяными парами следует, что при содержании фракций до 350°C в мазуте не более 5%, температуре верха колонны 70°C , давлении 70 мм рт. ст., расходе водяного пара не более 1,5% количество этих паров не превысит $1,0 \div 1,1\%$. Кроме того, можно также определить любой из параметров при условии, если известны G и другие параметры, входящие в математическое выражение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмирджанов Р. Т. Примеры расчетов нефтезаводских процессов и аппаратов. Баку, Азнефтенздат, 1957.
2. Nelson W. L. „Oil and Gas I“, May, 14, 1956, № 19, 171.
3. Nelson W. L. „Oil and Gas I“, May, 56, 1958, № 31, 107.
4. Nelson W. L. „Oil and Gas I“, April, 5, 1951, 100.

**А. В. ЛЮТЕР, А. В. НЕЯГЛОВ, Н. Ю. ЛЕПКЕ,
А. И. ЩЕРБИНИН, Э. Д. ШУЛЬЖЕНКО, В. И. ПЯТИЛЕТОВ,
В. А. ШАЛИМОВ, В. С. МИЛЮТКИН, З. Х. ГАЛЕЕВА**

ОСВОЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ-НОСИТЕЛЯ Ж1

В настоящее время широкое применение в копировально-множительной технике получили электрофотографические аппараты с жидкостным электрографическим проявителем, основную часть которого составляет специальная жидкость-носитель.

К качеству жидкости-носителя предъявляют ряд требований:

а) она не должна обладать токсичностью и неприятным запахом;

б) должна иметь достаточно высокое удельное объемное электрическое сопротивление;

в) быть безопасной в пожарном отношении, но быстро испаряться, что определяет дополнительные требования к относительной летучести и температуре вспышки.

До настоящего времени в качестве жидкости-носителя в копируемых аппаратах применяли уайт-спирит. У него высокое содержание ароматических углеводородов (до 16—18%) и резкий неприятный запах. Он оказывает токсичное действие на обслуживающий персонал и не может быть рекомендован к широкому применению в копируемой технике. Поэтому в качестве жидкости-носителя, не обладающей указанными недостатками, ГрозНИИ предложил использовать фракцию 170—190° С (жидкость-носитель Ж1), выделенную из мотоалкилата и очищенную от неприятного запаха.

Исследовали несколько способов очистки растворителя от этих соединений: серной кислотой и щелочью различных концентраций при разных температурах, а также адсорбционные методы очистки различными адсорбентами. Наиболее эффективным оказался способ адсорбционной очистки при помощи алюмосиликатной крошки (АСК).

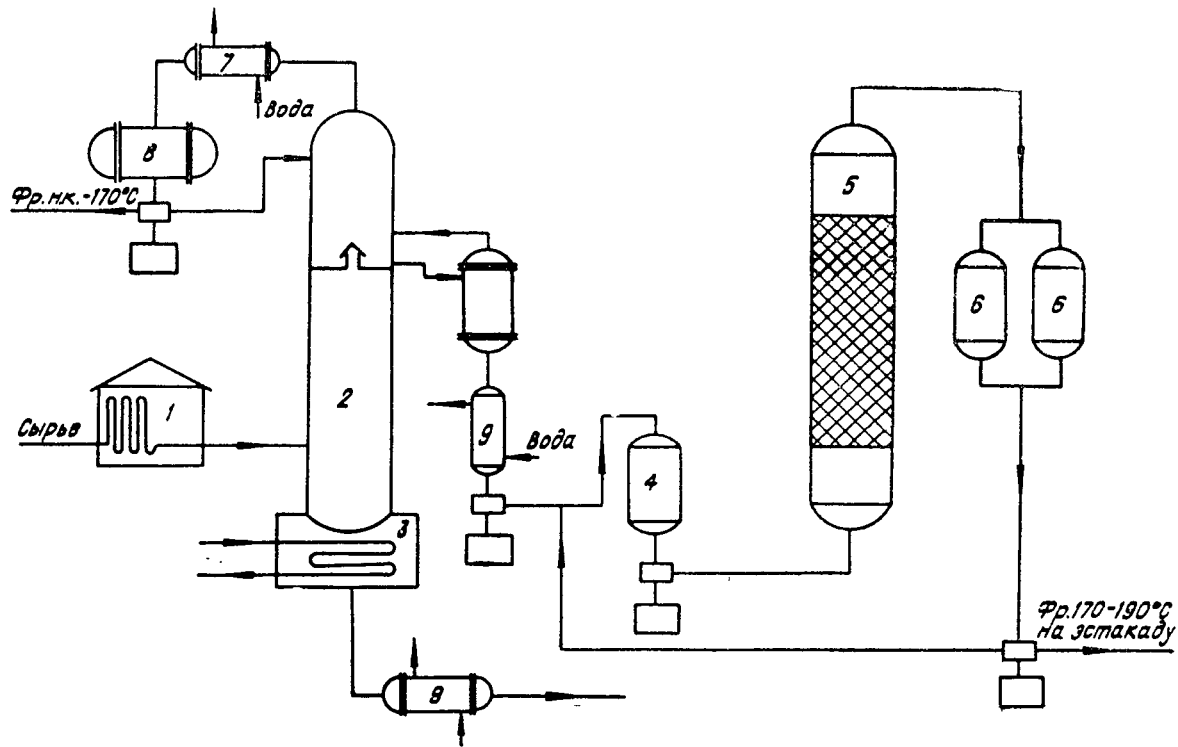
На пилотной установке ГрозНИИ успешно проведено несколько серий опытов по получению растворителя, положительные результаты которых позволили совместно с СКБ «Оргтехника» (Вильнюс) разработать и утвердить технические условия на жидкость марки Ж1 (ТУ 38-4034—76).

На основе результатов исследований ГрозНИИ запроектированы узлы по выделению жидкости-носителя на установках алкилирования п/о «Ярославнефтеоргсинтез», «Грознефтеоргсинтез» и «Омскнефтеоргсинтез». В ближайшее время предполагают их промышленную реализацию. Возникла необходимость в организации выпуска промышленной партии носителя на одном из предприятий отрасли с целью проверки эффективности предложенной технологии и качества выработанного продукта.

Анализ показал, что после небольшой реконструкции наиболее подходящей является установка пиролиза опытного завода НИИОС (Новокуйбышевск), на которой имеется печь для нагрева сырья и колонна четкой ректификации с 86 тарелками колпачкового типа.

Установка была реконструирована и работала по следующей схеме: мотоалкилат, нагретый в печи, поступал в колонну. С верха колонны отбирали легкую фракцию (н. к. — 170° С), а тяжелую (190° С — к. к.) — с низа (рисунок).

Для обеспечения оптимальных условий была предусмотрена



Принципиальная технологическая схема узла получения жидкости Ж1:
 1 — печь; 2 — колонна; 3 — куб; 4 — промежуточная емкость; 5 — адсорбер; 6 — емкость готовой фракции Ж1; 7 — водяной конденсатор-холодильник; 8 — рефлюксная емкость; 9 — холодильник

возможность подачи в колонну дополнительного тепла путем циркуляции горячей струи дифенильной смеси через куб колонны.

Жидкость-носитель (фракция 170—190° С) отбирали в виде бокового погона с так называемой «глухой тарелки» и после охлаждения накапливали в промежуточной емкости. Из этой емкости фракция насосом подавалась в адсорбер, с верха которого она поступала в парк готовой продукции.

При наличии в сырье около 10% легких фракций, выкипающих до 170° С, отбор целевой фракции должен производиться с 60-й тарелки. В этом случае обеспечивается 98%-ный отбор фракции 170—190° С от потенциала при содержании примесей в ней не более 5%.

В технические проекты узлов выделения жидкости Ж1 в качестве адсорбента была заложена алюмосиликатная крошка (АСК) — адсорбент № 1. Однако в связи с тем, что производство АСК в ближайшие годы прекращается, возникла необходимость проверки в промышленных условиях работы блока адсорбционной очистки на новом, более перспективном адсорбенте и наработки промышленной партии растворителя (адсорбент № 2). Исследования, проведенные с этим адсорбентом в лабораторных и пилотных условиях, показали, что практически полное отсутствие неприятного запаха достигается при соблюдении следующих условий:

Слой адсорбента	Неподвижный
Отношение высоты слоя к диаметру	Не менее (8—10):1
Движение жидкости	Снизу вверх
Объемная скорость подачи жидкости	Не выше 0,4 ч ⁻¹

Рекомендуемый адсорбент обладает адсорбционной емкостью (по примесям), аналогичной АСК, но имеет ряд технологических преимуществ: лучший гранулометрический состав (отсутствие мелких частиц и пыли, которые резко увеличивают гидравлическое сопротивление слоя адсорбента), лучшие условия выгрузки адсорбента и т. д. При получении промышленной партии Ж1 в адсорбер установки был загружен свежепрокаленный адсорбент № 2. Проведенные работы полностью подтвердили его высокие адсорбционные свойства при очистке жидкости-носителя.

После реконструкции опытная установка была опрессована, продута горячим инертным газом (с целью освобождения от остатков воды и воздуха) и выведена на режим, близкий к расчетному:

Температура входа сырья в колонну, °С	200—220
Температура верха, °С	150—165
Температура в кубе, °С	200—210
Температура на «глухой тарелке», °С	180

Нагрузка по сырью, кг/ч	900
Отбор легких фракций, кг/ч	100—110
Отбор целевого продукта с «глухой тарелки», кг/ч	260—270
Отбор кубового остатка, кг/ч	530

Проба жидкости-носителя, отобранная из первой товарной емкости, по всем показателям отвечала требованиям ТУ, кроме одного — обладала низким объемным электрическим сопротивлением ($4,7 \times 10^{11}$ Ом/см) и имела светло-соломенный цвет. Причиной явилось наличие мелкодисперсной ржавчины, которая была смыта продуктом из трубопроводов и со стенок емкости. Для устранения этого недостатка при получении растворителя емкость и трубопровод были тщательно вычищены и промыты синтетическим спиртом, а продукт в дальнейшем полностью отвечал требованиям ТУ 38—4034—76 (таблица). Это обстоятельство должно быть учтено при пуске промышленных узлов для получения жидкости-носителя Ж1.

**Физико-химические свойства жидкости-носителя Ж1,
полученного на опытном заводе НИИОС (Новокуйбышевск)**

Показатели	По требованиям ТУ 38-4034—76	Фактические
Плотность при 20° С, г/см ³	Не более 0,760	0,750
Фракционный состав по ГОСТ 2177—66*, °С:		
температура начала кипения	Не ниже 170	168
10% перегоняется при температуре		170
50% перегоняется при температуре		174
90% перегоняется при температуре		178
температура конца кипения	Не выше 190	185
Температура вспышки, определенная в закрытом тигле, °С	Не ниже 46	48
Относительная летучесть по сравнению с этиловым эфиром	Не более 100	79
Кислотность, мг КОН на 100 мл про- дукта	Не более 0,5	Отсутствие
Удельное объемное электрическое со- противление, Ом/см	Не менее 1×10^{13}	$1,35 \times 10^{14}$
Содержание механических примесей и воды	Отсутствие	Отсутствие

* Отклонение фракционного состава и плотности от нормируемых не является браковочным признаком.

На основании данных, полученных при промышленном выпуске растворителя Ж1, можно сделать следующие выводы:

1. Впервые в СССР получена промышленная партия жидкостеносителя Ж1, по качеству не уступающей лучшим зарубежным образцам.

2. Рекомендуемый адсорбент № 2 обеспечил практически полную очистку жидкостеносителя Ж1 от примесей и неприятного запаха, и он может быть использован для аналогичных целей на промышленных установках.

3. Для обеспечения нормальной работы узла получения Ж1 необходимо предусмотреть:

несколько емкостей в парке готовой продукции;

промежуточную емкость между блоками ректификации и адсорбции;

линию рисайкла готовой продукции после адсорбции в промежуточную емкость.

В. В. ЛОЗИН, А. К. МАНОВЯН,
Д. А. ХАЧАТУРОВА, Ю. И. ЛИПЕРТ

АБСОРБЦИЯ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

При процессе карбамидной депарафинизации дизельных топлив «Эделеану», как известно, в качестве растворителя используют легколетучий дихлорметан (ДХМ), количество которого в системе составляет около 1200 т.

В 1973 году в Грозном вошла в строй крупная установка карбамидной депарафинизации (УКД) по этому процессу. Во время эксплуатации был выявлен ряд крупных дефектов процесса и аппаратурного оформления (большие потери ДХМ через систему «вентгаз» — систему «дыхания» всех аппаратов и емкостей, содержащих ДХМ, компримирования и конденсации ДХМ из газовой воздушной смеси и сброс несконденсированной части смеси в атмосферу).

Фактические потери ДХМ в смеси с воздухом — около 6—7 кг/т сырья, или около 10 т/сут. В связи с тем, что это приводило к значительному загрязнению воздушного бассейна вредными парами ДХМ и потери дорогостоящего растворителя, была проведена исследовательская работа по полному улавливанию паров ДХМ из газовой воздушной смеси путем абсорбции их дизельным топливом, поступающим на депарафинизацию. Такое решение представлялось наиболее оптимальным, потому что исключало стадию десорбции (поскольку дизельное топливо в процессе депарафинизации смешивается с ДХМ, а улавли-

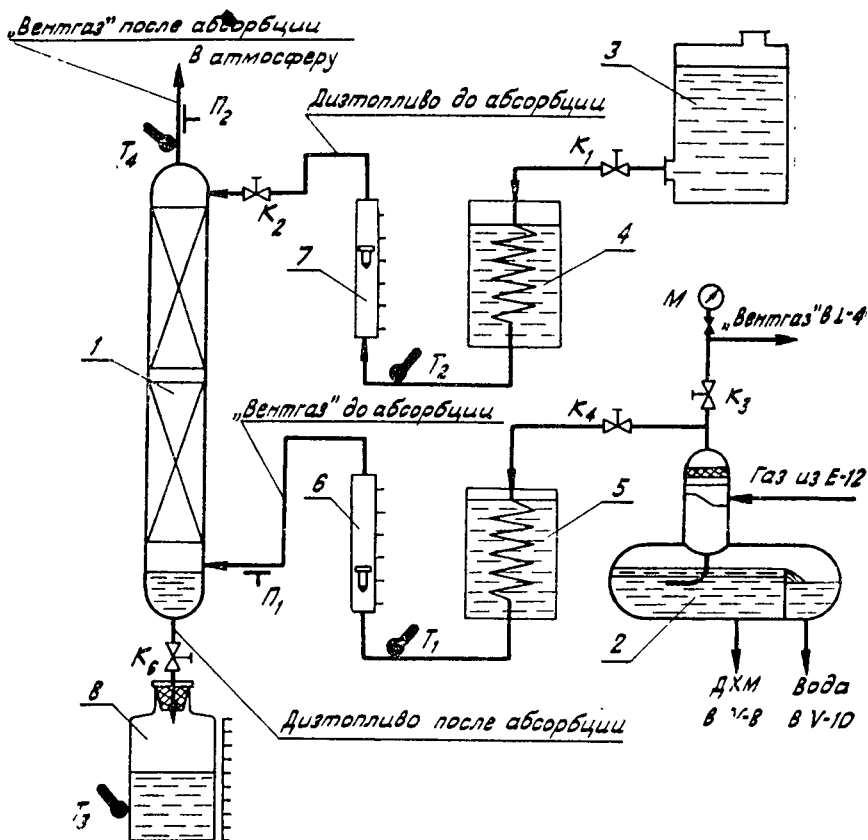


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования абсорбции хлористого метилена дизельным топливом:

1 — насадочная абсорбционная колонка; 2 — сепарационная емкость V-18; 3 — емкость свежего дизельного топлива; 4, 5 — холодильники; 6, 7 — ротаметры; 8 — отградуированная емкость насыщенного дизельного топлива; Т₁—4— ртутные термометры; П₁—2 — места отбора газовых проб; М — манометр; К₁-5 — краны

вание последнего из газозвушной смеси выполняло бы роль первой стадии смешения).

Поскольку литературные данные об абсорбции ДХМ дизельным топливом отсутствовали, была проведена серия опытов по получению экспериментальных данных в широком диапазоне изменения параметров процесса для выбора оптимальных режимных показателей процесса абсорбции.

Дизельное топливо подавали (рис. 1) на верх абсорбционной насадочной колонки (высота 1 м, диаметр 35 мм, насадка

из нихромовой спирали 6×3 мм), а снизу поступал «вентгаз». Экспериментальную работу проводили непосредственно на УКД, что позволило подавать в колонку реальный «вентгаз» из промышленной емкости V-18.

Охлаждение и нагрев газа и жидкости осуществляли в холодильниках 4 и 5. Расход дизельного топлива и «вентгаза» измеряли ротаметрами, а «вентгаз» — дополнительно газовыми часами ГСБ-400 (таблица) в зависимости от его расхода. Переменными параметрами были температура дизтоплива и «вентгаза» и соотношение абсорбент—газ (L/V). Отобранные пробы «вентгаза» на входе и выходе из абсорбера анализировали на газоанализаторе «Орса» на содержание ДХМ, CO_2 , O_2 , N_2 . Эффективность абсорбционного процесса оценивали относительным коэффициентом извлечения ключевого компонента ДХМ, который определяли из соотношения

$$\varphi = \frac{V_1 - V_2}{V_1},$$

где φ — коэффициент извлечения компонента;
 V_1 и V_2 — количество ДХМ в газе соответственно до и после абсорбции.

На основании экспериментальных данных получены зависимости коэффициента извлечения ДХМ от удельного расхода абсорбента, от средней температуры абсорбции (рис. 2). При $L/V = 40\text{—}60$ кг/м^3 температуру абсорбции целесообразно иметь $25\text{—}30^\circ\text{C}$, что обеспечивает практически полное извлечение ДХМ из «вентгаза».

Экспериментально было выявлено также влияние линейной скорости газа в абсорбере на эффективность абсорбционного поглощения ДХМ дизтопливом (рис. 2). Оптимальной является скорость $0,8\text{—}1,1$ м/с.

Абсорбция хлористого метилена, как и любой абсорбционный процесс, происходит с выделением тепла. Абсорбент — дизельное топливо в проведенных опытах разогревался на $3\text{—}15^\circ\text{C}$ в колонке высотой 1 м (таблица). В промышленных абсорбционных колоннах, имеющих $15\text{—}30$ тарелок, при разделении различных углеводородных газов разогрев абсорбента по высоте аппарата составляет $10\text{—}20^\circ\text{C}$ [1]. Однако применительно к УКД, где соотношение дизельное топливо — «вентгаз» составляет $40\text{—}60$ кг/м^3 , нагрев абсорбента всего $3\text{—}5^\circ\text{C}$, т. е. тепло абсорбции снижается за счет большого количества свежего абсорбента.

Процесс абсорбции хлористого метилена из «вентгаза» дизельным топливом зависит от режима работы абсорбера. Определяющими параметрами при этом являются удельный рас-

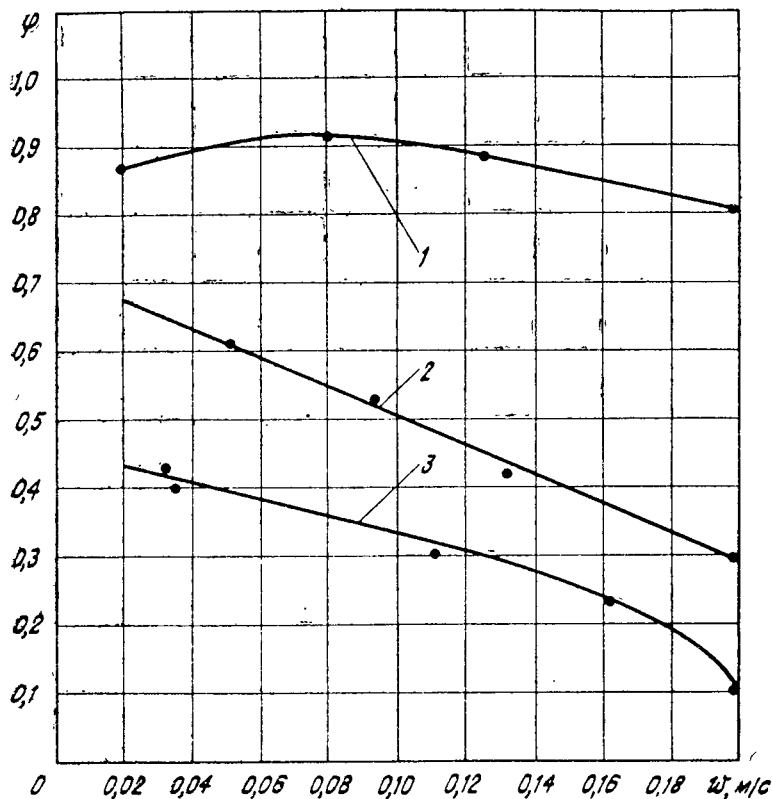


Рис. 2. Изменение коэффициента извлечения ДХМ (φ) в зависимости от линейной скорости газа в абсорбере:
 1— $L/V=30 \text{ кг/м}^3, t_A=15^\circ\text{C}$; 2— $L/V=9 \text{ кг/м}^3, t_A=25^\circ\text{C}$;
 3— $L/V=4 \text{ кг/м}^3, t_A=30^\circ\text{C}$

ход абсорбента (соотношение абсорбент—газ) и средняя температура процесса. С увеличением удельного расхода дизельного топлива коэффициент извлечения хлористого метилена увеличивается (рис. 3). В зависимости от средней температуры абсорбции увеличение коэффициента извлечения ДХМ различно при возрастании удельного расхода абсорбента. Так, при средней температуре абсорбции 10°C увеличение коэффициента извлечения φ очень интенсивное (до $L/V = 20 \div 24 \text{ кг/м}^3$). Дальнейшее увеличение расхода абсорбента не повышает φ .

С повышением температуры абсорбции градиент увеличения φ с возрастанием L/V понижается (рис. 4). Снижение средней температуры абсорбции способствует более эффективному абсорбционному поглощению ДХМ из «вентгаза», однако

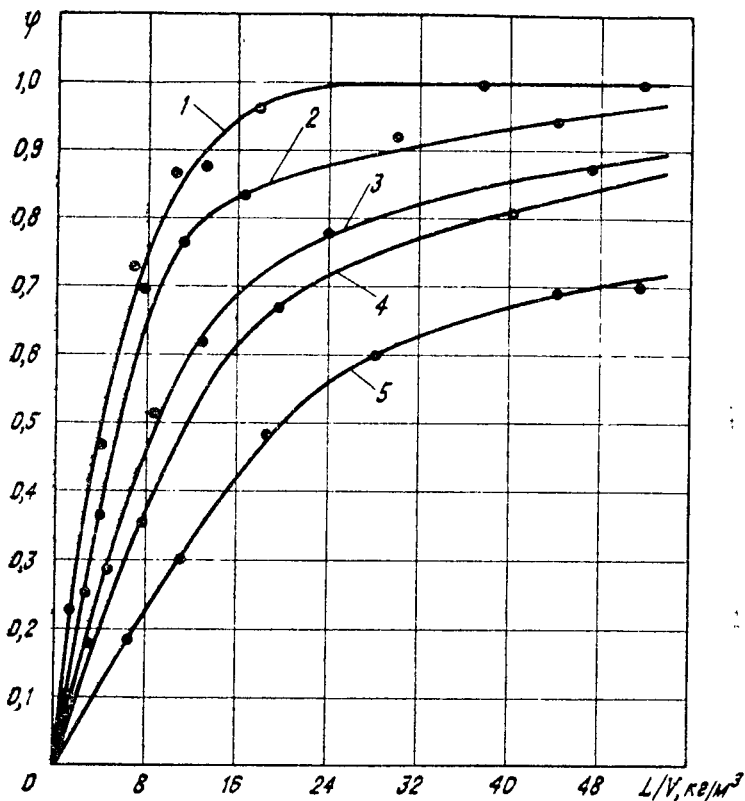


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения ДХМ от удельного расхода дизельного топлива:
1—5 — температура t_A соответственно 10, 15, 25, 30, 40°С

при температуре ниже 10°С абсорбция сопровождается конденсацией ДХМ, так как его температура кипения в чистом виде равна 41°С.

На основании экспериментальных данных и с учетом параметров основного технологического процесса депарафинизации были определены наиболее оптимальные условия процесса прямой абсорбции ДХМ из «вентгаза» на УКД $L : V = 50 \div 60$, температура абсорбции 25—30°С, скорость газа 0,8—1,1 м/с, давление 1 ати. Для равномерного распределения выделяющегося при абсорбции тепла рекомендовали абсорбент подавать в 3 точки по высоте абсорбера.

На основании этих данных УКД была дооборудована узлом абсорбции, длительная эксплуатация которого подтвердила результаты проведенного исследования. ДХМ в «вентгазе» после

**Результаты опытов
по абсорбции хлористого метилена дизельным топливом**

Продолжи- тельность опыта, мин	Расход «вентгаза», м ³ /ч	Расход ди- зельного топлива, кг/ч	Соотношение абсорбент — газ, кг/м ³	Содержание ДХМ в «вентгазе», м ³ /ч		Коэффициент извлечения ДХМ	Температура, °С			
				до абсорбера	после абсорбера		«вентгаз»		ДИЗТОПЛИВО	
							до абсорбера	после абсорбера	до абсорбера	после абсорбера
20	0,070	1,25	17,8	0,0042	0,0015	0,62	20	28	29	30
20	0,120	1,68	14,0	0,0072	0,0031	0,57	19	28	29	30
30	0,080	2,36	20,9	0,0056	0,0018	0,68	19	28	29	30
30	0,100	3,50	35,0	0,0060	0,0013	0,79	20	28	29	31
12	0,498	1,64	3,3	0,0403	0,0328	0,19	20	25	22	26
10	0,498	0,59	1,2	0,0403	0,0358	0,11	20	16	7	24
8	0,498	2,89	5,9	0,0403	0,0276	0,34	19	16	8	26
6	0,498	15,2	30,4	0,0403	0,0032	0,92	19	20	9	27
17	0,235	2,11	9,0	0,0228	0,0066	0,71	5	24	8	24
15	0,222	2,40	10,7	0,0184	0,0079	0,57	22	28	26	29
13	0,200	2,91	14,6	0,0166	0,0056	0,66	22	27	26	30
10	0,200	2,82	14,1	0,0194	0,0023	0,88	5	22	8	26
12	0,196	9,16	46,7	0,0314	0,0006	0,98	18	26	18	25
11	0,144	8,21	57,0	0,0230	0,0023	0,90	18	27	26	30
10	0,053	14,4	253	0,0085	Отсут.	1,00	18	28	25	31
9	0,360	18,7	52,0	0,0576	Отсут.	1,00	7	10	8	14
12	0,881	1,22	1,4	0,1410	0,1086	0,23	10	22	7	25
9	0,800	5,28	6,6	0,1282	0,0423	0,67	17	23	7	23
8	0,822	6,83	8,2	0,1315	0,0381	0,71	18	26	7	26

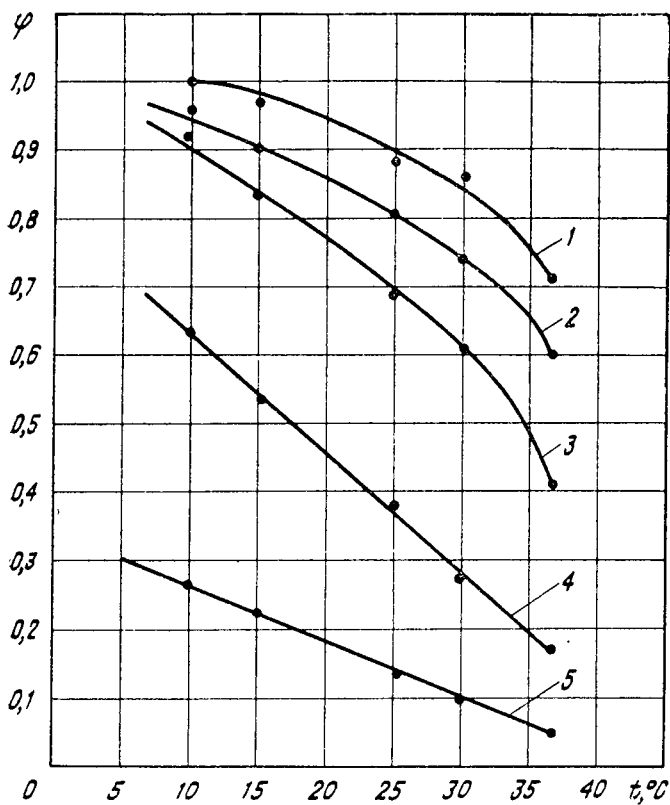


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения ДХМ от средней температуры абсорбции:
 1—5 — удельный расход абсорбента (L/V) соответственно 50, 30, 16, 6 и 2 кг/м^3 .

абсорбера, как правило, отсутствует или содержится в количестве долей процента, что позволяет почти полностью исключить потери ДХМ с «вентгазом», экономить до 10 т/сут ДХМ и получить экономический эффект около 200 тыс. руб./год.

На описанный новый способ абсорбции было получено авторское свидетельство СССР [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А. С. Технология углеводородных газов. М.—Л., Гостехиздат, 1946.
2. Авторское свидетельство СССР, № 553238. — «Бюллетень изобретений», 1977, № 13.

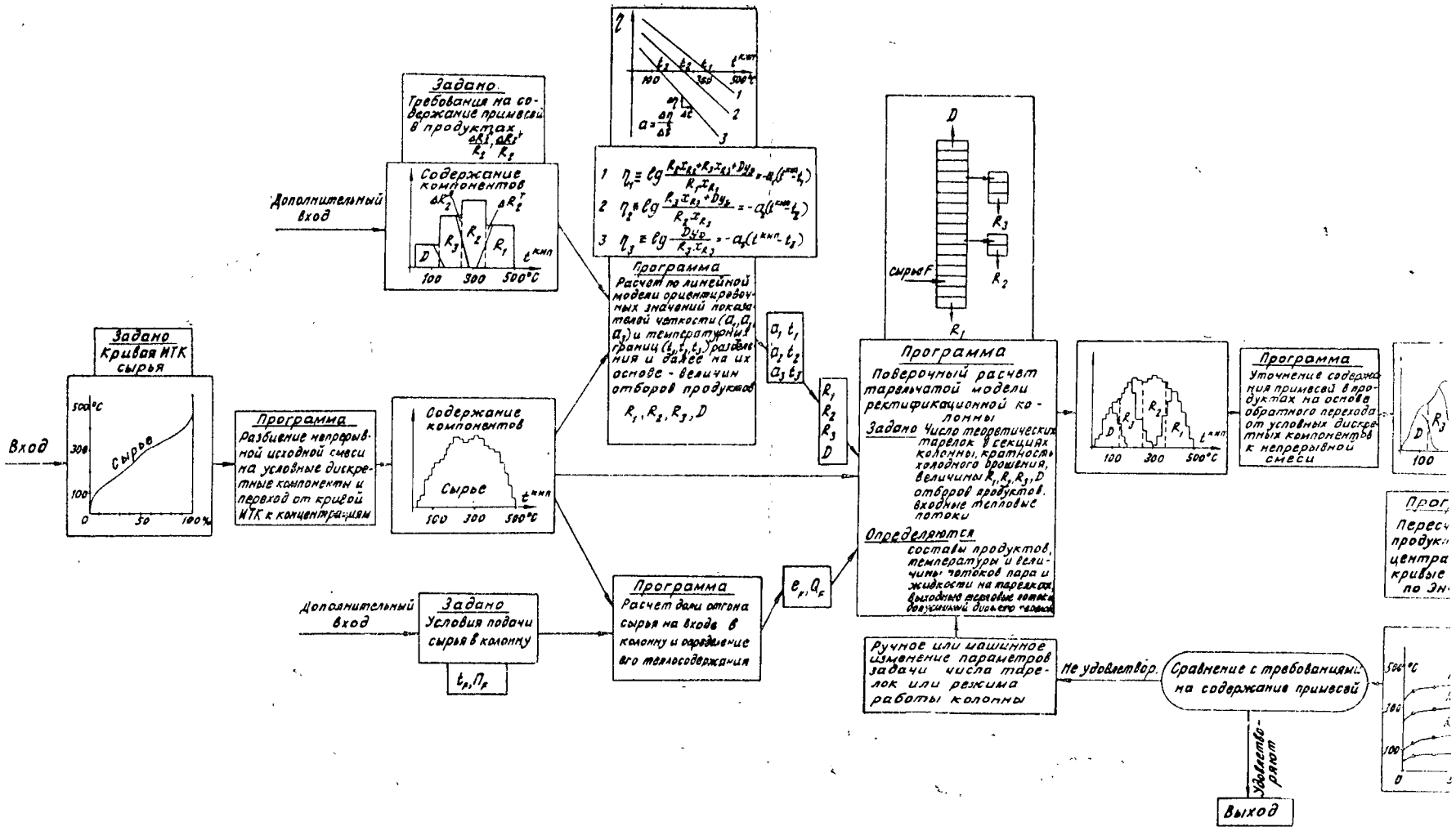
СИСТЕМА ПРОГРАММ КС-5 ДЛЯ РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН И КОМПЛЕКСОВ

Развитие научно-исследовательских работ в институте по головным направлениям стимулирует также работы общего характера, в частности разработку технологических схем ректификационных блоков для подготовки сырья или выделения продуктов. Увеличилось количество запросов на выполнение вычислительных работ в этой области. Разработанные ранее программы расчетов ректификационных колонн КС-4 и КС-3 [1, 2] не обладают достаточной универсальностью и становятся сдерживающим фактором в развитии этого направления. В связи с этим в 1975—1976 годах в ГрозНИИ была проведена работа по усовершенствованию программ для расчета ректификационных колонн в направлении повышения надежности их работы, приспособления к расчету разделения непрерывных смесей (нефтей и нефтепродуктов), к организации расчетов ректификационных блоков, состоящих из нескольких взаимосвязанных колонн, в направлении расширения круга колонн, доступных для расчета (включая чисто укрепляющие или чисто отгонные колонны, а также испарители для однократного испарения смесей), круга показателей, вычисляемых по результатам расчета колонны (включая укрупненные технико-экономические показатели), в направлении уточнения расчетов теплофизических свойств компонентов.

В связи с возросшими в результате этих усовершенствований возможностями комбинирования и самостоятельного употребления отдельных подпрограмм и программных блоков получившийся комплекс правильнее рассматривать как систему программ для решения различных задач в области технологических расчетов ректификационной аппаратуры, а не как одну программу поверочного расчета отдельной ректификационной колонны.

Система программ КС-5 составлена на алгоритмическом языке Фортран (версия ИФВЭ-67) и реализована на ЭВМ «Минск-22». В использованной версии Фортрана имеется оператор загрузки LOAD, вызывающий части программы с магнитной ленты в оперативную память и позволяющий тем самым создавать программы, значительно превышающие объем оперативной памяти и ограниченные только длиной магнитной ленты.

Программы, собираемые из набора подпрограмм КС-5, имеют в различных вариантах длину от 6000 до 40 000 машинных



Блок-схема основного варианта КС-6

слов при объеме оперативной памяти 8192 слова. По сравнению с обычным вариантом Фортрана-IV версия ИФЗ-67 имеет сокращенные возможности, но этот недостаток в некоторой степени компенсируется возможностью применять в текстах программ наряду с операторами Фортрана команды, записанные в машинном коде, что позволяет создавать гибкие, достаточно удобные в работе программы.

Система программ состоит из 3 частей:

- 1) программ подготовки к расчету тарельчатой модели колонны;
- 2) программы самого расчета тарельчатой модели;
- 3) программ выдачи на печать результатов расчета колонны, а также вычисления и распечатки различных вторичных показателей.

Схема компоновки основного варианта программы из блоков приведена на рисунке.

Первая группа программ осуществляет ввод исходных данных и преобразование их к виду, необходимому для расчета тарельчатой модели колонны.

Предполагают, что сырье является непрерывной смесью углеводородов. Состав сырья задают обычно кривой ИТК, данные о которой вводят в машину в виде координат дискретных точек. Между точками кривая ИТК интерполируется полиномом 3-й степени. Аналогично в виде координат дискретных точек вводят кривые зависимости средних молекулярных масс и плотностей компонентов от их температур кипения.

Для расчета тарельчатой модели непрерывную смесь заменяют набором условных дискретных компонентов. Задание на дискретизацию дают в виде таблицы температурных границ условных компонентов, которую готовят вручную и вводят в машину в качестве исходного массива. Температуру кипения T_j условного компонента находят как средневзвешенную в соответствии с распределением плотности концентраций $\xi(T)$ на интервале температур выкипания данного компонента ($T_j^{FP} < T < T_{j+1}^{FP}$):

$$T_j = \frac{\int_{T_j^{FP}}^{T_{j+1}^{FP}} T \cdot \xi(T) dT}{\int_{T_j^{FP}}^{T_{j+1}^{FP}} \xi(T) dT}$$

Аналогично (как средневзвешенные) находят молекулярные массы и плотности условных компонентов. Истинные дискретные компоненты также представляют в виде непрерывных сме-

сей, выкипающих в узком (0,1—0,2° С) диапазоне температур. На кривой ИТК их изображают ступеньками, при этом для представления каждого компонента требуются две координатные точки.

Концентрации условных компонентов находят путем интегрирования плотностей концентраций:

$$f_j = \int_{T_j''}^{T_j'} \xi(T) dT$$

В порядке подготовки данных для расчета тарельчатой модели массовые концентрации и количество сырья переводят в мольные величины.

Интегрируемыми величинами в расчете колонны, как и в предыдущих программах КС-4 и КС-3, являются логарифмы η_j коэффициентов разделения компонентов между смежными секциями колонны. Они могут быть или заданы таблицей по опыту предыдущих расчетов, или определены с помощью факторов абсорбции и отпарки по величинам парового V_1 и жидкостного L_1 потоков на тарелках колонны и их температурам t_1 .

В свою очередь величины t_1 , V_1 , L_1 могут быть или взяты из предыдущих расчетов, или ориентировочно получены из известных величин продуктов и кратностей орошения в предположении постоянства орошения по секциям колонны.

В подготовительной части программы может быть вычислено тепло, вносимое сырьем в колонну. Обычно для этого по заданным температуре и давлению на входе в колонну определяют долю отгона сырья, составы паровой и жидкой фазы и их теплосодержание.

Вторая группа программ системы КС-5 выполняет собственно расчет тарельчатой модели колонны. Метод расчета в основных чертах остался таким же, как и в ранее разработанных программах КС-4 и КС-3 [1, 2], однако конкретная реализация алгоритма сильно изменилась. В большинстве формул от концентраций перешли к абсолютным количествам компонентов в том или ином потоке, а для пересчета составов от тарелки к тарелке использовали факторы абсорбции и отпарки. Эти изменения сделали формулы более единообразными, упростили вычисление логарифмов количеств компонентов при переходе от тарелки к тарелке.

Итерационное преобразование логарифмов коэффициентов разделения стали выполнять не в виде сложения их с невязками ω_j концентраций на тарелках разделения, а в виде расчета η_j с использованием факторов абсорбции и отпарки по величинам t_1 , V_1 , L_1 , полученным при выполнении процедуры

«от тарелки к тарелке» на предыдущей итерации. Это сделало итерационный процесс более устойчивым, легче стало его возобновление в случае каких-либо остановов, например, при решении уравнений, определяющих температуры на тарелках.

Был изменен также способ нормировки: от «вертикальной» χ — нормировки перешли к «горизонтальной» ΔT — нормировке. Ранее при нормировке величины η_j для всех компонентов увеличивали или уменьшали на одну и ту же величину χ , т. е. поднимали или опускали всю кривую $\eta(T)$ без ее деформации. В случае работы колонны с малой кратностью орошения участок кривой $\eta(T)$ в области, где η приблизительно равна нулю, обычно имеет меньший уклон, чем вся остальная кривая. Вертикальное перемещение кривой $\eta(T)$ приводит к смещению этого более пологого участка из области малых η , а на его месте оказывается более крутой участок. Это искажает характер зависимости $\eta(T)$ и замедляет сходимость итерационного процесса. В новом варианте нормировка только смещает пологий участок кривой по горизонтали на величину ΔT в области других температур кипения T , сохраняя форму кривой $\eta(T)$ в области η , приблизительно равной нулю. Такая нормировка описывается формулой:

$$\eta^{\text{норм}}(T_j) = \eta(T_j + \Delta T).$$

Она технически более сложна, так как требует определения величин η между узлами T_j путем интерполяции, это окупается более быстрой сходимостью.

Перечисленные усовершенствования процедуры расчета тарельчатой модели колонны позволили, в частности, рассчитывать колонны с вводом водяного пара с 3—4 теоретическими тарелками в отгонных секциях, в то время как ранее разработанная программа КС-3 могла рассчитывать колонны только с 1—2 тарелками в отгонных секциях.

После окончания расчета тарельчатой модели включается в работу третья группа программ, осуществляющая выдачу на печать результатов, а также вычисление дополнительных показателей. Основными результатами расчета тарельчатой модели являются величины потоков V_i , L_i на тарелках колонны и их температуры t_i .

Для условных компонентов, использованных при расчете тарельчатой модели, выдаются на печать логарифмы коэффициентов разделения η_j и составы продуктовых потоков как в процентах, так и в абсолютных единицах (кмоль или кг).

Специальная программа производит пересчет по методике Эдмистера кривой ИТК в кривую разгонки по ГОСТ 2177—71.

По известным величинам и составам потоков на тарелках определяют наименьший допустимый с точки зрения нагрузки по парам диаметр тарелки.

В одной из программ третьей группы, используя возможность расчета коэффициентов разделения по величинам t_1 , V_1 , L_1 и уже не прибегая к расчету тарельчатой модели, находят составы продуктов, соответствующих разбиению на очень узкие (например, одно- или двухградусные) условные компоненты. Печать таких составов из-за громоздкости не производят, а сразу подсчитывают суммарное содержание узкокипящих компонентов в заданных температурных границах, соответствующих целевым пределам выкипания рассматриваемых продуктов. Таким путем определяют содержание в продуктах как целевых компонентов, так и примесей. Эта несложная программа находит за несколько минут составы продуктов с практически любой степенью приближения к непрерывной смеси. Получение подобных результатов на стадии расчета тарельчатой модели значительно более трудоемко (на 2—3 порядка) и для ЭВМ «Минск-22» практически нереализуемо из-за малого объема оперативной памяти и невысокого быстродействия.

Кроме перечисленных, в третью группу программ входят программы расчета капитальных и эксплуатационных затрат по укрупненным показателям.

Однократное применение описанных выше программ позволяет провести поверочный расчет одной колонны. Чаще встречаются задачи проектного характера, когда надо подобрать какие-нибудь параметры колонны для получения нужных показателей по качеству продуктов или иным критериям. Система КС-5 легко позволяет после выполнения расчета тарельчатой модели и выдачи интересующих данных вернуться снова на подготовительную стадию, изменить одно или несколько исходных данных и повторить расчет. В некоторых типовых ситуациях такая процедура может быть автоматизирована. Например, составлена программа подбора кратности холодного орошения так, чтобы при заданной величине тепла, вводимого в колонну, соблюдался суммарный тепловой баланс.

Если заданы требования на содержание примесей в продуктах, то по специальной программе могут быть найдены параметры линейной модели [3] (показатели четкости и температурные границы разделения), при которых эти требования выполняются. Кроме того, при расчете линейной модели определяют величины продуктовых потоков, необходимые (но не достаточные) для получения заданных значений примесей. Показатели четкости используют как дополнительные ориентиры при подборе числа тарелок или кратности орошения колонны.

В том случае, когда уже рассчитана более или менее подходящая тарельчатая модель и для нее известны величины η_j , для них (аналогично линейной модели) могут быть найдены параметры линейного изменения имеющейся нелинейной зависимости η (Т) с соблюдением требований на содержание примесей в продуктах. Эти параметры линейного изменения также

можно эффективно использовать при подборе числа тарелок или кратности орошения.

Большие удобства представляет система КС-5 при расчете комплексов взаимосвязанных колонн. Для передачи информации о величинах и составах потоков, переходящих от колонны к колонне, необходимо составить небольшую дополнительную программу. Поскольку комплексы колонн имеют различную структуру, такую программу для каждого комплекса надо составлять индивидуально. Информация обо всех колоннах комплекса хранится на магнитной ленте. По мере надобности она вызывается в оперативную память, используется для расчета и вновь записывается на магнитную ленту. Подобная возможность представилась только при использовании алгоритмического языка Фортран и мониторинной системы ИФВЭ-67. На других алгоритмических языках (Алгамс, АКИ) такую систему программ для ЭВМ «Минск-22» создать не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сучков Б. А. Расчет ректификационных колонн на ЭВМ. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
2. Сучков Б. А., Алехина Л. Г., Андрушина А. А. Метод расчета сложных ректификационных колонн с учетом теплового баланса и ввода водяного пара. — В сб.: Исследование и ректификация нефтей и нефтепродуктов. Труды ГрозНИИ, вып. 26. Грозный, 1973, с. 111—118.
3. Сучков Б. А., Мановян А. К., Одинцов О. К., Савицкая И. В. Упрощенный метод расчета ректификации сложных смесей. — «Теоретические основы химической технологии», 1976, № 1, с. 25—30.

Б. А. СУЧКОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА И РАСЧЕТА ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

В программах расчета ректификационных колонн, разработанных в ГрозНИИ, широко используется понятие коэффициента разделения компонента между продуктами. Совокупность этих величин, записанная для всех компонентов, наглядно характеризует, как произошло разделение исходной смеси.

Пусть некоторый компонент содержится в ректификате D в количестве d (кг или кмоль) и в остатке R в количестве r . Индексы, указывающие номер компонента, ставить не будем, но будем иметь в виду, что величины d , r и далее β , A , S относятся к каждому из компонентов разделяемой смеси. Коэффициентом разделения является отношение [1, 2]:

$$\beta = \frac{d}{r}. \quad (1)$$

Для легкокипящих компонентов коэффициенты разделения обычно намного больше единицы. С уменьшением летучести коэффициенты разделения монотонно уменьшаются до величин порядка единицы в области распределяющихся компонентов и до очень малых значений для тяжелокипящих компонентов.

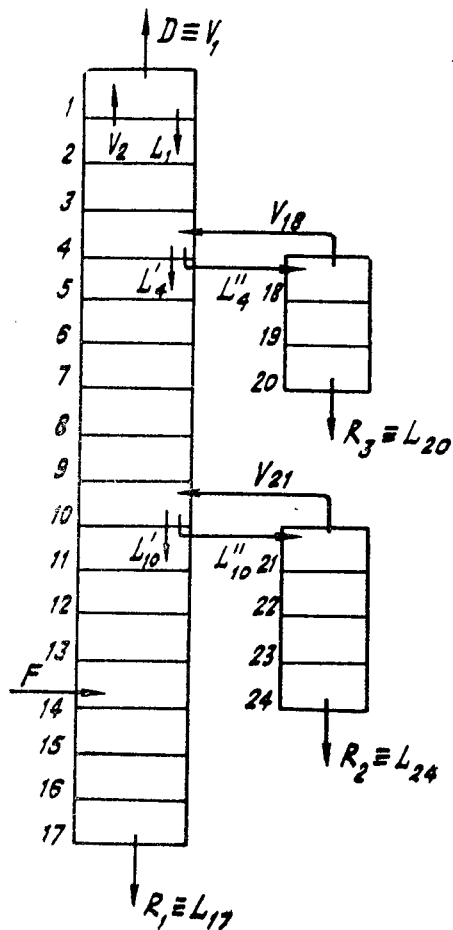


Рис. 1. Нумерация тарелок и потоков в сложной колонне:

V_1 — поток паров, поднимающихся с i -й тарелки; L_1 — поток жидкости, стекающей с i -й тарелки; L'_p — поток жидкости, стекающей с p -й тарелки разделения в основную колонну; L''_p — поток жидкости, подаваемой с p -й тарелки разделения в стриппинг

В сложной колонне со стриппингами для описания распределения компонентов между продуктами нужен уже не один, а $M-1$ коэффициент разделения, где M — число продуктовых потоков. Заметим, что в любом сечении колонны результирующий поток компонента (разность между его потоками в паре и жидкости) равен сумме его выходящих потоков, встречающихся за этим сечением. Тарелку питания и тарелки, с которых делаются отводы в стриппинги, можно считать точками разветвления результирующих потоков. Тогда коэффициенты разделения естественно определить как отношения результирующих потоков компонента, расходящихся по смежным секциям от точки разветвления. С учетом связи результирующих и продуктовых потоков выражения, определяющие коэффициенты разделения, записываются применительно к колонне, изображенной на рис. 1, следующим образом:

$$\beta_1 = \frac{d + r_3 + r_2}{r_1}, \quad (2)$$

$$\beta_2 = \frac{d + r_3}{r_2}, \quad (3)$$

$$\beta_3 = \frac{d}{r_3}. \quad (4)$$

Коэффициенты разделения могут быть найдены как по экспериментальным данным, так и из теоретических соображений. Многие важные свойства коэффициентов разделения можно получить из анализа их связей с профилями потоков и температур в колонне. Исходя из уравнений материального баланса и фазового равновесия можно выразить β через величины потоков пара V_i , жидкости L_i и их температур t_i на тарелках:

$$\beta = \frac{S_{p+1} \cdot (S_{p+2} \cdot (S_{p+3} \cdot \dots \cdot (S_n + 1) + \dots + 1) + 1) + 1}{A_p \cdot (A_{p-1} \cdot (A_{p-2} \cdot \dots \cdot (A_1 + 1) + \dots + 1) + 1)}, \quad (5)$$

где

$$A_i = \frac{L_i}{k_i \cdot V_i} \quad \text{— фактор абсорбции;}$$

$$S_i = \frac{k_i V_i}{L_i} \quad \text{— фактор отпарки;}$$

$k_i = k(t_i, P_i)$ — константа фазового равновесия данного компонента при условиях (для идеальных смесей — температуре t_i и давлении P_i), существующих на i -й тарелке;

i — текущий номер теоретической тарелки, считая сверху;

p — номер тарелки питания;

n — общее число тарелок в колонне.

В сложной колонне со стриппингами выражения $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ через величины t, V, L будут аналогичными. Приведем их для колонны, изображенной на рис. 1, используя в качестве индексов не общие выражения, довольно громоздкие в описании, а конкретные номера тарелок:

$$\beta_1 = \frac{S_{15} \cdot (S_{16} \cdot (S_{17} + 1) + 1) + 1}{A_{14} \cdot (A_{13} \cdot (A_{12} \cdot (A_{11} \cdot (A_{10}^{CM} + 1) + 1) + 1) + 1)}, \quad (6)$$

$$\beta_2 = \frac{S_{21} \cdot (S_{22} \cdot (S_{23} \cdot (S_{24} + 1) + 1) + 1) + 1}{A''_{10} \cdot (A_9 \cdot (A_8 \cdot (A_7 \cdot (A_6 \cdot (A_5 \cdot (A_4^{cm} + 1) + 1) + 1) + 1) + 1) + 1) + 1}; \quad (7)$$

$$\beta_3 = \frac{S_{18} \cdot (S_{19} \cdot (S_{20} + 1) + 1) + 1}{A_1'' \cdot (A_3 \cdot (A_2 \cdot (A_1 + 1) + 1) + 1) + 1}; \quad (8)$$

где $A_4^{cm} = \frac{L'_4}{L''_4} \cdot \frac{A''_4 \cdot A^*_{3,1} \cdot S^*_{18,20}}{A''_4 \cdot A^*_{3,1} + S^*_{18,20}};$

$$A_{10}^{cm} = \frac{L'_{10}}{L''_{10}} \cdot \frac{A''_{10} \cdot A^*_{9,4} \cdot S^*_{21,24}}{A''_{10} \cdot A^*_{9,4} + S^*_{21,24}};$$

$S^*_{18,20}$ и $S^*_{21,24}$ — выражения, стоящие в числителях формул (8) и (7) соответственно;

$A^*_{3,1}$ и $A^*_{9,4}$ — выражения, стоящие во внешних скобках знаменателей формул (8) и (7) соответственно;

$$A''_4 = \frac{L''_4}{k_4 \cdot V_4};$$

$$A''_{10} = \frac{L''_{10}}{k_{10} \cdot V_{10}};$$

L''_4 и L''_{10} — величины потоков жидкости, выводимой с тарелок 4-й и 10-й в стриппинги.

Отметим несколько свойств коэффициентов разделения.

В выражениях (5) — (8) величины t_1 , V_1 , L_1 являются общими для всех компонентов, и единственной переменной, несущей черты индивидуальности компонента, является константа фазового равновесия. Величины β явно не зависят от состава сырья. Содержание компонента в сырье влияет на β только в той степени, в какой оно изменяет величины t_1 , V_1 , L_1 .

Из этого, в частности, следует, что можно рассчитать разделение в колонне любого компонента, в том числе такого, который в исходной смеси не содержится, но может быть добавлен в малых количествах, практически не меняющих режима работы колонны (величин t_1 , V_1 , L_1).

Из анализа выражений (5) — (8) нетрудно сделать вывод, что компоненту с большей летучестью α всегда соответствует большая величина коэффициента разделения. Эта монотонность зависимости $\beta(\alpha)$ играет важную роль в формировании составов продуктов. При оценке различных вариантов разделения смеси она позволяет правильно ориентироваться в возможном распределении компонентов между выходными потоками. Не

учитывая это свойство и используя только концентрации, провести правильно такую ориентировку гораздо труднее.

Для непрерывных смесей, например таких, как нефти и нефтепродукты, коэффициенты разделения также являются непрерывными функциями. Аргументами этих функций удобнее брать не летучести компонентов, а их температуры кипения T при атмосферном давлении. Поскольку с увеличением T летучести монотонно уменьшаются, функции $\beta(T)$ являются монотонно убывающими.

Опираясь на описанные выше свойства, можно сказать, что задача расчета ректификационной колонны не столько определение составов продуктов, сколько нахождение величин потоков и температур на каждой из тарелок.

Ввиду очень широкого диапазона изменения величин β целесообразнее рассматривать их логарифмы $\eta = \lg \beta$. Характеристиками зависимости $\eta(T)$ удобно считать скорость $a = \left| \frac{d\eta}{dT} \right|$

уменьшения η с увеличением T и температуру кипения T_0 компонента, который делится поровну между результирующими потоками, расходящимися от рассматриваемой точки разветвления.

Первая величина показывает, сколь четко делится смесь, вторая — по какой границе происходит это деление.

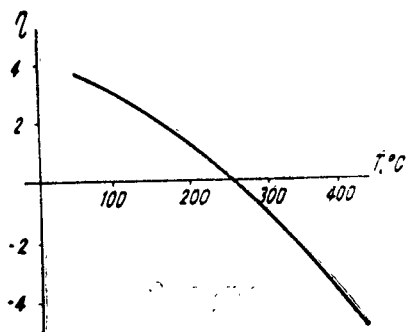
Особенно наглядным является графическое изображение зависимости $\eta(T)$. График $\eta(T)$ представляет собой монотонно убывающую кривую (рис. 2). Она слабо нелинейна. Важный для практических применений участок ее ($-1,5 < \eta < 1,5$), относящийся к области распределяющихся компонентов, можно при решении многих вопросов приближенно заменить прямой. На основе такой линеаризованной зависимости можно решать

многие задачи расчета процесса ректификации, в том числе проектного характера, например определение величин выходов продуктов и показателей четкости a деления смеси, требуемых для получения продуктов с заданным содержанием примесей. Подробнее этот вопрос освещен в работах [3, 4].

Важное применение нашли коэффициенты разделения при расчете тарельчатых моделей ректификационных колонн методом «от тарелки к тарелке».

Рис. 2. Типичный вид зависимости логарифмов коэффициентов разделения от температуры кипения компонентов

Расчет этот, как известно, начинается с ориентировочного задания составов продуктов, исходя из которых далее последова-



тельно рассчитываются с использованием уравнений материального и теплового балансов и фазового равновесия составы и величины потоков и их температуры на всех тарелках. По невязкам концентраций на тарелках разветвления составы продуктов корректируются — выполняется так называемое итерационное преобразование. Однако более первичным и более простым является на ряде этапов оперирование не с концентрациями, а с коэффициентами разделения. Так, в качестве начального шага целесообразнее задавать ориентировочные значения коэффициентов разделения, что легче сделать с учетом монотонности и приближительной линейности зависимости $\eta(T)$, а потом уже, исходя из η , определять составы продуктов. При переходе от итерации к итерации корректируют не концентрации компонентов продуктов по отдельности, а именно их отношения, являющиеся коэффициентами разделения. В ранних работах ГрозНИИ [2] такую корректировку выполняли путем умножения на отношение величин одной и той же концентрации на тарелке разделения, но полученных после расчета «от тарелки к тарелке», в одном случае — укрепляющей, в другом — отгонной секции. Однако более последовательно с теоретической точки зрения и в некоторых отношениях выгоднее практически определять скорректированные значения β непосредственно по формулам (5) — (8), подставляя в них величины t_i , V_i , L_i , полученные при выполнении процедуры «от тарелки к тарелке». Такой способ корректировки β , названный TVL-итерационным преобразованием, применен в программе КС-5 [5], разработанной в ГрозНИИ в 1975—1976 годах.

Объем статьи не позволяет рассмотреть все возможные применения коэффициентов разделения, но описанные выше их основные свойства и примеры использования уже свидетельствуют о том, что коэффициенты разделения являются весьма эффективным инструментом анализа и расчета процесса ректификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilbert R. J. H., Wanless G. J., Wilsdon R. D., Assessment of Fractionator Performance. Short-cut Methods, I. Chem. E. Symposium Series, № 32, 1969.

2. Сучков Б. А. Расчет на ЭВМ ректификационных колонн со стриппингами. — «Теоретические основы химической технологии», 1970, № 3, с. 338—342.

3. Мановян А. К., Сучков Б. А., Одинцов О. К., Савицкая И. В. Исследование возможности получения узких масляных фракций высокой степени чистоты. — «Химия и технология топлив и масел», 1975, № 7, с. 34—37.

4. Сучков Б. А., Мановян А. К., Одинцов О. К., Савицкая И. В. Упрощенный метод расчета ректификации сложных смесей. — «Теоретические основы химической технологии», 1976, № 1, с. 25—30.

5. Сучков Б. А., Андрушина А. А., Савицкая И. В., Островская О. В., Перепелица Р. С. Система программ КС-5 для расчета ректификационных колонн и комплексов. — Настоящий сборник, с. 110.

Р А З Д Е Л III

Применение электрического поля в процессах нефтепереработки

В. П. КОНОПЛЕВ, Л. А. БАЙБУРСКИЙ, Р. А. ФИЛИНА,

А. И. ЩЕРБИНИН, Г. П. БАБАЕВА, М. А. ПОПОВ

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АВИАКЕРОСИНОВ

Применение электрического поля для отделения отработанной щелочи и промывной воды при щелочной очистке авиакеросинов позволяет улучшить экономические показатели процесса — увеличить производительность аппаратуры и сократить время, необходимое для выработки готовой продукции [1].

Исследованиями, проведенными в ГрозНИИ, установлено, что применение электрического поля оказывает также положительное влияние и на некоторые свойства очищенных авиакеросинов. Ниже приведены результаты этих исследований.

Работали с пробами, отобранными на одной из промышленных установок водной промывки и электрообезвоживания авиакеросина, прошедшего щелочную очистку на установках первичной перегонки. Одна проба, отобранная до электроразделителя, была подвергнута отстою в естественных условиях в течение 3 суток. Вторая проба отобрана одновременно с первой после электроразделителя (время пребывания в электроразделителе 1 ч).

Для проб были определены показатели, предусмотренные ГОСТ 10227—62 и методами квалификационной оценки топлив. Установлено, что пробы отвечают требованиям ГОСТ и электрическое поле практически не оказывает влияния на физические и химические свойства авиакеросина.

Обе пробы авиакеросина характеризовались практически одинаковой термической стабильностью в динамических условиях — величина перепада давления на фильтре после 300-минутного испытания для авиакеросина, подвергшегося электроосаждению, — 0,010 кгс/см² против 0,015—0,020 для авиакеросина, обезвоженного путем естественного отстоя.

Однако фильтр после прокачки через него авиакеросина, обезвоженного электрическим полем (рис. 1), оказался загряз-

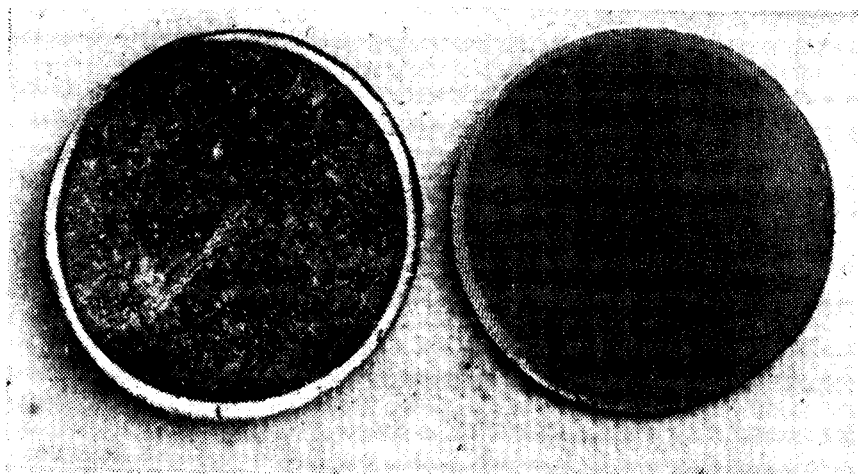


Рис. 1. Внешний вид фильтров при испытаниях керосинов на термическую стабильность в динамических условиях:
а) фильтр при испытаниях керосина с отстоем воды в электрическом поле;
б) фильтр при испытаниях керосина с естественным отстоем воды

ненным в значительно меньшей степени. Это объясняется, вероятно, тем, что этот авиакеросин содержал гораздо меньше механических примесей, воды и мыл нафтеновых кислот.

Сказанное подтверждается также данными об изменении напряжения электрического пробоя авиакеросинов в зависимости от расстояния между электродами, полученными при использовании методики, подробно описанной в статье [2].

На рис. 2, а и 2, б показана зависимость напряжения электрического пробоя от расстояния между электродами для проб авиакеросина до определения термической стабильности в динамических условиях, а на рис. 2, в и 2, г — то же для проб авиакеросина, прошедших испытания на термическую стабильность.

Как видно из приведенных рисунков, авиакеросин, подвергшийся воздействию электрического поля, во всех случаях имеет более высокое (примерно в 2 раза) напряжение пробоя, что свидетельствует о содержании в нем значительно меньшего количества электропроводных частиц (мыла нафтеновых кислот, влага, механические примеси), способствующих снижению пробивного напряжения.

Таким образом, применение электрического поля для обезвоживания оказывает благоприятное влияние на полноту удаления нежелательных примесей и улучшает тем самым качество топлив.

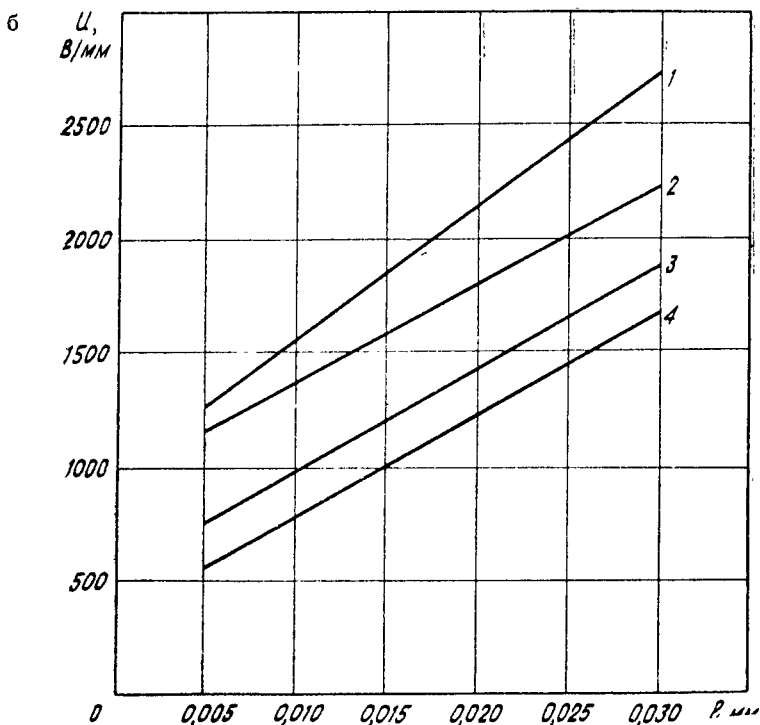
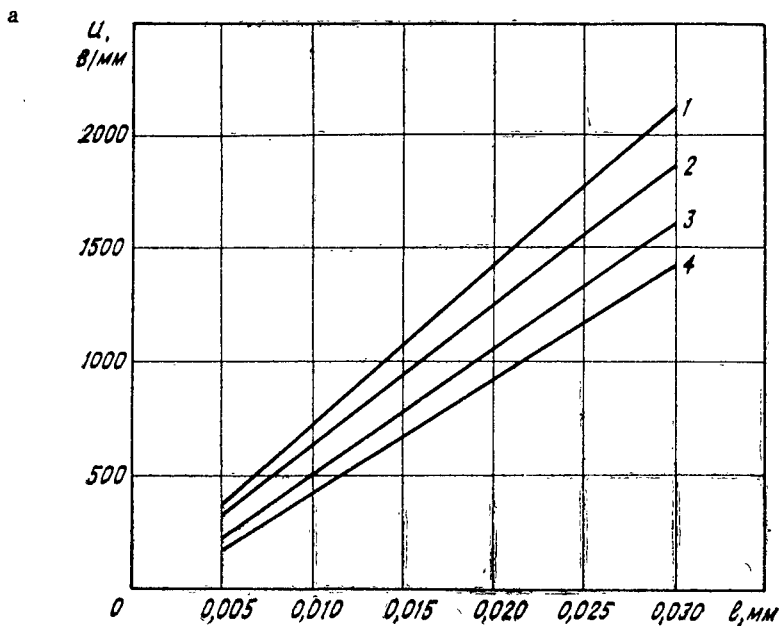
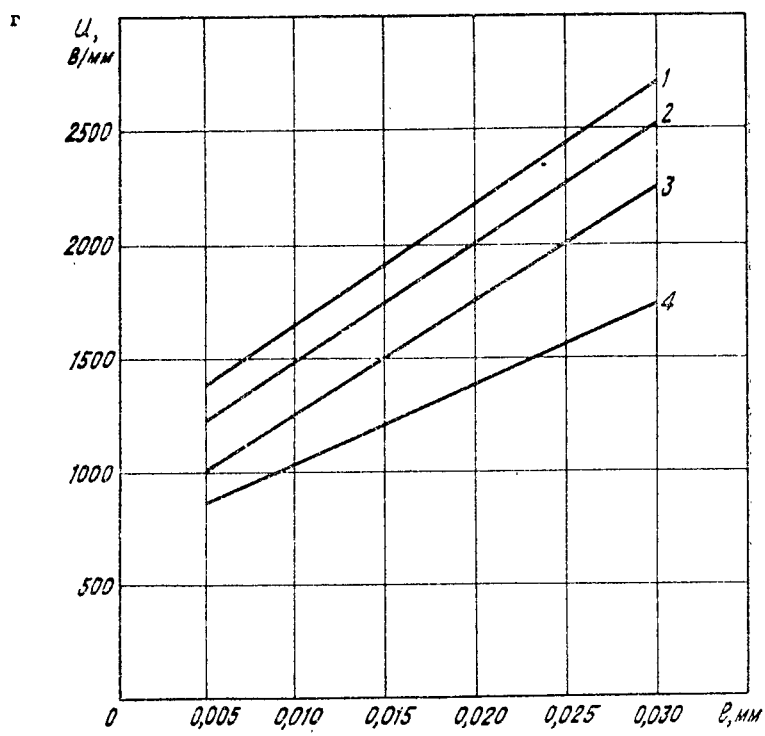
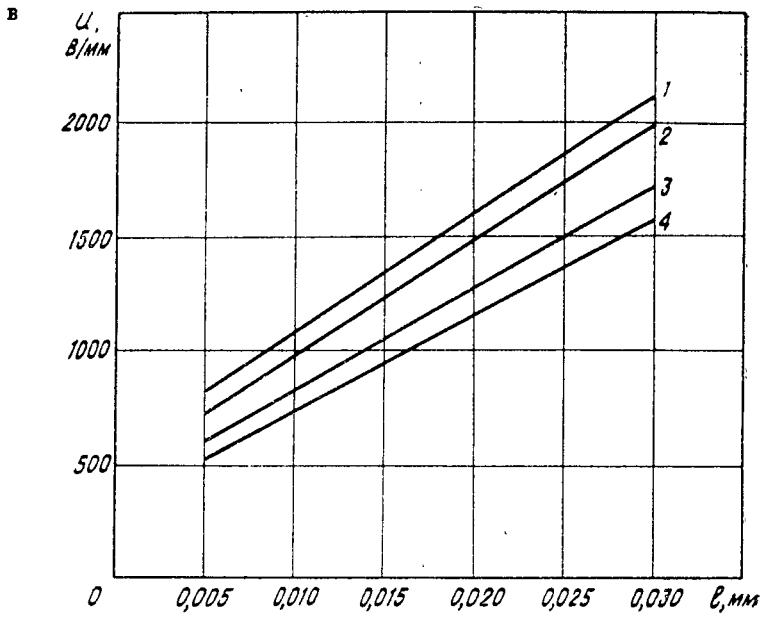


Рис. 2. Зависимость напряжения электрического пробоя (u) от расстояния между электродами (l) при разных температурах: а и в — для топлива с естественным отстоем воды до и после испытаний на термическую стабильность в динамических условиях;



б и г — для топлива с отстоем воды в электрическом поле до и после испытаний на термическую стабильность в динамических условиях; 1—4 — температура соответственно 20, 40, 60, 80° С

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко А. Г. и др. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., «Химия», 1974, с. 89.
2. Щербинин А. И. и др. Об оценке эксплуатационных свойств моторных масел. — «Электронная обработка материалов», 1971, № 5, с. 89.

Р. К. ХАБИБУЛИНА, Н. П. ПРИЩЕНКО

СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ НЕФТЕЙ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛУОСТРОВА МАНГЫШЛАК

Важным фактором, определяющим устойчивость нефтяной эмульсии, является механическая прочность защитных слоев на поверхности капель диспергированной воды, которая зависит от состава и свойств естественных стабилизаторов, адсорбированных на нефтеводной поверхности раздела фаз.

Для выделения и изучения природных стабилизаторов эмульсии мангышлакских нефтей с целью дальнейшей разработки метода их обезвоживания были использованы методики, описанные в литературе [1, 2].

Исследовали нефти месторождений Северные Бузачи (скв. № 151) и Каламкас (скв. № 3), характеризующиеся высокой плотностью и вязкостью, высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (22,71 и 14,84%) и низким содержанием парафина.

Имея такой компонентный состав, эти нефти обладают высокой эмульгирующей способностью. Один объем данных нефтей, как следует из таблицы, может эмульгировать более двух объемов воды.

Стабилизаторы эмульсий нефтей месторождений Каламкас и Северные Бузачи имеют смолисто-асфальтеновый характер, суммарное содержание смол и асфальтенов в них составляет 56,4 и 62,9% соответственно. Адсорбция стабилизаторов идет в основном за счет асфальтенов.

Несмотря на примерно одинаковый компонентный состав стабилизаторов данных нефтей, значения их коэффициентов светопоглощения ($K_{сн}$) резко различаются между собой. Стабилизатор нефти месторождения Каламкас имеет более высокое значение $K_{сн}$ (10194), чем нефти месторождения Северные Бузачи ($K_{сн} = 4400$). Это обусловлено тем, что смолисто-асфальтеновая часть стабилизатора нефти месторождения Каламкас по своей структуре имеет более сложное строение, на что ука-

Характеристика нефтей полуострова Мангышлак и их стабилизаторов

Показатели	Месторождения	
	Северные Бузачи, скв. № 151	Каламкас, скв. № 3
Плотность при 20° С, г/см ³	0,9465	0,9129
Вязкость при 50° С, сСт	98	42
Содержание, масс. %:		
смола силикагелевых	17,7	11,9
асфальтенов	5,01	2,94
парафина/температура плавления, °С	1, 3/52	4, 7/59
Содержание светлых до 300° С, %	15,0	18,0
Эмульгирующая активность, объемов воды на 1 объем нефти	2,10	2,38
	Стабилизаторы	
К _{сп}	4400	10194
Величина адсорбции, г/см ² × 10 ⁻⁸	18,8	22,3
	Парафин (фракция I)	
Выход, масс. %	43,6	37,1
Температура плавления, °С	61	66
	Смола (фракция II)	
Выход, масс. %	8,9	11,3
К _{сп}	2000	9277
	Асфальтены (фракция III)	
Выход, масс. %	47,5	51,6
К _{сп}	7833	20936

зывают высокие значения их $K_{сп}$. Последнее и является причиной более высокой устойчивости эмульсии нефти месторождения Каламкас.

С учетом устойчивости эмульсий нефтей были разработаны условия их разрушения.

Испытания по деэмульсации нефтей проводили в лабораторных условиях методом термохимического отстоя. В качестве деэмульгатора использовали дисольван 4411. Расход деэмульгатора рассчитывался на тонну безводной нефти.

Экспериментально установлено, что нефть месторождения Северные Бузачи может быть подготовлена до содержания остаточной воды 0,5% термохимическим методом в одну ступень при температуре отстоя 80—90° С, времени отстоя 2 часа и расходе дисольвана 4411 115 г/т.

Для подготовки нефти месторождения Каламкас до тех же кондиций требуется при прочих равных условиях более высокий расход деэмульгатора — 135 г/т.

Оптимальный расход деэмульгатора может быть уточнен в процессе обезвоживания нефтей в промышленных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Позднышев Г. Н., Борисов С. И. Методика выделения природных стабилизаторов нефтяных эмульсий. — «Нефтяное хозяйство», 1971, № 10.
2. Петров А. А., Позднышев Г. Н., Борисов С. И. и др. Природные стабилизаторы и устойчивость нефтяных эмульсий. — Производственно-технический сборник, вып. 91. М., изд-во «Транспорт», 1971.

**В. П. КОНОПЛЕВ, И. Г. ЗУБАРЕВ,
Г. А. ЕГОРОВ, Н. С. ШТЕЙНГАРДТ**

ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАЗДЕЛИТЕЛЕЙ

На нефтеперерабатывающих предприятиях все более широкое применение получают процессы очистки нефтепродуктов с использованием электрического поля для отделения отработанных реагентов или воды [1, 2].

На основе обобщения опыта эксплуатации действующих установок электроочистки в статье даются рекомендации по улучшению работы промышленных электроразделителей и установок электроочистки в целом.

В отечественных промышленных электроразделителях в основном используют электроды двух типов: вертикальные стержневые и вертикальные пластинчатые.

Вертикальными стержневыми электродами оборудованы нестандартные электроразделители объемом 15—56 м³, изготовленные по индивидуальным проектам различных НПЗ и проектных предприятий. Они имеют объемную производительность 0,5—0,75 ч⁻¹.

Пластинчатые электроды применяют в серийно выпускаемых электроразделителях конструкции ВНИИнефтемаша объемом 50 м³ (ЭРГ-50, 1ЭРГ-50) и 100 м³ (ЭРГ-100, 1ЭРГ-100), имеющих объемную производительность до 2 ч⁻¹. Более низкие показатели по производительности и качеству очищенного продукта у вертикальных стержневых электродов [3]. В общем парке электроразделителей более 30% оборудованы стержневыми электродами, поэтому целесообразно для повышения их объемной производительности и для уменьшения остаточного содержания реагента (воды) в очищенном продукте провести переоборудование электроразделителей со стержневых на другие, более совершенные электроды.

Пластинчатые электроды обладают рядом преимуществ перед стержневыми, но и они имеют недостатки (чувствитель-

ность системы к колебаниям температуры, производительности, содержания дисперсной фазы). При применении пластинчатых электродов может возникать внутренняя циркуляция и перемешивание фаз в межэлектродном пространстве в направлении, перпендикулярном продольной оси аппарата. Все эти недостатки ограничивают объемную производительность пластинчатых электроразделителей (при обезвоживании, например, керосинов) величиной 1—1,5 ч⁻¹.

Наиболее совершенными в мировой практике являются так называемые камерные электроды, представляющие собой длинные узкие ячейки различного поперечного сечения с отношением длины к диаметру от 8:1 до 30:1. В центре каждой камеры по оси располагают вертикальные стержни, на которые подается высокое напряжение [1]. Электроразделители с камерными электродами имеют в 3—4 раза выше показатели по объемной производительности, чем с пластинчатыми, а тем более стержневыми электродами. Это подтверждено успешными испытаниями головного образца вертикального камерного электроразделителя ЭРВ 16 [4] объемом 16 м³, обеспечивающего обезвоживание керосина при объемной производительности 3—4 ч⁻¹ (50—60 м³/ч).

Ориентировочные расчеты показывают, что путем замены пластинчатых электродов в электроразделителе 1ЭРГ-50 на камерные его производительность увеличится в 2—3 раза. При диаметре аппарата 3,4 м и длине 7,46 м в нем можно разместить 364 камеры сечением 0,2 × 0,2 м и высотой 1,15 м. Одна камера имеет «объем» электрического поля 0,046 м³, а объем всех камер будет равен 13,4 м³. Стеновые испытания таких камер, проведенные в ГрозНИИ [5], показали, что они имеют производительность около 15 ч⁻¹, т. е. переоборудованный электроразделитель объемом 50 м³ будет иметь объемную производительность около 4 ч⁻¹ (200 м³/ч), или в 4 раза выше, чем стандартный.

Нефтеперерабатывающие предприятия могут самостоятельно осуществить такое переоборудование на основании материалов, приведенных в опубликованных ранее статьях [5, 6].

Большое значение для бесперебойной работы электроразделителей имеет надежная работа изоляторов. Отечественная промышленность в настоящее время выпускает новый проходной фторопластовый изолятор 2 ИПФР (взамен комбинированного эбонито-фторопластового изолятора ИПНФР) и подвесные изоляторы типа ИФП (взамен изоляторов типа ПФ, ПС). Новые изоляторы надежны в работе, поэтому рекомендуем заменить ими старые, менее надежные.

Эффективность работы электроразделителей в большой мере определяется дисперсным составом эмульсии, поступающей в аппарат [7]. Используемые в нефтепереработке диафрагменные инжекторные смесители характеризуются низкой эффектив-

ностью перемешивания, что вызывает необходимость увеличивать объем реагента и приводит к его повышенному расходу. Улучшить расходные показатели процесса очистки возможно путем замены указанных смесителей на более эффективные, например, регулируемые смесители типа РСН-В [8], используемые для смешения нефти и воды при электрообессоливании нефтей.

Одним из перспективных многообещающих путей улучшения показателей процесса электроочистки является автоматическое регулирование процесса. В настоящее время автоматизирован ряд таких операций, как автоматическое регулирование подачи сырья и реагентов (или их соотношения), уровня раздела фаз; однако значительно повысить эффективность и надежность процесса очистки с применением электрического поля возможно лишь путем применения комплекса автоматических приборов взаимосвязанного регулирования параметров очистки. Например, желательнее регулировать количество реагента (воды) или степень его дисперсности в зависимости от содержания удаляемых примесей и требований к очищенному продукту. Производить такую регулировку вручную практически невозможно, хотя она в значительной мере определяет технико-экономические показатели процесса. Опыт создания систем взаимосвязанного регулирования параметров процесса есть в электрообессоливании нефти [8] и должен быть распространен на процессы очистки и осушки нефтепродуктов в электрическом поле постоянно-го тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко А. Г. и др. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., «Химия», 1974, с. 89.
2. Коноплев В. П. и др. Применение электрического поля в процессе алкилирования изобутана олефинами в присутствии серной кислоты. — В сб.: Производство высокооктановых бензинов (Алкилирование и каталитический крекинг). Труды ГрозНИИ, вып. XXX. Грозный, 1976, с. 41.
3. Коноплев В. П. и др. Пути повышения показателей установок электроочистки. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1973, № 8, с. 1.
4. Пинковский Я. Н. и др. Промышленные испытания вертикального электроразделителя. — «Химия и технология топлив и масел», 1977, № 12, с. 15.
5. Коноплев В. П. и др. Выбор формы и размеров камерных электродов промышленных электроразделителей. — «Химия и технология топлив и масел», 1974, № 11, с. 53—55.
6. Коноплев В. П. и др. Испытания новых форм камер промышленных электроразделителей. — В сб.: Технология нефти. Катализ и адсорбция на цеолитах. Труды ГрозНИИ, вып. XXIX, Грозный, 1975, с. 289—293.
7. Коноплев В. П. и др. Влияние интенсивности перемешивания топлив со щелочью на степень их очистки. — «Химия и технология топлив и масел», 1972, № 4, с. 14.
8. Кусовский Б. И. и др. Приборы и системы автоматического регулирования технологического режима процесса подготовки нефти в электродегидрататорах на НПЗ (тематический обзор). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, с. 60.

УКРУПНЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДЫ В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В последние годы в нефтеперерабатывающей промышленности широкое применение находят процессы очистки и обезвоживания нефтепродуктов с применением электрического поля постоянного тока высокого напряжения [1].

Электроразделители типа ЭРГ с вертикальными пластинчатыми электродами, создающие однородное электрическое поле, при обезвоживании керосинов имеют производительность 1,0—1,5 ч⁻¹. В то же время испытания камерного электроразделителя ЭРВ-16, создающего неоднородное электрическое поле, показали, что он имеет производительность 3 ч⁻¹.

Исходя из вышесказанного, в предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть элементарный акт процесса укрупнения капель — коагуляцию большой и малой капель в электрическом поле коаксиальных электродов — и аналитически показать, что неоднородное поле более эффективно для процесса электроосаждения.

Рассмотрим эмульсию воды и углеводородов, содержащую капли двух размеров: большого диаметра D и малого d .

Константа коагуляции [2] выражается зависимостью, и ее определение составляет главную задачу настоящей работы:

$$K = (v_1 - v_2) \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \varepsilon_1. \quad (1)$$

Коэффициент захвата малой капли большой определяется как отношение сечения трубки тока, находящиеся внутри которой малые капли будут захвачены большой каплей при ее движении, к поперечному сечению большой капли [2], т. е.

$$\varepsilon_1 = \frac{S_\infty}{S_d} = \frac{\pi y_n^2}{\frac{\pi}{4} D^2}. \quad (2)$$

Таким образом, скорость коагуляции капель в электрическом поле определяется скоростью их движения и коэффициентом захвата.

1. Скорость движения заряженной капли воды. Движение капли воды рассматривают только от внешнего электрода к внутреннему. В неоднородном электрическом поле она движется к внутреннему электроду под действием градиентной силы

и силы, действующей на заряд капли, полученный от соприкосновения с внешним электродом. При равномерном движении капля эти силы будут уравниваться силой вязкостного сопротивления дисперсионной среды, которая для малых капель разбавленных растворов может быть выражена по закону Стокса [3], т. е.

$$\vec{F}_{\text{ст.}} = 6\pi a\mu \vec{U}_a. \quad (3)$$

Отсюда

$$\vec{U}_a = \frac{\vec{F}_{\text{град}} + \vec{F}_e}{6\pi a\mu}. \quad (4)$$

Градиентную силу, действующую на каплю воды в точке с радиусом-координатой r , определяют по формуле [4]:

$$\vec{F}_{\text{град}} = a^3 \epsilon_n (\vec{E} \nabla) \vec{E}. \quad (5)$$

Силу, действующую на заряд, полученный каплей от соприкосновения с электродом, — по формуле [3]:

$$\vec{F}_e = 6,6\pi \eta \epsilon_n a^2 \vec{E}_{\text{внеш}} \cdot \vec{E}. \quad (6)$$

А напряженность электрического поля в межэлектродном пространстве коаксиальных электродов — по формуле [5]:

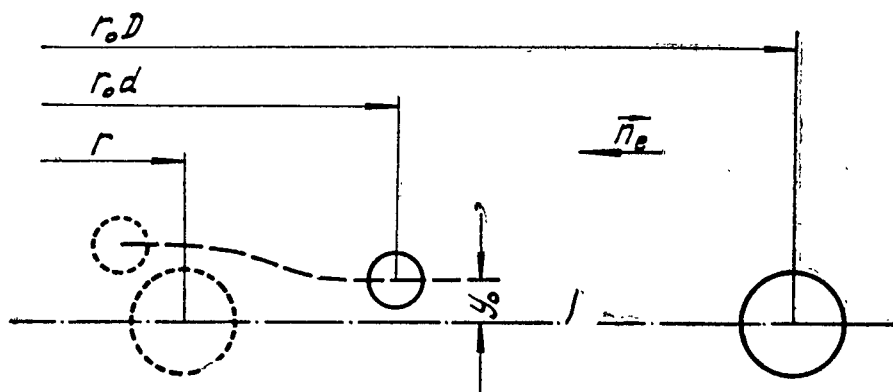
$$\vec{E} = \frac{r_2 E_{\text{внеш}}}{r} \vec{n}_e. \quad (7)$$

Выражение (7) подставляют в уравнения (5) и (6). Решают уравнение (4) и, упростив его, определяют скорость движения капли:

$$\vec{U}_a = 1,1 \frac{\eta \epsilon_n a r_2 E_{\text{внеш}}^2}{\mu r} \vec{n}_e. \quad (8)$$

2. Коэффициент захвата и константа коагуляции заряженных капель. Для расчета коэффициента захвата и константы коагуляции используем метод, принятый при расчете этих величин в процессе оседания капель под действием гравитационной силы в однородном электрическом поле [2].

Рассмотрим перемещение в градиентном поле большой и малой капель, находящихся в начальный момент на расстоянии $r_0 D$ и $r_0 d$ от оси цилиндров (рис. 1). Примем, что движение большой капли не возмущено присутствием малой, тогда ее скорость можно описать уравнением (8). Малая капля, нахо-



Капля в градиентном поле:

- Начальное положение каплей
- Положение в момент встречи
- Траектория большой капли радиусом a_d
- Траектория малой капли радиусом a_d

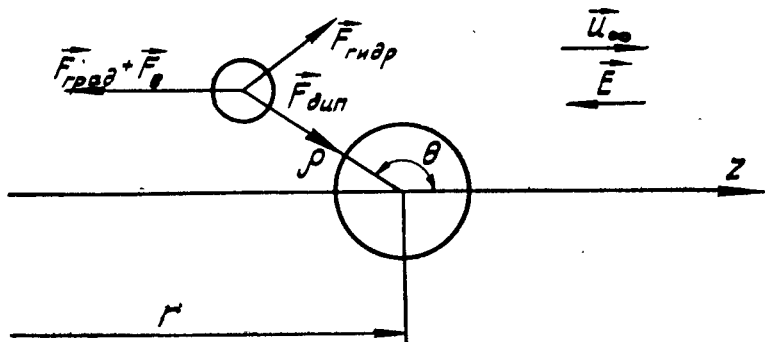
дьясь на значительном удалении от большой, также движется прямолинейно со скоростью, определяемой аналогичным уравнением. Большая капля движется быстрее и, нагоняя малую, оказывает влияние на ее движение. Благодаря поляризации капель в электрическом поле между каплями возникает диполь-дипольное взаимодействие, а различие в скоростях их движения приводит к гидродинамическому взаимодействию.

В результате этого траектория малой капли искривляется и в зависимости от напряженности поля в точке встречи и начальных условий (ордината y_0) малой капли может или пересечь контур большой капли (в этом случае происходит захват малой капли большой), или пройти мимо. Начальная ордината капли, имеющая предельную траекторию, и будет определять величину коэффициента захвата (2).

Для определения сил, действующих на малую каплю в месте встречи с большой примем, что на эмульсию налагается поток, движущийся со скоростью большой капли, но в противоположном направлении, т. е. со скоростью $\vec{U}_\infty = -\vec{U}_d$, или (8)

$$\vec{U}_\infty = 1,1\gamma_{\epsilon_H} \frac{a_d r_2 E_{\text{внеш}}^2}{\mu r} \vec{p}_e. \quad (9)$$

В этом случае можно считать большую каплю неподвижной и рассматривать движение капли в отношении большой. Для этого используем сферические координаты с началом в центре большой капли и полярной осью z , направленной по радиусу



Силы, действующие на малую каплю в момент встречи с большой:
 $F_{\text{град}}$ — градиентная сила; $F_{\text{дип}}$ — дипольная сила; $F_{\text{гидр}}$ — гидродинамическая сила; F_e — сила, действующая на заряд

электродного пространства (рис. 2). В дальнейшем, учитывая, что r значительно больше aD , будем считать, что напряженность поля на участке встречи капель постоянна и определяется радиусом-координатой центра большой капли.

Тогда, рассмотрев силы, которые действуют на малую каплю, можно составить уравнение ее движения [6]:

$$m d \frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{F}_{\text{град}} + \vec{F}_{\text{дип}} + \vec{F}_{\text{гидр}} + \vec{F}_e. \quad (10)$$

Дипольную силу, для которой примем центральную симметрию, определяют по формуле [2]:

$$\vec{F}_{\text{дип}} = -\lambda \epsilon_n \frac{6a^3 d^3 D r^2 E_{\text{внеш}}^2}{r^2} \cdot \frac{\vec{n}_r}{\rho^4}. \quad (11)$$

Гидродинамическую силу потока, обтекающего малую каплю, определим по формуле Стокса ввиду малого числа Рейнольдса для движущихся капель [7]:

$$\vec{F}_{\text{гидр}} = 6\pi\mu a_d (\vec{U} - \vec{V}). \quad (12)$$

Пренебрегая инерционными силами, уравнение движения (10) можно записать так:

$$\vec{F}_{\text{град}} + \vec{F}_{\text{дип}} + \vec{F}_{\text{гидр}} + \vec{F}_e = 0. \quad (13)$$

Из уравнения (13) определим скорость движения малой капли:

$$\vec{V} = \vec{U} + \frac{\vec{F}_{\text{град}} + \vec{F}_{\text{дип}} + \vec{F}_e}{6\pi\mu a_d}. \quad (14)$$

Для решения уравнения (14) введем безразмерные координаты [6] (для радиуса-вектора $\rho' = \frac{\rho}{aD}$, скорости $U' = \frac{U}{U_\infty}$ и времени $t' = \frac{t \cdot U_\infty}{aD}$) и упростим его, т. е.

$$\frac{V}{U_\infty} = \frac{U}{U_\infty} + \frac{F_{\text{град}} + F_{\text{дип}} + F_e}{6\pi\mu a_d \cdot U_\infty}. \quad (15)$$

Тогда уравнение скорости движения малой капли (15) примет вид:

$$\vec{V}' = \vec{U}' - \frac{\lambda a^2_d r_2}{1,1\pi\eta a^2 D r} \cdot \frac{\vec{n}_\rho}{(\rho')^4} + \left(\frac{a^2_d r_2}{6,6\pi\eta a D r^2} + \frac{a_d}{aD} \right) \vec{n}_e. \quad (16)$$

Преобразуем уравнение (16), введя следующие обозначения:

$$A = \frac{\lambda a^2_d r_2}{1,1\pi\eta a^2 D r}, \quad B = \frac{a^2_d r_2}{6,6\pi\eta a D r^2} + \frac{a_d}{aD} \quad (17)$$

и получим

$$\vec{V}' = \vec{U}' - A \frac{\vec{n}_\rho}{(\rho')^4} + B \vec{n}_e.$$

Так как поток, набегающий на большую каплю, имеет осевую симметрию, его функцию тока в безразмерных координатах определяют уравнением [8]:

$$\psi' = \frac{(\rho \sin\theta)^2}{2} \left(1 - \frac{3}{2\rho'} + \frac{1}{2(\rho')^3} \right). \quad (18)$$

В дальнейшем штрихи у безразмерных величин опустим. Составляющие по осям координат для скорости потока, набегающего на большую каплю, будут [6]:

$$U_\rho = \frac{1}{\rho^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial\theta}; \quad U_\theta = -\frac{1}{\rho \sin\theta} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial\rho}. \quad (19)$$

Определим проекции скорости малой капли на оси ρ и Θ , учитывая, что $(\vec{n}_e)_\rho = -\cos\Theta$, $(\vec{n}_e)_\Theta = \sin\Theta$:

$$V_\rho = \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\rho^2 \sin\Theta} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial\Theta} - \frac{A}{\rho^4} - B \cos\Theta, \quad (20)$$

$$V_\Theta = \rho \frac{d\Theta}{dt} = -\frac{1}{\rho \sin\Theta} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial\rho} + B \sin\Theta.$$

Так как радиус-координату в месте встречи капель можно принять во время взаимодействия капель приблизительно постоянным, то, следовательно, $A = \text{const}$, и тогда, решая систему уравнений (20) по методу, приведенному в [2], получив уравнение траектории малой капли в системе координат Θ и ρ :

$$\int (\rho \sin\Theta)^2 d\psi + A \left(\cos\Theta - \frac{1}{3} \cos^3\Theta \right) - \frac{B}{4} (\rho \sin\Theta)^4 = C_0 = \text{const}. \quad (21)$$

Постоянную интегрирования определим из условий нахождения малой капли на значительном удалении от большой. В этом случае при $\rho \rightarrow \infty$ и $\Theta \rightarrow \pi$ функция тока $\psi \approx \frac{(\rho \sin\Theta)^2}{2}$.

Учитывая, что $\rho \sin\Theta = y_0$, получим

$$C_0 = y_0^4/4 (1 - B) - \frac{2}{3} A. \quad (22)$$

Таким образом, семейство траекторий малых капель при прохождении их около большой капли в неоднородном поле коаксиальных электродов определяют уравнением:

$$\int_0^t (\rho \sin\Theta)^2 d\psi + A \left(\cos\Theta - \frac{1}{3} \cos^3\Theta \right) - \frac{B}{4} (\rho \sin\Theta)^4 = \\ = y_0^4/4 (1 - B) - \frac{2}{3} A, \quad (23)$$

где y_0 — параметр, определяющий данную траекторию (расстояние малой капли от оси z на таком удалении от большой капли, чтобы не сказались на дипольное и гидродинамическое взаимодействие капель).

В зависимости от величины y_0 траектории капль разделяют на две группы — траектории, пересекающие контур большой капли (в этом случае малая капля захватывается большой), и траектории, не пересекающие контур большой капли (в этом случае малые капли проходят мимо большой). Предельная траектория y_n , разделяющая обе группы, может быть определена из условия конечности ρ при $\Theta=0=0$ [2].

Подставляя значение $\Theta = 0$ в уравнение движения (23) и учитывая конечное значение ρ для предельной траектории, получим:

$$y_n^2 = \sqrt{\frac{16}{3} \frac{A}{1-B}}. \quad (24)$$

Так как y_n получено в безразмерных координатах, согласно уравнению (2), коэффициент захвата будет равен:

$$\epsilon_1 = \frac{\pi y_n^2}{\pi \cdot 1^2} = y_n^2. \quad (25)$$

Подставляя значения A и B в уравнение (24), определим ϵ_1 , а подставляя выражение ϵ_1 в уравнение (1), — константу коагуляции заряженных капль, движущихся от внешнего электрода к центральному:

$$K_{\text{град}} = \frac{1,1\pi\gamma\epsilon_n E_{\text{внеш}}^2 a D a_d (aD - a_d)}{\mu} \cdot \sqrt{\left(\frac{r_2}{r}\right)^3} \cdot \sqrt{\frac{4,85}{\pi\gamma} \cdot \frac{\lambda}{1 - \frac{a_d^2 r_2}{6,6\pi\eta a D r^2} - \frac{a_d}{aD}}}. \quad (26)$$

Как видно из уравнения (26), эффективность коагуляции капль в неоднородном поле увеличивается с ростом напряженности поля и наибольшая ее величина будет у поверхности внутреннего электрода.

3. Сравнение констант коагуляций однородного и неоднородного электрического поля. Чтобы оценить величину константы коагуляции заряженных капль в неоднородном поле коаксиальных цилиндров, сравним ее с константой коагуляции в однородном электрическом поле, которая определяется уравнением:

$$K_0 = \frac{1,1\pi\gamma\epsilon_n E_0^2 a D a_d (aD - a_d)}{\mu} \cdot \sqrt{\frac{4,85}{\pi\gamma} \cdot \frac{\lambda}{1 - \frac{a_d}{aD}}}. \quad (27)$$

Определяли константу коагуляции капель K_0 при их движении только в одном направлении от одного электрода к другому тем же методом расчета, что и константу коагуляции в неоднородном поле. При этом градиентную силу не учитывали, так как в однородном электрическом поле она отсутствует.

Для оценки градиентной силы определим отношение констант коагуляции $K_{\text{град}}$ и K_0 при условии равенства напряженности у внешнего электрода коаксиальных электродов и напряженности однородного поля, т. е. $E_{\text{внеш}} = E_0$. Так как $a \ll r_2$ и $\ll r_1$ значением дроби $\frac{a^2 d r_2}{6,6 \pi \eta a D r^2}$ в формуле (26) можно пренебречь, тогда

$$\frac{K_{\text{град}}}{K_0} = \frac{r_2}{r} \sqrt{\frac{r_2}{r}}, \quad \text{или} \quad K_{\text{град}} = K_0 \frac{r_2}{r} \sqrt{\frac{r_2}{r}}. \quad (28)$$

При условии, когда $r = r_2$, константа коагуляции у внешнего электрода будет соответствовать константе коагуляции однородного электрического поля. При r , стремящемся к r_1 , константа коагуляции неоднородного поля возрастает.

В результате проведенного анализа укрупнения капель воды в углеводородной среде можно сделать следующие выводы:

1. Константа коагуляции капель воды в неоднородном электрическом поле увеличивается от внешнего электрода к внутреннему и в основном зависит от радиусов коаксиальных цилиндров, а также от напряженности поля и размеров капель.

2. При условии равенства межэлектродного пространства в камерных и пластинчатых электродах, а также напряженности $E_{\text{внеш}}$ и E_0 константа коагуляции в «объеме» поля камерных электродов будет всегда выше, а, следовательно, сам процесс укрупнения капель будет проходить интенсивнее.

Условные обозначения

K — константа коагуляции;

D, d — диаметр капель, соответственно большой и малой;

V_1, V_2 — скорость движения капель, соответственно большой и малой;

$\frac{\pi}{4} D^2$ — площадь сечения большой капли;

ϵ_1 — коэффициент захвата малой капли большой;

S_∞ — площадь сечения трубки тока;

S_d — площадь сечения большой капли;

Y_n — радиус трубки тока;

- $F_{\text{град}}$ — градиентная сила;
 F_e — сила, действующая на заряд капли;
 $F_{\text{ст}}$ — сила вязкостного сопротивления дисперсной среды;
 a — радиус капли;
 μ — динамическая вязкость среды;
 U_a — скорость капли;
 ϵ_n — диэлектрическая проницаемость нефтепродукта;
 E — напряженность электрического поля в межэлектродном пространстве коаксиальных электродов;
 ∇ — знак градиента;
 $E_{\text{внеш}}$ — напряженность поля у внешнего электрода;
 η — коэффициент, учитывающий снижение заряда капли против максимального ($\eta \leq 1$);
 r_1, r_2 — радиус, соответственно внутреннего и внешнего электрода;
 r — радиус-координата;
 \vec{p}_e — орт напряженности поля;
 UD — скорость движения большой капли;
 U_∞ — скорость движения потока;
 a_d, aD — радиус, соответственно малой и большой капли;
 $F_{\text{дип}}$ — дипольная сила;
 λ — коэффициент, компенсирующий завышение дипольной силы;
 ρ — радиус-вектор центра малой капли в сферической системе координат;
 \vec{p}_ρ — орт радиуса ρ ;
 $F_{\text{гидр}}$ — гидродинамическая сила потока;
 U — относительная скорость движения потока вблизи малой капли, возмущенного присутствием большой капли;
 V — относительная скорость движения малой капли (истинная скорость, деленная на U_∞);
 m — масса малой капли;
 ψ' — функция тока в безразмерных координатах;
 z_0 — расстояние малой капли от оси z ;
 $K_{\text{град}}$ — константа коагуляции в неоднородном электрическом поле;
 K_0 — константа коагуляции в однородном электрическом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко А. Г., Коноплев В. П., Ширяева Г. П. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., «Химия», 1974.
2. Папченков Г. М., Цабек Л. К. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. М., «Химия», 1969.
3. Sadek Shafik E., Hendricks Charles D. Electrical coalescence of water droplets in low - conductivity oil. — „Ind. and Eng. Chem. Fundam“, 1974, 13, № 2, 139—142.
4. Тамм И. Е. Основы теории электричества. М., «Наука», 1966.
5. Говорков В. А. Электрические и магнитные поля. М., «Энергия», 1958.
6. Левин Л. М. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 105—146.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., 2-е гос. изд-во техн.-теоретич. литературы. 1953, с. 121.
8. Слезкин Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М., Гос. изд-во техн.-теоретич. литературы, 1955.

Н. М. НАЗАРЕНКО, В. П. КОНОПЛЕВ

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПАРАФИНОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Использование электрических полей в химико-технологических производствах является перспективным направлением совершенствования технологии процессов. Известно, что электрические поля оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации [1, 2], на кинетику кристаллизации и форму образующихся кристаллов.

Имеются сведения о кристаллизации парафина из углеводородных растворов при воздействии постоянного электрического поля [3]. Кристаллы парафина реагируют на приложение электрического поля.

При кристаллизации парафина $C_{27}H_{56}$ из 10%-ного раствора в конденсате в однородном [4] и неоднородном [5] электрических полях в присутствии полярных примесей электрическое поле оказывает более заметное воздействие на процесс кристаллизации. Если в растворе парафина содержатся примеси асфальтосмолистых веществ, то образуются дендритные кристаллы [5].

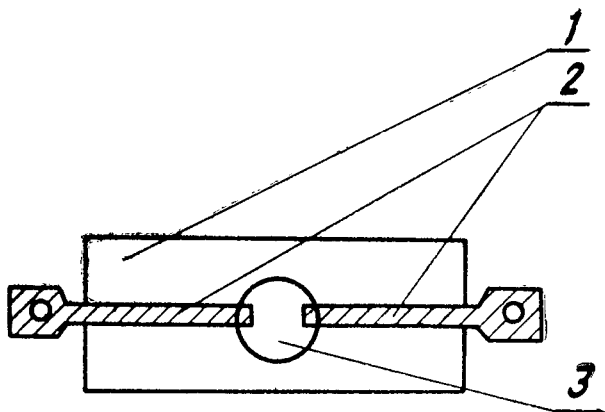
Электрическое поле инициирует взаимодействие растворителя и растворенного вещества, это приводит к внедрению в растущие кристаллы парафинов различных примесей: либо полярных молекул растворителя, либо асфальтосмолистых веществ. В результате происходит изменение формы и размера образующихся кристаллов.

Нужно отметить, что эти процессы еще мало изучены, поэтому нами была исследована микроструктура образующихся кристаллов товарного парафина марки В₂ 52—54 и гача Волгоградского НПЗ с температурой плавления 54,3° С.

В качестве растворителей применяли толуол, смесь толуола и метилэтилкетона в соотношении 50:50 (об. %). Соотношение парафин-растворитель составляло 1:6 ÷ 1:10. Парафин кристаллизовался из растворов при воздействии электрического поля постоянного тока в интервале напряженности 0 ÷ 1800 В/см.

Опыты осуществляли в закрытых кюветах (рисунок), изолированных от окружающей среды для сохранения постоянным состава пробы.

Устройство кюветы отличалось от описанного ранее [6] наличием электродов, которые представляли собой полоски алюминиевой фольги, вклеенные между стеклами.



Устройство кюветы:

1 — покровное стекло; 2 — электроды; 3 — исследуемая проба

Пробу исследуемого раствора парафина, нагретого несколько выше температуры насыщения, при помощи пипетки вносили в отверстие стеклянной кюветы диаметром 10 мм при толщине стекла 3 мм. Отверстие закрывали сверху стеклом и заклеивали эпоксидной смолой. Во время каждого опыта каплю в специальной камере сначала перегревали до полного исчезновения кристаллов, а затем охлаждали до заданной температуры, когда происходит кристаллизация. Измеряли температуру у места расположения пробы с помощью хромель-копелевой термопары и потенциометра типа ПС1-07. Скорость охлаждения во всех опытах была 1° С в минуту. Наблюдения вели в проходящем свете с помощью микроскопа МБИ-6.

**Влияние кратности разбавления и напряженности
электрического поля на размеры кристаллов парафина**

Напряженность электрического поля, В/см	Кратность разбавления	Средний размер кристаллов парафина, 10^{-2} см	Температура, °С		
			нагрева пробы	насыщения пробы	кристаллизации
0	1:6	1,2	49	39	7—8
800	1:6	1,6	49	39	7—8
1000	1:6	2,2	49	39	7—8
1800	1:6	2,4	49	39	7—8
0	1:8	1,4	47	37,5	4—5
800	1:8	1,8	47	37,5	4—5
1200	1:8	2,4	47	37,5	4—5
1800	1:8	2,6	47	37,5	4—5
0	1:10	1,6	46	36	3—4
800	1:10	2,0	46	36	3—4
1200	1:10	2,6	46	36	3—4
1800	1:10	3,0	46	36	3—4

Проведенные исследования показали, что электрическое поле влияет на размер получаемых кристаллов парафина (таблица): при одинаковой кратности разбавления в исследованном интервале напряженности электрического поля происходит увеличение размера кристаллов в 1,5—2 раза пропорционально увеличению напряженности электрического поля. С увеличением кратности разбавления размеры кристаллов увеличиваются. При данных (1:6 ÷ 1:10) кратностях разбавления наблюдали образование пластинчатых кристаллов усеченной ромбической формы. Электрическое поле не влияет на тип и форму получаемых кристаллов, не изменяет кристаллическую структуру чистого товарного парафина марки В₂ 52—54 при кристаллизации его из растворов в полярном (смесь толуол-метилэтилкетон) и неполярном (толуол) растворителях, не влияет на размер кристаллов гача при кристаллизации его из растворов в неполярном растворителе-толуоле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Szymanski A., Nature, 220, 159—161, 1968.
2. Заремба В. Г. и др. Исследование гетерогенного образования центров кристаллизации в расплавах в изотермических условиях. — В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 35—39.
3. Тронов В. П., Сучков Б. М. Поведение кристаллов парафина в некоторых углеводородах при наложении электрического поля. — Труды ТатНИИ, вып. 5. М., «Недра», 1964, с. 267—277.

4. Федоров Е. Е. Влияние постоянного электрического поля на процесс кристаллизации парафина. — Известия вузов, серия «Нефть и газ», 1973, № 12, с. 75—77.

5. Федоров Е. Е., Федорова М. Г. Кристаллизация парафина в неоднородном электрическом поле. — Известия вузов, серия «Нефть и газ», 1975, № 9, с. 112.

6. Чесноков Л. И. Влияние электрического поля на линейную скорость кристаллизации переохлажденных расплавов. — В сб.: Научные работы Белорусского политехнического института, вып. 55. Минск, Изд-во АН БССР, 1956, с. 136—145.

РАЗДЕЛ IV

Моторные испытания топлив и масел

А. И. ЩЕРБИНИН, В. В. БАКЛАНОВ, М. А. ПОПОВ

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВОГО МОТОРНОГО МАСЛА М-10Б

В связи с пуском в эксплуатацию нового маслоблока и освоением на Кременчугском НПЗ промышленного производства моторного масла М-10Б была проведена оценка его эксплуатационных свойств.

Масло М-10Б (ДС-11) фурфурольной очистки, полученное по новой технологии ГрозНИИ в соответствии с п. 3 ГОСТ 8581—63, прошло испытания согласно «Комплексу методов квалификационной оценки масел для автомобильных и тракторных дизельных двигателей», утвержденному Госкомиссией по испытанию топлив, масел, смазок и спецжидкостей.

Для получения масла М-10Б использовали дистиллятную фракцию 420—500°С и остаточную фракцию выше 500°С (не менее 30%), подвергнутые селективной очистке, депарафинизации и гидроочистке по полной проектной схеме маслоблока.

Опытное масло М-10Б выработано на Кременчугском НПЗ при переработке нефтесмеси, поступающей на завод по нефтепроводу. При его изготовлении использовали многофункциональную присадку ЦИАТИМ-339 (5%) и антипенную присадку ПМС-200А (0,003%).

В табл. 1 приведены основные показатели качества масла. Согласно указанному комплексу, испытания моторного масла М-10Б осуществляли лабораторными и моторными методами на установках УИМ-6-НАТИ, Питтер W-1 и ИКМ-3.

Для сравнительной квалификационной оценки лабораторными методами масла М-10Б в качестве эталонного прототипа было принято масло ДС-11 + 6% ВНИИНП — 360 + 0,003% ПМС-200А Рязанского НПЗ, выпускаемое по ГОСТ 8581—63. Результаты лабораторной оценки приведены в табл. 2, из которой видно, что по показателям вязкости и коррозионности опытное масло М-10Б практически равноценно товарному маслу М-10Б Рязанского НПЗ и соответствует нормам, предъявляе-

**Физико-химические свойства нового масла М-10Б
(ДС-11 + 5% ЦИАТИМ — 339 + 0,003% ПМС-200А)**

Показатели	Требования ГОСТ 8581—63	Фактические данные
Вязкость кинематическая, сСт:	В пределах	
при 100° С	11±0,5	10,89
при 0° С	Не более 2500	2421
Индекс вязкости	Не менее 83	85
Коксуемость до добавки присадки, масс. %	Не более 0,3	0,26
Кислотное число, мг КОН на 1 г мас- ла, без присадки	Не более 0,02	0,02
Вольность, масс. % без присадки	Не более 0,005	0,0042
Зольность, масс. % с присадкой	Не менее 0,42	0,46
Содержание бария, масс. %	Не менее 0,22	0,22
Содержание водорастворимых кис- лот и щелочей	Щелочная реакция	Щелочная реакция
Содержание механических примесей, масс. %:		
без присадки	Отсутствие	Отсутствие
с присадкой	Не более 0,015	0,0048
Содержание воды	Следы	Отсутствие
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	Не ниже 200	235
Температура застывания, °С	Не выше —15	—15
Коррозионность на пластинках из свинца марки С ₁ или С ₂ по ГОСТ 3778—65, г/м ²	Не более 10	9
Моющие свойства по ПЗВ, баллы	Не более 1,0	1,0
Цвет масла без присадки со стеклом № 4 при разбавлении в отношении 85:15, мм	Не менее 16	16
Содержание серы без присадки, масс. %	Не более 1,10	0,88
Содержание селективного раствори- теля в масле без присадки	Отсутствие	Отсутствие
Плотность при 20° С, г/см ³	Не более 0,905	0,896

Результаты квалификационной оценки лабораторными методами
 моторного масла ДС-11 (М-10Б), полученного
 на Кременчугском НПЗ по ГОСТ 8581—63

Показатели оценки качества масла	Метод определения	Норма	ДС-11 (М-10Б)	
			эталонное (Рязанский НПЗ)	опытное (Кременчуг- ский НПЗ)
Вязкость кинематическая, сСт:	ГОСТ 33—66			
при 0°С			2000	2490
при 50°С			60,0	69,31
при 100°С			10,55	11,27
Вязкость динамическая при минус 18°С, сП	ГОСТ 1929—51		14200	17651
Щелочное число, мг КОН/г масла	ГОСТ 11362—65		2,84	1,2
Стабильность на приборе ДК-НАМИ по стандартной мето- дике:	ГОСТ 11063—64			
осадак, %			2,35	6,94
вязкость при 100°С, сСт			20,2	35,2
Степень чистоты, мг	ГОСТ 12275—66	Количество фильтров Не нормируется	140/2ф	190/1ф
Моющий потенциал	ГОСТ 10734—64		60	45
Моющие свойства по ПЗВ, баллы	ГОСТ 5726—53		1,0	1,0
Защитные свойства в камере влаж- ности Г-4, %	ВНИИ НП	Не нормируется	1,3	30,0
Коррозионность, г/м ²	ГОСТ 8245—56	Не более 8	1,3	4,6
Коррозионность, г/м ²	ГОСТ 13517—68	Не нормируется	46,0	215,0

мым к этим маслам. По показателям стабильности против окисления, моющему потенциалу и защитным свойствам опытное масло уступает товарному маслу М-10Б, однако эти показатели определяются факультативно и не являются браковочными. По моющим свойствам, определяемым на установке ПЗВ, опытное и эталонное масла являются равноценными и соответствуют предъявляемым требованиям.

Оценку моющих свойств масла моторными методами проводили на установке УИМ-6-НАТИ по ГОСТ 11637—65. Испытания проводили 10-часовыми повторяющимися этапами в течение 120 ч без смены масла при работе установки на дизельном топливе марки «Л» по ГОСТ 305—73 с содержанием серы 0,99%.

Оценку антиокислительных и антикоррозионных свойств опытного масла проводили на установке Питтер W-1 по 36-часовому методу JP 176/64 (ГОСТ 17479—72) по коррозии медно-свинцовых вкладышей шатунного подшипника (потеря веса) и степени окисления образца масла по увеличению вязкости.

Оценивали склонность масла к образованию низкотемпературных отложений на установке ИКМ-3 по методу ИКМ-44, разработанному ВНИИ НП.

Испытания проводили 11-часовыми повторяющимися этапами в течение 44 ч без смены масла. Через каждый 11-часовой этап работы двигателя определяли количество отложений в роторе центрифуги. Сравнивали результаты испытаний с результатами оценки контрольного (эталонного) масла. Оценочным показателем принято суммарное количество отложений в роторе центрифуги за 4 этапа (44 ч).

Сравнительные испытания опытного и эталонных масел на установке УИМ-6-НАТИ показали (табл. 3), что опытное масло по склонности к нагаро- и лакоотложениям имеет лучшие показатели, чем эталонные образцы: суммарная оценка загрязнений поршня при работе на опытном масле составила 14,6 балла, а на эталонном — 16,4 и 16,2 балла.

Из оценки антикоррозионных и антиокислительных свойств (на установке Питтер W-1) видно (табл. 4), что эти свойства практически равноценны для опытного и эталонного масел (потеря веса вкладышей 19 и 15 мг). Увеличение вязкости масла, рабтавшего 36 ч в двигателе (по сравнению со свежим), для опытного и эталонного не превышает 50%. Опытное масло в этом случае имело несколько лучший показатель, чем эталонное.

В результате 44-часовых испытаний на установке ИКМ-3 количество отложений в центрифуге составило для опытного образца М-10Б (Кременчуг) 166 г., а для эталонного (товарного) М-10Б (Рязань) 199 г. Из полученных данных видно, что опытное масло М-10Б по склонности к образованию низкотемпературных отложений является лучшим по сравнению с товарным маслом М-10Б.

Результаты испытаний масел на установке
УИМ-6-НАТИ по ГОСТ 11637—65
(высшая оценка 0 баллов)

Показатели	Масло М-10Б ТУ 38-4-01-59—73 (эталонное)	ДС-11+6% ВНИИ НП —360+0,003% ПМС-200А (эталонное Рязанского НПЗ)	ДС-11+5% ЦИАТИМ—339+ 0,003% ПМС-200А (опытный образец Кременчугского НПЗ)
Подвижность поршневых колец, баллы	0	0	0
Отложения на элементах поршня, баллы:			
капавках поршневых колец:	10,5	9,3	9,1
1	6,6	6,3	6,5
2	2,9	1,8	1,6
3	1,0	1,2	1,0
дренажных отверстиях юбке	0	0,1	0
межкольцевых перемычках:	2,5	2,2	2,0
1	2,4	2,5	2,7
2	0,6	1,0	0,8
3	0,9	0,7	0,9
внутренней поверхности головки	0,9	0,8	1,0
Общая оценка, баллы	16,4	16,2	14,6

Таблица 4

Результаты испытаний моторных масел М-10Б
на установке Питтер W -1 по методу JР 176/64

Оценочные показатели	Требования нормал и ФИАТ-ВАЗ 55555	М-10Б	
		ДС-11+6% ВНИИ НП 360+0,003% ПМС-200А (эталонное Рязанского НПЗ)	ДС-11+5% ЦИАТИМ -339+0,003% ПМС-200А (опытное Кременчугского НПЗ)
Потеря веса вкладышей шатуна, мг:			
верхнего		9	12
нижнего		6	7
суммарная	Не более 25	15	19
Увеличение вязкости масла после 36 ч работы в двигателе по сравнению со свежим при 50°С, %	Не более 50	47	42

Лабораторные исследования и испытания на установках УИМ-6-НАТИ, Питтер W-1 и ИКМ-3 образца опытно-промышленной партии масла М-10Б, полученного на Кременчугском НПЗ, показали, что опытное масло М-10Б (ДС-11 + 5% ЦИАТИМ-339 + 0,003% ПМС-200А) обладает удовлетворительными эксплуатационными свойствами, по основным нормируемым показателям не уступает аналогичному товарному маслу М-10Б (Рязань) и может быть допущено к выпуску по ГОСТ 8581—63.

Решением Госкомиссии по испытанию топлив, масел, смазок и спецжидкостей масло М-10Б Кременчугского НПЗ допущено к промышленному производству для применения в малофорсированных дизельных двигателях.

А. И. ЩЕРБИНИН, В. В. БАКЛАНОВ, С. Ф. ШЕВЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Одним из важных показателей, влияющих на моторесурс и надежность тепловых двигателей, являются противоизносные свойства топлив.

Получаемые, например, с применением процесса гидроочистки некоторые виды реактивных и дизельных топлив обладают низкими противоизносными свойствами и недостаточной химической стабильностью, что приводит к ухудшению их моторных свойств при хранении и эксплуатации, а вследствие этого, к снижению моторесурса и надежности двигателей.

Проведение работ по исследованию денормализаторов вызвано ростом внедрения процессов депарафинизации дизельных топлив с целью получения н-парафинов. Значительное количество депарафинированных дизельных фракций необходимо «доводить» до полноценных дизельных топлив, которые бы имели удовлетворительные эксплуатационные характеристики.

В связи с этим были проведены исследования противоизносных свойств некоторых товарных реактивных топлив, а также дизельных фракций с присадками и без них (в зависимости от группового углеводородного состава) на 4-шариковом трибоприборе конструкции НИИЧаспрома [1]. Опыт продолжался три часа. Противоизносные свойства топлив оценивали по среднему диаметру пятна износа на трех нижних шариках диаметром 3 мм из стали ШХ15. В процессе испытаний топлив через 5, 30, 60, 120 и 180 мин проводили измерения диаметров пятен износа шариков при помощи микроскопа с ценой деления

0,025 мм. Нагрузка на шарики составляла 600 г при скорости вращения 75 об/мин.

Испытаниям подвергали товарные топлива РТ, керосиновую фракцию 196—262° С и ТС-1, товарное дизельное топливо марки «Л» (ГОСТ 305—73), а также гидроочищенную фракцию дизельного топлива 200—320° С из ромашкинской нефти и денормализаты, полученные депарафинизацией этой фракции в стационарном слое цеолита.

Из испытанных реактивных топлив лучшими противозносными свойствами обладает товарное топливо РТ, в состав которого при выпуске вводится противозносная присадка — нафтеновые кислоты в концентрации 0,003% (рис. 1).

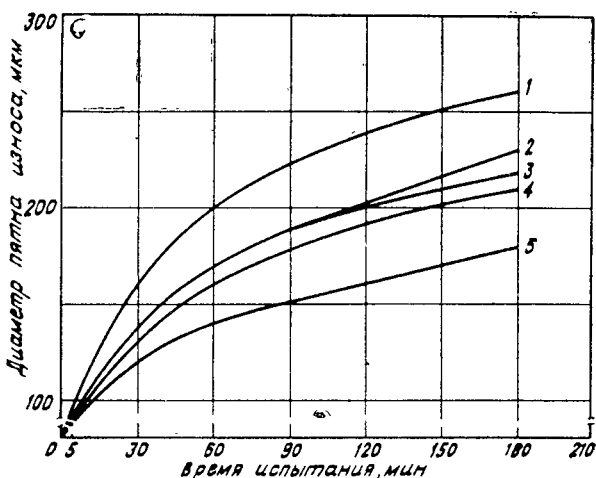


Рис. 1. Зависимость диаметра пятна износа от времени испытаний реактивных топлив:

1 — ТС-1; 2 — ТС-1+0,003% нафтеновых кислот; 3 — керосиновая фракция 196—262° С; 4 — РТ+0,003% нафтеновых кислот; 5 — керосиновая фракция 196—262° С + 0,003% нафтеновых кислот.

Из топлив, не имеющих в своем составе присадок (ТС-1, фракция 196—262° С), более высокие противозносные свойства имеет керосиновая фракция 196—262° С.

Введение нафтеновых кислот в топлива ТС-1 и керосиновую фракцию 196—262° С в концентрации 0,003% приводит к улучшению их противозносных свойств на 18—20% (см. рис. 1), введение же антиокислительной присадки — ионола в испытуемые реактивные топлива не оказывает влияния на их противозносные свойства. Кривые противозносных свойств реактивных топлив с добавкой ионола в концентрации 0,003% практически совпадают с кривыми противозносных свойств реактивных топлив без добавки ионола (см. кривые 1, 3, 4 на рис. 1).

Характеристика дизельных фракций, подвергнутых испытанию

Топлива	Содержание н-парафинов, масс. %	Содержание ароматических, масс. %	Содержание изопарафинов и нафтенов, масс. %	Цетановое число, пункты	Температура застывания, °С
Денормализат 1	3,4	27,63	68,97	47	—50
Денормализат 2	8,0	26,05	65,95	49	—38
Фракция до депарафинизации	19,2	23,58	57,22	50	—22
Дизтопливо марки «Л»	26,4	18,6	55,0	57	—10

При испытании дизельных фракций (200—320° С) различного углеводородного состава и дизельного топлива марки «Л» (таблица) установлено, что дизельная фракция до депарафинизации имеет лучшие противоизносные свойства, чем получаемые из нее денормализаты (рис. 2). Наилучшими противоизносными свойствами из испытанных дизельных образцов обладает товарное дизельное топливо марки «Л» (ГОСТ 305—73).

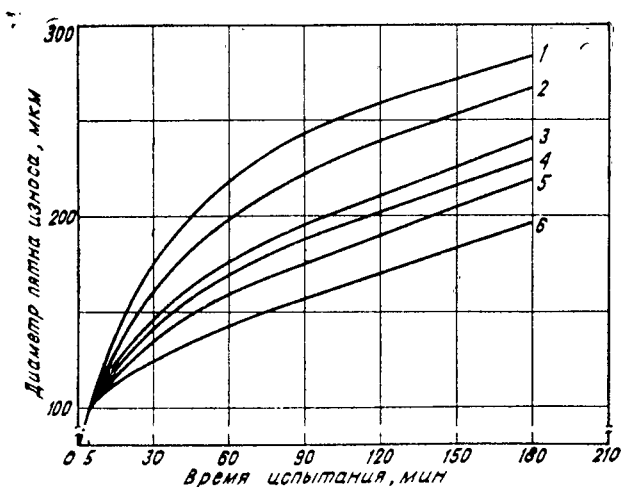


Рис. 2. Зависимость диаметра пятна износа от времени испытаний дизельных фракций:
 1 — денормализат 1; 2 — денормализат 2; 3 — денормализат 1 + 0,003% нафтеновых кислот;
 4 — фракция до депарафинизации; 5 — денормализат 2 + 0,003% нафтеновых кислот; 6 — дизельное топливо марки «Л»

Введение нафтеновых кислот, как и в случае с реактивными топливами, приводит к улучшению противоизносных свойств дизельных фракций (износ шариков уменьшается на 18—20%). Введение же ионола не оказывает заметного влияния на противоизносные свойства дизельных фракций (как при исследовании реактивных топлив). Кривые, характеризующие противоизносные свойства дизельных фракций с ионолом и в чистом виде практически совпадают (см. кривые 1, 2, 4, 6 на рис. 2).

Из данных таблицы и рис. 2 видно, что изменение диаметров пятен износа удобнее связывать с содержанием *n*-парафинов в испытуемых фракциях, так как на графике это дает более наглядную линейную зависимость.

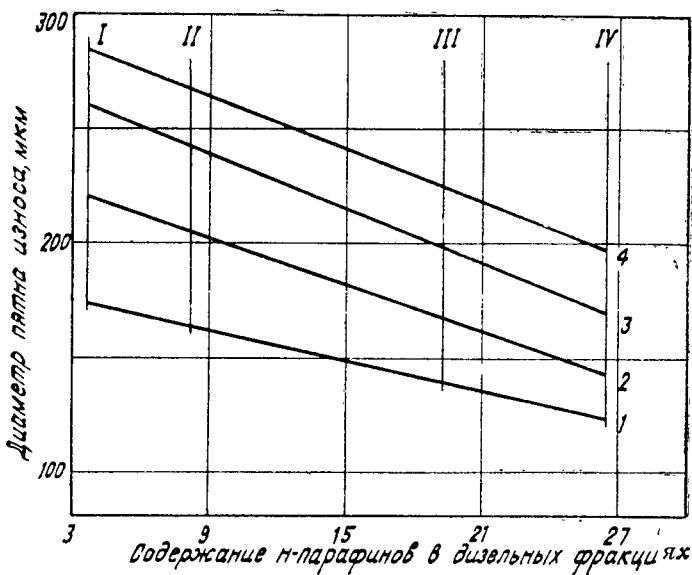


Рис. 3. Зависимость диаметра пятна износа от содержания *n*-парафинов в дизельных фракциях:
 1 — за 30 мин; 2 — за 60 мин; 3 — за 120 мин; 4 — за 180 мин;
 I — денормализат 1; II — денормализат 2; III — фракция до депарафинизации; IV — дизельное топливо марки «Л».

На рис. 3 показана зависимость изменения диаметра пятен износа от содержания в дизельных фракциях *n*-парафинов и времени испытания образцов. При одном и том же времени испытания наименьший диаметр пятен износа имеет дизельное топливо марки «Л», содержащее наибольшее количество *n*-парафинов при одинаковом содержании ароматики (см. рис. 3 и таблицу).

Проведенные исследования позволили установить, что вве-

дение в состав реактивных топлив и дизельных фракций присадки — нафтеновых кислот улучшает их противоизносные свойства на 18—20%. Антиокислительная присадка — ионол не влияет на противоизносные свойства топлив; лучшие противоизносные свойства имеют дизельные фракции с повышенным содержанием *n*-парафинов при практически равном количестве ароматических углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фукс Г. И. Четырехшариковый прибор для исследования антифрикционных и антиизносных свойств смазочных масел. — «Заводская лаборатория», 1956, № 5.

**В. А. КУПРИЯНОВ, Р. П. АЛЕКСАНДРОВА, А. И. ЩЕРБИННИН,
А. К. МАНОВЯН, Л. В. ЛИТВИНОВА, И. Д. ШЕЙТЕЛЬБЕИН**

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ТОПЛИВ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Одной из важнейших характеристик топлив для реактивных двигателей является его теплотворная способность, которую определяют методом сжигания в калориметрической бомбе (ГОСТ 5080—55) и расчетным методом по анилиновой точке и плотности (ГОСТ 11065—75).

Расчетный метод получил распространение как наиболее простой и менее трудоемкий. Однако при определении теплоты сгорания топлива Т-6 расчетным методом ее значения получались ниже, чем при экспериментальном определении по ГОСТ 5080—55. В связи с этим возникла необходимость выяснить причину расхождения получаемых результатов и установить значение поправки к теплоте сгорания, определяемой расчетным методом применительно к топливу Т-6.

Для исследований было взято 18 промышленных и опытных образцов топлива Т-6 и 5 образцов топлива РТ. Образцы топлива Т-6 (плотность при 20°С — 0,8396—0,8437 г/см³) состояли преимущественно из нафтеновых углеводородов (75—80 масс. %), что является характерной его особенностью. Содержание ароматических углеводородов не превышало 8 масс. %, изопарафиновых углеводородов было 16—17 масс. %. Практи-

чески отсутствовали n-парафиновые углеводороды (не более 1 масс. %).

Образцы топлива РТ имели плотность при 20°С 0,7795—0,7922 г/см³ и содержали нафтеновые (33—38 масс. %), ароматические (13—18 масс. %) и парафиновые (47—51 масс. %) углеводороды.

Кроме того, для исследования брали также концентрат нафтеных углеводородов (плотность 0,8509 г/см³), состоящий преимущественно из нафтеных углеводородов с пятичленными циклами, специально приготовленный продукт, состоящий из приблизительно равного количества нафтеных и изопарафиновых углеводородов (плотность 0,7993 г/см³), и 4 образца концентратов изопарафиновых углеводородов (плотность при 20°С 0,7666—0,7738 г/см³).

Определение теплоты сгорания указанных образцов продуктов осуществляли методом сжигания по ГОСТ 5080—55 с расчетом содержания водорода по пункту «Б» этого стандарта и по ГОСТ 11065—75 на основе экспериментальных значений плотности и анилиновой точки исследуемого продукта (таблица).

По данным исследования видно, что для топлива РТ разница в теплотах сгорания, определенных разными методами, небольшая (—7 ÷ + 5 кал/г); а для топлива Т-6 отклонения более существенны и носят односторонний характер, за исключением одного опытного образца (таблица). Прямое экспериментальное определение методом сжигания по ГОСТ 5080—55, который является арбитражным для топлива Т-6, а также используется в термохимических исследованиях, дает значения теплоты сгорания выше на 7—59 кал/г, чем по ГОСТ 11065—75. Среднее арифметическое отклонение из 18 определений составляет 22,4 кал/г.

Такое anomальное поведение топлива Т-6 по сравнению с топливом РТ обусловлено различием их химического состава. Как отмечалось выше, топливо Т-6 содержит в основном нафтеные углеводороды, а в топливе РТ в значительных количествах присутствуют также ароматические и парафиновые углеводороды.

Подтверждают этот вывод результаты исследования концентрата нафтеных углеводородов, для которого эта разница составила +60 кал/г.

При исследовании продукта, состоящего практически из равных количеств нафтеных и изопарафиновых углеводородов, получена разница в теплоте сгорания только +13 кал/г. Исходя из этого, следует ожидать, что изопарафиновые углеводороды должны иметь отрицательную разницу в теплотах сгорания, определяемых этими же методами.

Экспериментальные данные по теплоте сгорания концентратов изопарафиновых углеводородов подтвердили это пред-

Сравнительные данные по низшей теплоте сгорания образцов топлив для реактивных двигателей

Образцы	По ГОСТ 11065—75			По ГОСТ 5080—55, кал/г	Разница в оп- ределениях по ГОСТ 5080—55 и ГОСТ 11065—75, кал/г	Теплота сгорания по ГОСТ 11065—75 с поправ- кой*, кал/г
	плотность при 20°С, г/см ³	англиновая точка, °С	теплота сгорания низшая, кал/г			
1	2	3	4	5	6	7
Топливо Т-6						
1	0,8418	69,2	10285	10280	—5	10307
2	0,8396	67,5	10282	10310	28	10304
3	0,8429	68,8	10280	10300	20	10302
4	0,8424	68,8	10283	10290	7	10305
5	0,8410	69,2	10286	10300	14	10308
6	0,8413	69,0	10285	10300	15	10307
7	0,8419	68,3	10281	10310	29	10303
8	0,8415	69,2	10286	10300	14	10308
9	0,8430	66,5	10272	10290	18	10294
10	0,8426	70,1	10286	10300	14	10308
11	0,8428	69,8	10285	10300	15	10307
12	0,8425	69,5	10284	10320	36	10306
13	0,8430	68,0	10277	10300	23	10299
14	0,8422	68,8	10283	10300	17	10305
15	0,8437	68,8	10278	10320	42	10300

1	2	3	4	5	6	7
16	0,8410	69,8	10288	10330	42	10310
17	0,8410	68,8	10285	10300	15	10307
18	0,8400	70,0	10291	10350	59 22,4	10313
Среднее значение поправки						
Топливо РТ						
1	0,7893	56,7	10326	10320	-6	
2	0,7900	57,2	10327	10320	-7	
3	0,7808	59,2	10355	10360	5	
4	0,7795	59,7	10360	10360	0	
5	0,7922	62,3	10349	10350	+1	
Прочие продукты						
Концентрат нафтеновых углеводородов	0,8509	56,6	10220	10280	60	
Нафтено-изопарафиновые углеводороды	0,7993	72,8	10387	10400	13	
Концентрат изопарафиновых углеводородов	0,7666	85,4	10534	10500	-34	
То же	0,7689	85,0	10525	10510	-15	
»	0,7738	85,4	10516	10500	-16	
»	0,7710	84,4	10516	10500	-16	

* Значение поправки принято равным +22 кал/г.

положение и показали, что разница действительно отрицательная и изменяется от 15 до 34 кал/г.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при применении ГОСТ 11065—75 для определения теплоты сгорания продуктов, состоящих преимущественно из одной какой-либо группы углеводов, должны вводиться экспериментально устанавливаемые поправки. В частности, для топлива Т-6 такая поправка должна приниматься равной не менее +22 кал/г.

РАЗДЕЛ V

Методы и результаты исследования состава нефтепродуктов

В. П. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, В. С. ФАДЕЕВ, В. А. ГАРБАЛИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРИМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ ПАРАФИНАХ

Ароматические углеводороды являются наиболее лимитируемой примесью в жидких парафинах — сырье для производства белково-витаминных концентратов (БВК), поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других продуктов нефтехимического и микробиологического синтеза. Данные о составе ароматических углеводородов важны при разработке процессов очистки жидких парафинов [1] и особенно в производстве БВК из парафинов [2].

Опубликованных данных о составе ароматических углеводородов в жидких парафинах недостаточно, некоторые из них противоречивы [3, 4]. Так, И. А. Михайлов и другие [3] установили в парафинах, полученных карбамидной депарафинизацией, преимущественное содержание 2-фенилалканов, а А. Г. Сирюк и другие [4] в аналогичных образцах обнаружили в основном три- и тетразамещенные алкилбензолы.

В парафинах были обнаружены нафталиновые [4, 5], фенантроновые [4—6], тетралиновые и инденовые [7] углеводороды. Кроме того, сделано предположение о содержании производных дифенила [6].

Состав примесей в жидких парафинах исследовали различными методами [3—7].

Из парафина, полученного карбамидной депарафинизацией, ароматические углеводороды и другие примеси выделяли двукратной обработкой карбамидом [3]. При этом неизбежны потери ароматических углеводородов, изо- и циклоалканов, вступающих в комплекс с карбамидом [8]. Выделенные примеси исследовали методом газожидкостной хроматографии, причем идентификация углеводородов была сделана лишь на основании относительных времен удерживания. Такие данные нельзя считать вполне надежными [9].

Ароматические углеводороды исследовали также методами ультрафиолетовой спектроскопии [4—6] и масс-спектрометрии [7].

В настоящей работе для анализа состава ароматических углеводородов в жидких парафинах использовали комплекс методов: адсорбционную и газожидкостную хроматографию, УФ- и ИК-спектроскопию. Были взяты следующие образцы парафинов (табл. 1):

Таблица 1

Физико-химические свойства и состав исходных парафинов

Показатели	Образцы парафинов		
	1	2	3
Пределы выкипания, °С	256—320	248—360	180—310
Плотность при 20°С, г/см ³	0,772	0,781	0,758
Температура застывания, °С	5	20	—4
Содержание n-алканов газохроматографическим методом [10], %	95	96	97
Содержание ароматических углеводородов по ГОСТ 9437—60, %	0,5	0,4	0,7
Цвет, визуально	Бесцветный	Бесцветный	Желтый

Образец 1 получен на Уфимском НПЗ им. XXII съезда КПСС из дизельного топлива арланской нефти депарафинизацией спирто-водным раствором карбамида, дальнейшей адсорбционной очисткой от ароматических углеводородов и вакуумной дистилляцией.

Образец 2 получен из фракции дизельного топлива сунженской нефти депарафинизацией водным раствором карбамида на Грозненском НПЗ им. А. Шерипова.

Образец 3 получен из керосино-газойлевой фракции ставропольской нефти адсорбционной депарафинизацией в псевдооживленном слое цеолита на опытной установке ГрозНИИ.

Предварительно состав ароматических углеводородов исследовали методом УФ-спектроскопии.

УФ-спектры парафинов (рис. 1) снимали на спектрофотометре «Спекорд» (ГДР) в области I (дальняя УФ-область 54000—42000 см⁻¹) без разбавления в кювете толщиной 0,05 мм и в областях II и III (42000—28000 см⁻¹) в растворе изооктана в кювете толщиной 1 см.

В дальней УФ-области исследованные парафины имеют два максимума поглощения: на волнах 50 000 и 43 500 см⁻¹, первый из которых относится к бензольным, а второй — к нафталиновым углеводородам [4]. Принимая во внимание интенсивность этих максимумов, а также тот факт, что коэффициенты экстинк-

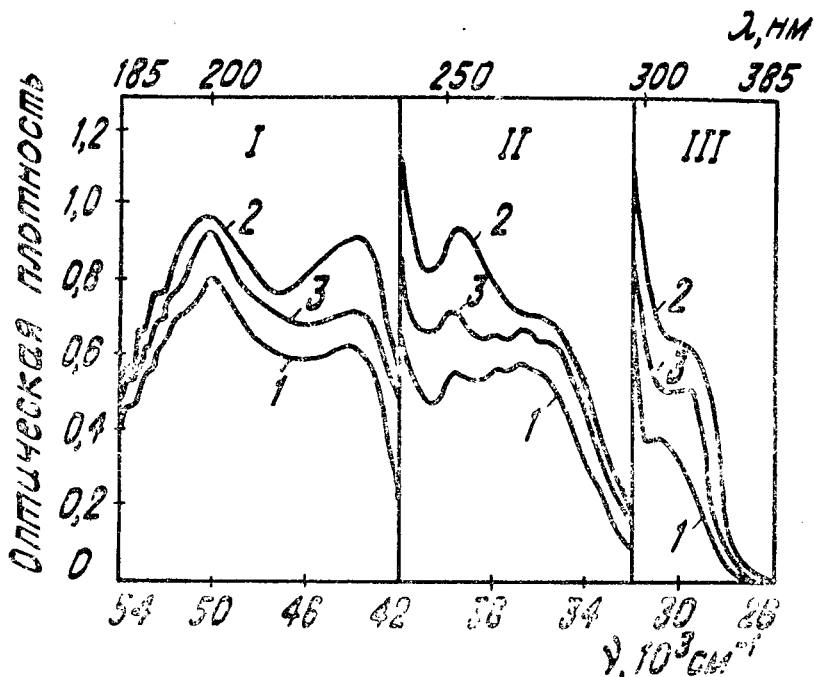


Рис. 1. УФ-спектры жидких парафинов: 1, 2, 3 — образцы парафинов; I — без разбавления; II и III — в растворе изооктана

ции нафталиновых углеводородов на волне $43\,500\text{ см}^{-1}$ в 2—3 раза выше коэффициентов экстинкции бензольных углеводородов на волне $50\,000\text{ см}^{-1}$, можно сделать вывод, что содержание бензольных углеводородов преобладает над содержанием остальных ароматических структур. Этот вывод согласуется с данными работ [4—6].

Максимумы поглощения бензольных и нафталиновых углеводородов сдвинуты в сторону меньших волновых чисел (батохромный сдвиг) вследствие наличия алкильных заместителей. Максимум поглощения на волне $50\,000\text{ см}^{-1}$ совпадает с максимумом поглощения тетраалкилбензолов [11]. Это дает основание предположить, что тетразамещенные бензолы являются преобладающими компонентами среди бензольных углеводородов.

Положение максимума поглощения нафталиновых углеводородов свидетельствует о том, что среди последних преобладают структуры с числом заместителей более одного. Это подтверждается спектрами в области III, где отсутствуют максимумы, характерные для моноалкилнафталинов.

Максимумы поглощения вблизи $40\,000\text{ см}^{-1}$ (область II)

можно отнести к дифениловым и фенантреновым углеводородам [11].

Более подробно состав ароматических углеводородов исследовали, выделив их из парафинов адсорбционной жидкостной хроматографией [12]. Были выделены отдельно бензольные, бициклические и трициклические углеводороды, количество которых позволило рассчитать групповой состав ароматических углеводородов в парафинах (табл. 2).

Таблица 2

Групповой состав ароматических углеводородов в парафинах, %

Углеводороды	Образцы парафинов		
	1	2	3
Бензольные	0,40	0,30	0,6
Бициклические	0,07	0,10	0,2
Трициклические	0,02	0,05	0,1
ВСЕГО	0,49	0,45	0,9

Расхождение полученных данных с данными табл. 1 для образца 3 можно объяснить тем, что часть смол, вероятно, выделилась вместе с ароматическими углеводородами.

Полученные фракции ароматических углеводородов исследовали методами УФ и ИК-спектроскопии.

УФ- и ИК-спектры бензольных углеводородов показали, что они состоят в основном из три-, тетра- и пентазамещенных бензола при преобладающем содержании тетразамещенных [13]. УФ-спектры бициклических углеводородов свидетельствуют о наличии нафталиновых углеводородов при небольшом содержании производных дифенила. УФ-спектры трициклической фракции показали ее принадлежность к фенантреновому ряду. В этой фракции так же, как и в других, не обнаружены углеводороды антраценового ряда.

Индивидуальный состав фракций ароматических углеводородов исследовали методом капиллярной газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет-4» в изотермическом режиме при 200° С на колонке длиной 50 м и диаметром 0,3 мм. В качестве жидкой фазы использовали полифениловый эфир. Углеводороды идентифицировали по «меткам» известных веществ и относительно времени удерживания [14].

Хроматограмма бензольных углеводородов (рис. 2) представляет собой «частокол» пиков (около 60) на фоне пологого «горба» неразделенных углеводородов. Это свидетельствует об очень сложном составе этой фракции, ни один из компонентов которой не удавалось идентифицировать как индивидуальное вещество.

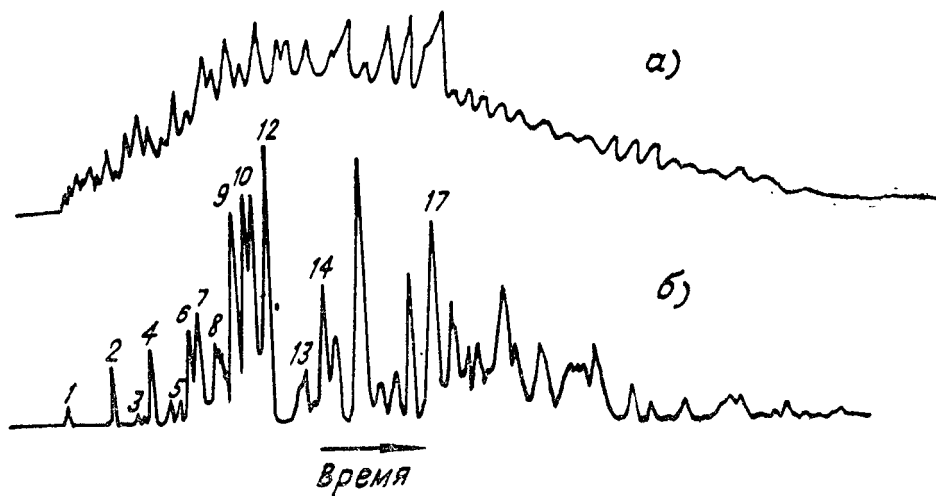


Рис. 2. Хроматограммы ароматических углеводородов, выделенных из жидкого парафина (образец 1): а — бензолные, б — нафталиновые углеводороды; 1—17 — идентифицированные углеводороды (табл. 3)

Напротив, фракция бициклических углеводородов разделялась достаточно четко (рис. 2), что позволило идентифицировать около половины содержащихся в ней углеводородов (табл. 3). Отсутствие литературных данных по индексам удерживания нафталиновых углеводородов с числом атомов углерода в молекуле 13 и более не позволило идентифицировать эти углеводороды как индивидуальные вещества.

Удовлетворительную хроматограмму фенантроновых углеводородов на капиллярной колонке получить не удалось.

Метод микропрепаративной газовой хроматографии в сочетании с УФ-спектроскопией [15] позволил отнести большинство неидентифицированных углеводородов к тому или иному структурному типу и подтвердить данные хроматографии на капиллярной колонке. Микропрепаративную хроматографию ароматических углеводородов проводили на приборе «Цвет-4». Использовали колонку длиной 2 м и диаметром 3 мм с 20% жидкой фазы SE-30 на хроматоне при линейном программировании температуры со скоростью 5°С/мин от 100 до 250°С. Раствор пробы в бензоле объемом 10 мкл вводили в испаритель, а элюируемые из колонки фракции углеводородов улавливали в металлических трубках диаметром 2,5 мм. Углеводороды затем вымывали изооктаном и исследовали на УФ-спектрофотометре.

Полученные хроматограммы показали нечеткое разделение углеводородов (рис. 3). По УФ-спектрам удалось определить, к какому структурному типу принадлежит углеводород, содержание которого в пике преобладает (табл. 3). Число атомов уг-

Ароматические углеводороды, идентифицированные в парафинах
 ($\% \times 10^{-3}$)

Номера пиков (рис. 2 и 3)	Углеводороды	Образцы парафинов			Идентифицировано		
		1	2	3	по времени удерживания	по «меткам»	по УФ-спектрам пиков
1	Нафталин	0,3	1	3		+	+
2	2-Метилнафталин	1	3	6		+	+
3	1-Метилнафталин	Следы	—	—		+	+
4	2-Этилнафталин	2	1	2		+	+
5	1-Этилнафталин	0,3	—	3		+	+
6	Дифенил	0,5	2	3		+	+
7	2,6 и 2,7-Диметилнафталины	1	1	2		+	
8	1,3 и 1,6-Диметилнафталины	0,6	1	1		+	
9	2,3-Диметилнафталин	2	—	1	+		
10	1,4-Диметилнафталин	1	1	1		+	
11	1,5-Диметилнафталин	1	2	1	+		
12	1,2-Диметилнафталин	3	1	2	+		+
13	3-Метилдифенил	0,3	0,5	2	+		+
14	4-Метилдифенил	1	0,8	1	+		+
15	Алкилнафталины C ₁₃	3	10	20	+		+
16	Алкилнафталины C ₁₄	2	8	27	+		+
17	Флуорен	2	6	10	+	+	+
18	Алкилнафталины C ₁₅	2	5	9	+		+
19	Алкилдифенилы C ₁₅	1	3	—	+		+
20	Алкилнафталины C ₁₆	2	5	9	+		+
21	Фенантрен	3	8	12		+	+
22	Метилфенантрены	2	4	10	+		+
23	Алкилфенантрены C ₁₆	2	3	11	+		+
24	Алкилфенантрены C ₁₇	2	2	9			+

лерода в молекуле этого углеводорода оценивали по местоположению пика на хроматограмме. В хроматографии с программированием температуры время удерживания углеводородов одного гомологического ряда зависит линейно от числа атомов углерода в молекуле [16].

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что очищенный парафин, полученный карбамидной депарафинизацией (обра-

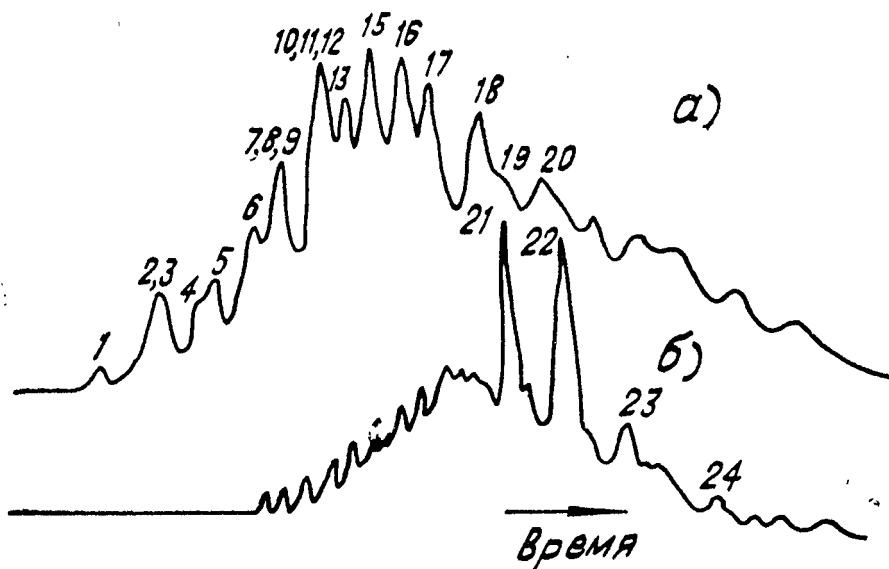


Рис. 3. Микропрепаративные хроматограммы углеводородов, выделенных из парафина (образец 1): а — нафталиновая фракция, б — фенантреновая фракция; 1—24 — идентифицированные углеводороды (табл. 3)

зец 1), имеет более низкое содержание незамещенных и мало-замещенных ароматических углеводородов. Парафин, выделенный из нефтяной фракции адсорбцией на цеолите (образец 3), содержит повышенное количество этих углеводородов. Кроме того, этот парафин имеет повышенное количество конденсированных ароматических структур. Это, возможно, объясняется вторичными процессами, происходящими при адсорбции и десорбции парафинов на цеолите.

УФ-спектры выделенных углеводородов показали, что среди алкилнафталинов преобладают углеводороды с короткими боковыми цепями.

Таким образом, нами изучен состав ароматических углеводородов в двух промышленных и одном опытном образцах жидких парафинов. Хроматографическими и спектральными методами обнаружены углеводороды бензольного, нафталинового и фенантренового ряда, а также ряда дифенила и флуорен. Идентифицировано 16 индивидуальных углеводородов.

Основную долю примесей ароматических углеводородов в парафинах составляют углеводороды бензольного ряда, которые представлены в основном три-, тетра- и пентазамещенными бензола. Нафталиновые углеводороды представлены в основном ди- и тризамещенными структурами с короткими боковыми цепями (1—2 атома С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Англии № 950801, кл. C5E12C.
2. Чепиго С. В., Воробьева Г. И., Козлова Л. И. и др. О сырье для производства белковых веществ. — «Химия и технология топлив и масел», 1974, № 7, с. 22.
3. Михайлов И. А., Лулова Н. И., Постнов В. В. Исследование индивидуального углеводородного состава жидких парафинов. — «Химия и технология топлив и масел», 1975, № 2, с. 15.
4. Сирюк А. Г., Фернандес-Гомес М. М., Зимица К. И. и др. Определение малых количеств ароматических углеводородов в глубокоочищенных парафинах и маслах по УФ-спектрам поглощения. — «Химия и технология топлив и масел», 1975, № 2, с. 58.
5. Варфоломеев Д. Ф., Гелетий Я. Г., Тюрин В. В. Исследование состава n-алканов и ароматических углеводородов жидких парафинов, выделенных методом карбамидной депарафинизации. — «Химия и технология топлив и масел», 1974, № 2, с. 18.
6. Ильина А. И., Смагина А. Н., Мирошниченко М. И. Влияние ароматических углеводородов на процесс окисления жидкого парафина во вторичные спирты. — «Химия и технология топлив и масел», 1975, № 2, с. 5.
7. Биккулов А. З., Силищев Н. Н., Смолянец Е. Ф. и др. Исследование химического состава примесей в жидких парафинах. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1977, № 11, с. 32.
8. Веселов В. В. Определение n-парафиновых углеводородов карбамидным методом. — «Химия и технология топлив и масел», 1960, № 1, с. 47.
9. Leathard D. A., Shurlock B. C. Identification techniques in gas chromatography. London, Wiley-Intersc. 1970, ch. 3.
10. Фадеев В. С., Афанасьев А. И., Чередниченко В. П. и др. Экспресс-метод определения суммарного содержания примесей в жидких парафинах. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1974, № 3, с. 39.
11. Jones L. C., Taylor L. W. „Anal. Chem.“, 27, 28, 1955.
12. Hirsch D. E. et al. „Anal. Chem.“, 44, 915, 1972.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., «Мир», 1976, с. 206.
14. Mostecky U. et al. „Anal. Chem.“, 42, 1132, 1970.
15. Searl T. D. et al. „Anal. Chem.“, 42, 954, 1970.
16. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. М., «Мир», 1968, с. 168.

В. П. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, В. С. ФАДЕЕВ

РАЗРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПАРАФИНАХ

В настоящее время известно несколько методик определения содержания ароматических углеводородов в парафинах, основанных на двух различных принципах:

1) сравнении светопоглощения образца и концентрата ароматических углеводородов [1—3];

2) измерении светопоглощения образца в дальней УФ-области [4, 5].

Необходимым условием анализа по методикам первой группы является предварительная калибровка прибора по концентрату ароматических углеводородов, выделенному из анализируемого парафина. Иногда [3] в качестве концентрата рекомендуют использовать дизельную фракцию (сырье) или фильтрат парафинового производства.

Методики второй группы, основанные на измерении светопоглощения образца в дальней УФ-области, одинаково применимы как для анализа парафинов, так и для анализа тяжелых нефтепродуктов вообще. Парафины оказались удобным объектом анализа, так как низкое содержание ароматики в них позволяет делать измерения при небольшом разбавлении парафина растворителем или обходиться без него.

Эти методики начали разрабатывать с 1955 года, когда Джонс и Тейлор [6] выявили аналитические возможности дальней УФ-области. Они установили, что в этой области поглощение различных структурных групп углеводородов почти не перекрывается, это позволяет определять их содержание. Кроме того, молярные коэффициенты экстинкции этих групп в максимумах поглощения в основном постоянны и не зависят от характера замещения ароматического ядра. Поэтому можно проводить калибровку спектрометра по любому индивидуальному углеводороду из этой группы.

Возможности, установленные Джонсом и др. [6], вскоре были использованы [7] для разработки методики определения мольной доли ароматических углеводородов в нефтепродуктах.

Для определения массовой доли Балинт [8] предложил использовать массовые коэффициенты экстинкции и их зависимость от молекулярного веса. Это усложнило метод, сделало его неточным, и он был подвергнут критике [9]. Однако и в других методиках, основанных на этом принципе [4, 9], используют массовые коэффициенты экстинкции, что приводит к необходимости для каждого вида нефти [9] или каждого продукта [4, 5] иметь свои формулы для расчета содержания ароматики.

Другим недостатком методик [4, 7—9] является фиксирование аналитических длин волн на определенных значениях: 197,5 или 200 нм, 230 и 260 нм. В зависимости от характера замещения углеводородов в различных пробах положение максимумов поглощения может быть различным и не всегда совпадать с указанными значениями. Кроме того, для определения полициклических углеводородов принята длина волны 260 нм, что является неприемлемым, так как на этой же волне поглощают дифенилы.

Ранее было установлено [10], что в парафинах могут содержаться бензолные, нафталиновые и фенантроновые углеводороды, а также дифенилы и флуорены, поэтому при разработке

методики определения массовой доли ароматических углеводородов в парафинах нами были выбраны два аналитических диапазона:

190 ÷ 210 нм — для алкилбензолов, дифенилов и флуоренов;

220 ÷ 230 нм — для алкилнафталинов и одна фиксированная длина волны 345 нм — для фенантроновых углеводородов.

Принимая во внимание аддитивность светопоглощения различными структурными группами, в соответствии с законом Бугера—Ламберта можно записать следующие уравнения [13]:

$$D_1 = E_1^6 \cdot C'_6 \cdot d + E_1^H \cdot C'_H \cdot d_1, \quad (1)$$

$$D_2 = E_2^6 \cdot C'_6 \cdot d + E_2^H \cdot C'_H \cdot d_2, \quad (2)$$

$$D_3 = E_3^{\Phi} \cdot C'_{\Phi} \cdot d_3, \quad (3)$$

где

D_1, D_2, D_3 — оптические плотности измеряемых растворов парафина в максимумах поглощения в 1-м и 2-м диапазонах и на волне 345 нм соответственно;

E_1^6 и E_2^6 — молярные коэффициенты экстинкции бензолных углеводородов в максимумах поглощения в 1-м и 2-м диапазонах соответственно, л/моль · см;

E_1^H и E_2^H — для нафталиновых углеводородов, л/моль · см;

E_3^{Φ} — молярный коэффициент экстинкции фенантроновых углеводородов на волне 345 нм, л/моль · см;

d_1, d_2, d_3 — длина кювет при измерении в 1-м, 2-м диапазонах и на волне 345 нм соответственно, см;

C'_6, C'_H, C'_{Φ} — концентрация бензолных, нафталиновых и фенантроновых углеводородов в измеряемых растворах парафинов соответственно, моль/л.

После совместного решения уравнений (1) и (2) относительно концентраций и преобразования их размерности были получены формулы для расчета массовой доли ароматических углеводородов в процентах:

$$C_6 = \frac{100M_6}{A} \left(\frac{E_2^H \cdot D_1}{C_1 \cdot d_1} - \frac{E_1^H \cdot D_2}{C_2 \cdot d_2} \right), \quad (4)$$

$$C_H = \frac{100M_H}{A} \left(\frac{E_1^6 \cdot D_2}{C_2 \cdot d_2} - \frac{E_2^6 \cdot D_1}{C_1 \cdot d_1} \right), \quad (5)$$

$$C_{\Phi} = \frac{100M_{\Phi} \cdot D_3}{E_3^{\Phi} \cdot C_3 \cdot d_3}, \quad (6)$$

где $A = E_1^6 \cdot E_2^n - E_1^n \cdot E_2^6$;

C_b, C_n, C_f — массовая доля бензольных, нафталиновых и фенантроновых углеводородов соответственно, %;

M_b, M_n, M_f — средние молекулярные массы этих углеводородов;

C_1, C_2, C_3 — концентрация парафина в растворах, имеющих оптическую плотность D_1, D_2 и D_3 соответственно, г/л.

Аналитическая длина волны фенантроновых углеводородов, равная 345 нм, соответствует α -полосе с $E_3^{\phi} = 288$ л/моль · см. На этой волне не поглощают свет бензольные, нафталиновые, дифениловые и флуореновые углеводороды, но интенсивно поглощают полициклические конденсированные углеводороды. Поэтому их учитывают как фенантроновые углеводороды, а их массовую долю следует считать верхним пределом содержания всей полициклической ароматики.

Фенантроновые и другие полициклические углеводороды имеют в дальней УФ-области молярный коэффициент экстинкции на порядок ниже, чем бензольные и нафталиновые. Кроме того, как было нами установлено, они содержатся в парафинах в незначительных количествах (не более 10% от общего содержания ароматики), поэтому их поглощением в дальней УФ-области можно пренебречь. Это отражено в уравнениях (1) и (2).

Дифениловые и флуореновые углеводороды имеют спектры в дальней УФ-области, сходные со спектрами бензольных углеводородов, поэтому в общем содержании ароматики их учитывают как бензольные углеводороды.

В формулы (4), (5) и (6) вошли молекулярные массы (M) ароматических углеводородов. Это позволяет рассчитывать содержание ароматики в любых марках парафинов, независимо от их происхождения, состава и др. (табл. 1).

Данные табл. 1 получили расчетным методом на ЭВМ «Минск-22», для чего в машину были введены справочные данные по температурам кипения индивидуальных ароматических углеводородов [11] и различных марок парафинов. Машина вычислила средние молекулярные массы ароматических углеводородов, выкипающих в тех же пределах, что и соответствующие парафины. Достоверность полученных таким образом данных была проверена выделением ароматики и измерением ее молекулярной массы на масс-спектрометре.

Калибровку приборов в дальней УФ-области проводили по индивидуальным ароматическим углеводородам. Цель калибровки — определение молярных коэффициентов экстинкции бензольных и нафталиновых углеводородов для данного прибора. Это необходимо для повышения точности определения, что особенно важно при анализе промышленной продукции. В ка-

Средняя молекулярная масса ароматических углеводородов, содержащихся в парафинах различных марок

Марка парафина	Молекулярная масса углеводородов		
	бензольных, M_b	нафталиновых, M_n	полициклических, M_p
Б ₁ П	200	162	178
Б ₂	212	168	178
Б ₃	208	174	178
С ₁ П	174	142	178
С ₂ П	214	176	178
С ₃ и М	226	188	178
С ₄	262	214	178
С ₅	196	156	178
В ₁ 50—52 и П-3	340	276	210
В ₂ 52—54 и П-2	342	278	212
В ₃ 54—56 и П-1	344	280	214
В ₄ 56—58	346	282	216
Т	338	274	208
С и Т для синтеза	334	270	206
Нс	330	266	202
Нв	350	284	220

чество эталонов выбраны дурол (1, 2, 4, 5-тетраметилбензол) и 2-метилнафталин.

В качестве растворителя использовали н-гептан. В связи с тем, что в дальней УФ-области примеси в н-гептане интенсивно поглощают свет и делают н-гептан непрозрачным, его необходимо очищать. Очистку проводили газообразным серным ангидридом [12] и доочищали до оптической плотности 1,0 в сантиметровой кювете при 200 нм. Такой н-гептан пригоден для анализа.

Так как следы примесей, остающиеся в н-гептане после очистки, снижают его прозрачность, для анализа использовали короткие кюветы. Самой предпочтительной оказалась кювета длиной 0,005 см. Для анализа глубокоочищенных парафинов необходимы более длинные кюветы.

Очищенные жидкие парафины можно анализировать без разбавления, так как содержание ароматики в них незначительно. Нижний предел ее определения зависит от молярного коэффициента экстинкции и длины применяемой кюветы. Самая длинная кювета, прилагаемая к приборам, имеет длину 10 см.

Молярный коэффициент экстинкции бензольных углеводородов в среднем равен 40 000 моль/л · см, а их молекулярная масса около 200. Тогда при оптической плотности (D), равной

$$0,2, \text{ нижний предел определения } C_{\text{мин}} = \frac{D \cdot M}{E \cdot d} = \frac{0,2 \cdot 200}{40000 \cdot 10} = 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Это соответствует массовой доле $10^{-5}\%$.

Нижний предел определения ароматики в твердых парафинах зависит также от растворимости их в н-гептане. В среднем она равна 20%. Поскольку н-гептан сам содержит примеси, поглощающие УФ-свет, для измерения оптической плотности растворов нельзя применять слишком длинные кюветы. По-видимому, длина кюветы 0,5 см является максимальной. В этом случае нижний предел определения составит $10^{-3}\%$. Как видно, он на два порядка выше, чем у жидких парафинов.

Верхний предел определения не ограничен, так как парафины с высоким содержанием ароматических углеводородов можно разбавить как угодно большим количеством н-гептана.

Таблица 2

Статистическая обработка результатов анализа

Результаты определения		Логарифмы результатов		Квадраты разности логарифмов $\times 10^{-6}$
1-го	2-го	1-го	2-го	
0,186	0,183	1,270	1,262	64
0,180	0,178	1,255	1,250	25
0,197	0,222	1,294	1,346	2704
0,176	0,168	1,246	1,225	441
0,103	0,105	1,013	1,021	64
0,427	0,395	1,630	1,597	1089
0,393	0,381	1,594	1,581	169
0,650	0,643	1,813	1,808	25
0,102	0,107	1,009	1,029	400
0,449	0,407	1,652	1,610	1764
0,353	0,353	1,548	1,548	0
0,376	0,363	1,575	1,560	225
0,427	0,432	1,630	1,636	36
2,32	2,52	0,366	0,401	1225
0,0623	0,0645	2,794	2,810	256
0,00934	0,00925	3,970	3,966	16
0,00138	0,00142	3,140	3,152	144
0,00236	0,00226	3,373	3,354	361
0,00541	0,00556	3,733	3,745	144
0,00807	0,00811	3,907	3,909	4

Сумма квадратов

9156

В табл. 2 приведены результаты статистической обработки по 20 пробам, охватывающим диапазон от 0,0014 до 2,5% ароматических углеводородов. Расхождения между параллельными определениями зависят от содержания ароматических углеводородов в анализируемом образце (см. табл. 2). Характер зависимости позволяет предположить логарифмически нормальное распределение результатов измерений [13], поэтому ошибку метода рассчитывали, исходя из этого распределения (см. табл. 2).

Логарифмическая средняя квадратичная ошибка равна

$$S_{lg} = \sqrt{\frac{9156 \cdot 10^{-6}}{40}} = 0,015.$$

Потенцирование этой ошибки приводит к коэффициенту 1,035, который соответствует [13] средней относительной ошибке метода (3,5%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Т. Д., Осипов В. М., Гатилова Е. Г. Определение качества жидкого парафина методом спектрального анализа. — «Химия и технология топлив и масел», 1967, № 8, с. 56.
2. Брещенко В. Я., Фрид М. Н., Борисова Л. В. Определение микроколичества ароматических углеводородов в парафинах. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1972, №3, с. 51.
3. Пилипенко Н. Н. Спектрофотометрическое определение ароматических углеводородов в парафинах. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1976, № 1, с. 30.
4. Сирюк А. Г., Фернандес-Гомес М. М., Зими́на К. И. и др. Определение малых количеств ароматических углеводородов в глубокоочищенных парафинах и маслах по УФ-спектрам поглощения. — «Химия и технология топлив и масел», 1975, № 2, с. 58.
5. Сирюк А. Г., Зими́на К. И. Применение УФ-спектрофотометрии для анализа широких нефтяных фракций. — В сб.: Прикладная спектроскопия. Т. 2. М., «Наука», 1969, с. 157.
6. Jones L. C., Taylor L. W. „Anal. Chem.“, 27, 2, 228, 1955.
7. Burdett R. A. et al.— Molecular spectroscopy. London, Inst. of Petr. 1955. p. 30.
8. Balint T. „Acta chim. Acad. Sci. Hung.“ 48, 3, 261, 1965.
9. Przybylski Z. et al, „Nafta“ 30, 3, 366, 1974.
10. Чередниченко В. П., Фадеев В. С., Осипов А. Н. Методы исследования группового и индивидуального состава ароматических углеводородов в нефтепродуктах, кипящих выше 200°С. — В сб.: Состав, переработка и транспортировка нефтей Казахстана. Гурьев, изд-во «Наука» Казахской ССР, 1977, с. 26.
11. Оболенцев Р. Д. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. М., Гостоптехиздат, 1953.
12. Переверзев А. Н., Чередниченко О. А., Гончаренко А. Д. и др. Очистка жидких парафинов газообразным серным ангидридом. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1977, № 4, с. 43.
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969, с. 97.

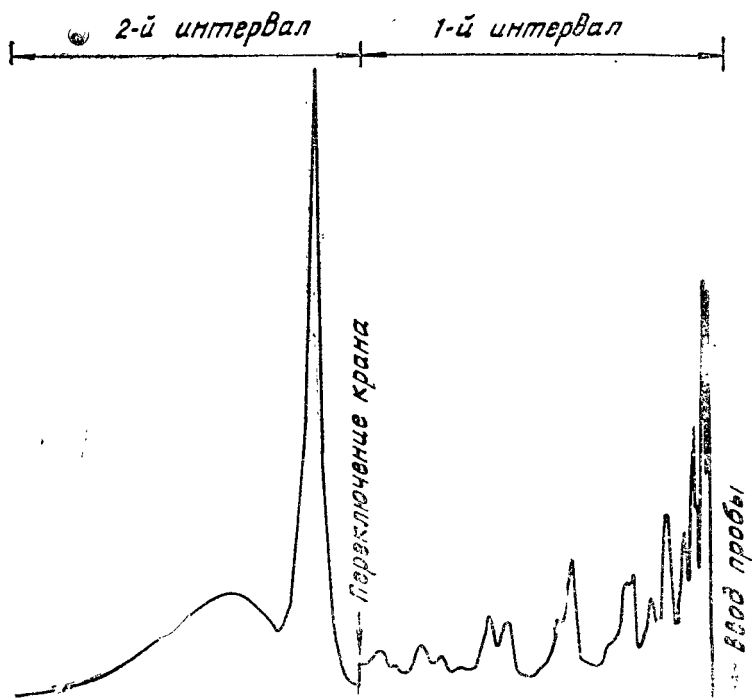
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА БЕНЗИНА В ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В процессе разработки и испытания катализатора крекинга количество бензиновых фракций в получаемом катализате не всегда удобно определять традиционным способом — с помощью перегонки, так как при установлении индекса активности катализатора на микроустановке количество катализата оказывается слишком мало для разгонки из колбы. Поэтому был разработан хроматографический метод, при котором для анализа требуется не более миллилитра образца. Новая методика, включающая обратную продувку газа-носителя и расчет с помощью интегратора, отличается экспрессностью и простотой подсчета результатов анализа.

В работе применен газовый хроматограф «Цвет-101» с насыпными колонками длиной 1 м и пламенно-ионизационным детектором. В качестве жидкой фазы использовали силиконовый каучук SE-30, нанесенный на хроматон-N в количестве 5%. Была собрана газовая схема с обратной продувкой. Так как краны обратной продувки с отечественными хроматографами не поставляют, использовали кран-дозатор хроматографа, снятый с панели детекторов и укрепленный внутри термостата на пластине для крепления колонок. Ручку крана удлиннили с помощью металлического штока, выведенного через отверстие для термометра. В конструкцию крана никаких изменений не вносили.

Режим анализа был следующий: расход газа-носителя (азота) 30 мл/мин, температура испарителя 450° С, температуру колонки программировали от 30 до 220°С со скоростью 8 град/мин, величина вводимого образца 0,8 мкл.

В описанных условиях проводили анализ н-ундекана (температура кипения 196° С) и определяли его время удерживания. Затем в этих же условиях анализировали широкую фракцию каталитического крекинга. Определяли на полученной хроматограмме положение пика ундекана, и переключение крана на обратную продувку делали после выхода следующего за ундеканом хроматографического пика. Эту точку условно считали концом кипения бензиновой фракции катализата. Так как хроматограммы для любых широких фракций крекинга сходны между собой, определение момента переключения крана в дальнейшем не представляло затруднений. После переключения крана температуру колонки резко поднимали до 220° С и проверяли, горит ли пламя детектора.



Хроматограмма широкой фракции каталитического крекинга

Типичная хроматограмма катализата крекинга показана на рисунке. Время анализа одного образца около 15 мин.

Расчет хроматограммы проводили с помощью интегратора «Спектр-4-2», на котором регистрировали суммарную площадь всех пиков до переключения крана и площадь обратного пика. Простым отношением определяли выход бензина (таблица).

Сходимость данных хроматографического анализа и разгонки из колбы для некоторых образцов широкой фракции каталитического крекинга

Номер образца	Выход бензина, масс. %	
	хроматограф	разгонка из колбы
1	30,6; 29,7*	30,2
2	28,4	28,8
3	46,8; 47,5; 46,2	48,5
4	32,6	33,2
5	40,2	40,1
6	53,8; 53,8	53,7; 53,8
7	44,3; 43,6	43,0

* Здесь и далее несколько цифр показывают результаты параллельных анализов.

Сходимость обоих методов, как видно из таблицы, удовлетворительная. Разработанный метод был успешно применен также для анализа других образцов, в которых требовалось определить количество легких фракций по отношению к тяжелому остатку. В частности, в продуктах установки карбамидной депарафинизации определяли количество бензина в парафине и наоборот.

**В. С. ФАДЕЕВ, В. Я. БРЕЩЕНКО,
В. П. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, Л. Т. ЗАХАРЬЯНЦ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА АЛКАНОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕЙ КАЗАХСТАНА

Многие нефти новых месторождений Казахстана по составу и количеству алканов резко отличаются от парафинистой мангышлакской нефти. А так как по составу алканов можно выявить химическую природу нефти [1] и наметить пути ее переработки, представляло интерес получить такие данные по ряду нефтей Казахстана.

Для исследования были взяты образцы керосино-газойлевых фракций мангышлакской, камышитовой, эмбенской нефтей, а также нефтей месторождений Каражанбас, Крутые склоны, Подсолевая балка, Гран.

Анализ проводили на газовом хроматографе со стальной капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной жидкой фазы использовали апиезон L, который наносили на стальной капилляр в виде 10%-ного раствора в гексане.

Все исследуемые образцы анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (5 модель) в следующих условиях: расход газа-носителя гелия 1,5 см³/мин; начальная температура колонки 80° С; скорость программирования температуры 2 град/мин, температура испарителя около 400° С, соотношение потоков в колонку и на сброс 1:50, количество вводимого образца 0,4—0,6 мкл.

Идентификацию компонентов проводили путем добавки в исследуемые образцы индивидуальных углеводородов и по литературным данным [2]. Количественный расчет хроматограмм делали методом нормализации, предварительно определив сумму n-алканов по ранее разработанной методике с помощью цеолита СаА [3]. Зная распределение n-алканов по хроматограмме, определяли содержание каждого n-алкана в образце и затем,

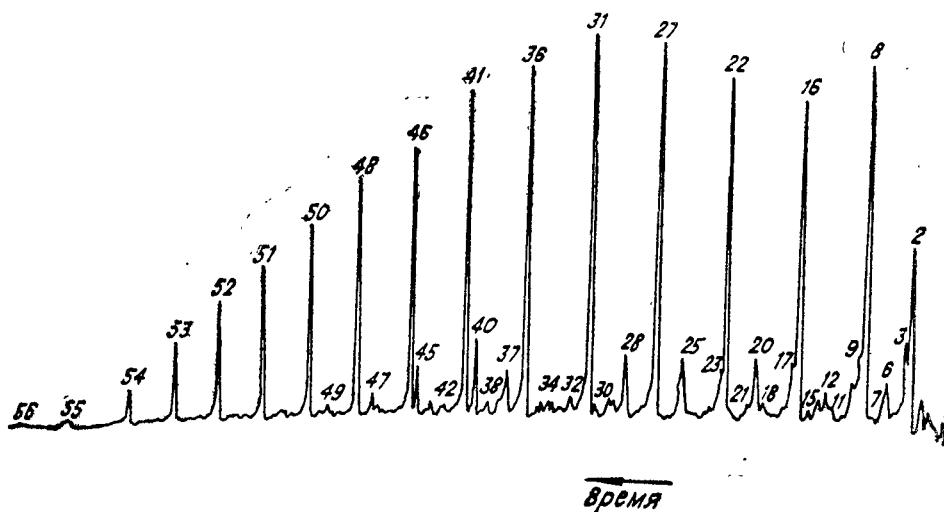


Рис. 1. Хроматограмма фракции 170—360°С мангышлакской нефти

условно принимая *n*-алкан за внутренний стандарт, по нему определяли количество близлежащих изоалканов. Удалось расшифровать *n*-алканы, все изопреноиды и большую часть монометилалканов — всего 56 углеводородов (таблица).

Как видно из рис. 1—3, исследованные образцы по составу алканов и, в частности, *n*-алканов резко различаются. В одних нефтях (Мангышлак, Крутые склоны, Подсолевая балка, эмбенская) много *n*-алканов, высота пиков которых на хроматограммах значительно выше пиков изопреноидов и монометилалканов (рис. 1, 2). Уникальным в этом отношении является образец мангышлакской нефти, где *n*-алканы составляют 70% от всех алканов, содержащихся в этой фракции (втрое больше, чем в остальных образцах). Количество изоалканов во всех четырех упомянутых образцах находится на одном уровне (15—17%). У изоалканов около половины приходится на долю изопреноидов, особенно характерны пристан и фитан (пики 40 и 45). Среди монометилзамещенных алканов, как правило, больше 2- и 3-метилалканов. Похожа по своей химической природе на описанные образцы и фракция камышитовой нефти, где содержание и распределение изоалканов примерно такое же. Однако из-за значительно меньшего содержания *n*-алканов пики изопреноидов (рис. 3, в) резко возрастают над пиками *n*-алканов.

По А. Петрову [1], первые четыре нефти (см. таблицу) можно отнести к типу A_1 (ориентировочно метановому), нефть Камышитовую — к типу A_2 (метано-нафтеновому). Совершенно

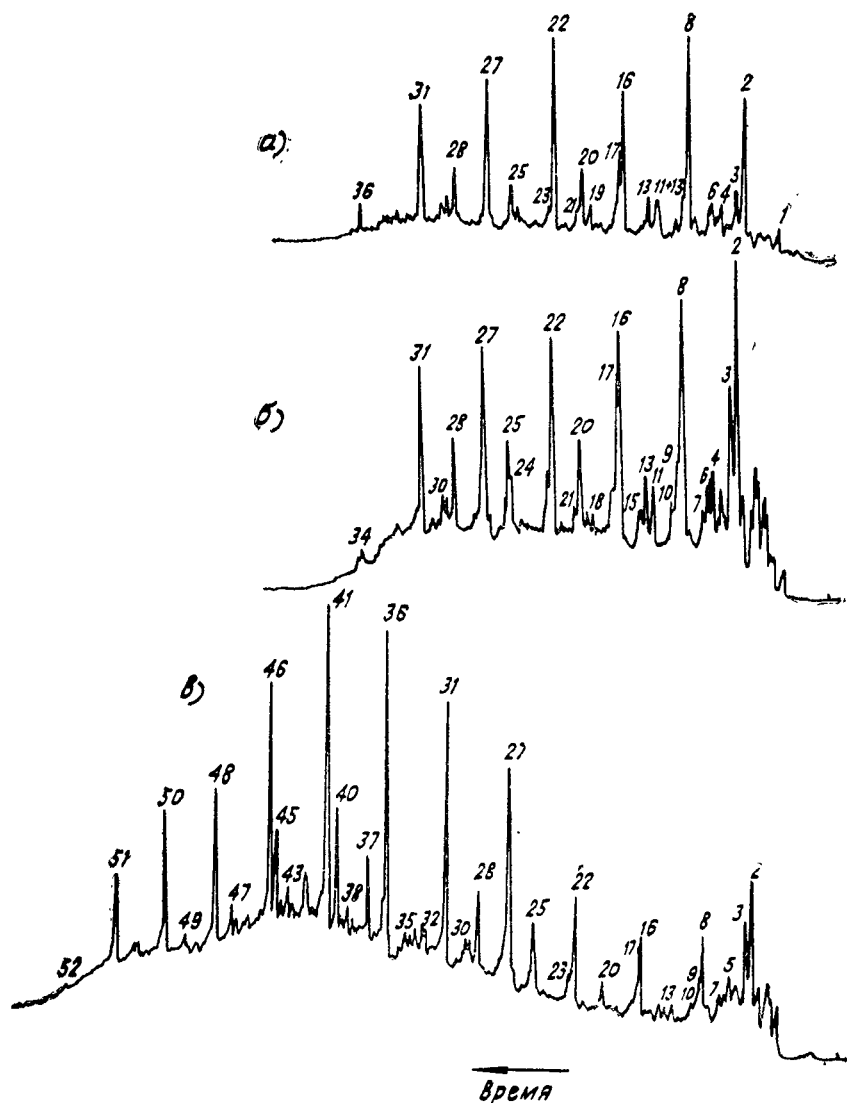


Рис. 2. Хроматограммы фракций нефтей месторождений:
 а) Крутые склоны — фракция 170—290° С;
 б) Подсолевая балка — фракция 160—290° С;
 в) Эмбенское — фракция 160—350°

иную картину представляют два последних образца — фракции нефтей месторождений Каражанбас и Гран (рис. 3, а и б). Это типичные нефти нафтенового основания (тип Б по [1]). В них практически отсутствуют n-алканы. Изоалканов, по-видимому,

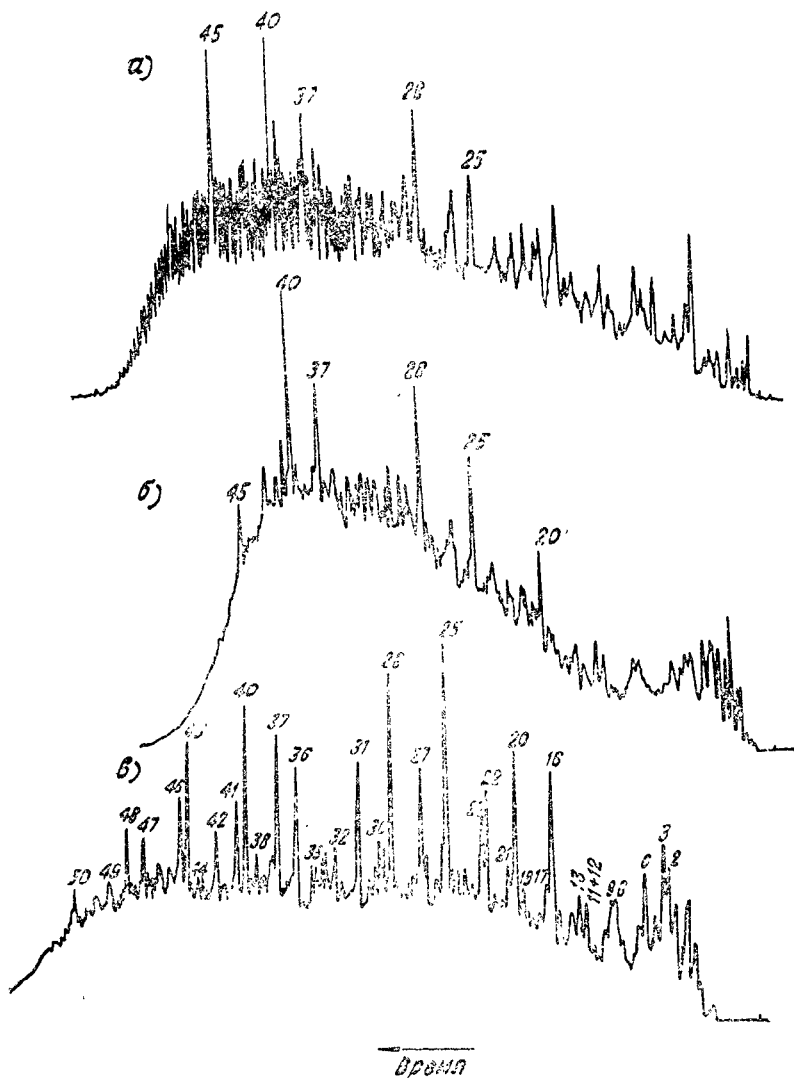


Рис. 3. Хроматограммы фракций нефтей месторождений:
 а) Каражанбас — фракция 160—320° С;
 б) Гран — фракция 160—320° С;
 в) Камышитовое — фракция 160—350°

несколько меньше, чем в предыдущих образцах. Предположительно были расшифрованы некоторые изопреноиды, которые лишь слегка выделяются на фоне большого «нафтенного горба»

Состав алканов во фракциях некоторых нефтей Казахстана

1	2	Содержание углеводородов, масс. %					7
		3	4	5	6		
Номер пика углеводорода на хроматограммах	Углеводород	фракция 170—360°С (мангышлакской нефти)	фракция 170—290°С (месторождения Крутые склоны)	фракция 160—350°С (эмбенская нефтесмесь)	фракция 160—290°С (месторождение Подсолоневая балка)	фракция 160—350°С (камышитовая нефть)	
1	н. 9	0,19	—	—	—	—	—
2	н. 10	1,93	2,33	1,06	3,03	0,92	
3	2,6-M9	1,4	1,25	0,90	1,71	1,15	
4	5-M10	—	1,0	0,67	1,30	—	
5	4-M10	—	0,66	0,55	0,52	—	
6	2-M10	0,82	1,08	0,22	0,76	0,78	
7	3-M10	0,26	0,75	0,25	0,49	—	
8	н. 11	4,71	3,65	0,86	2,78	0,53	
9	2,6-M10	1,31	1,37	0,49	1,21	0,50	
10	3,7-M10	0,49	0,40	1,85	0,57	0,50	
11	6-M11	0,23			0,64		0,34
12	5-M11	0,58	1,25	0,08	0,18		
13	4-M11	—	0,78	0,08	0,66	0,52	
14	2-M11	0,41	0,37		0,44		
15	3-M11	0,17	0,29	0,1	0,44	0,32	

1	2	3	4	5	6	7
16	н. 12	5,04				
17	2,6-M11	0,98	2,86	0,72	1,92	0,98
18	6M12+5M12	0,23	1,85	0,40	1,71	0,42
19	4M12	—	0,19	—	0,26	—
20	2, 6, 10-M11+2M12	1,23	0,51	—	0,40	0,33
21	3-M12	0,29	1,37	0,19	1,03	1,05
22	н. 13	4,43	0,62	0,14	0,28	0,47
23	3,7-M12	0,87	3,09	0,73	1,85	0,69
24	2-M13	—	0,42	0,24	0,74	0,43
25	2, 6, 10-M12	1,23	—	—	0,51	0,24
26	3-M13	0,58	0,83	0,68	0,63	1,05
27	н. 14	4,40	0,57	0,24	0,36	0,41
28	2, 6, 10-M13	0,90	2,62	1,69	2,15	0,78
29	2-M14	0,35	1,04	0,54	0,60	0,80
30	3, 7, 11-M13+3M14	0,41	0,52	0,34	0,27	0,27
31	н. 15	3,54	0,37	0,31	0,31	0,36
32	2, 6, 10-M14+6-M15	0,35	2,34	1,44	1,7	0,61
33	4-M15	0,29	—	0,29	—	0,24
34	2M-15	0,23	—	0,35	—	0,19
35	3-M15	0,23	—	0,29	—	0,23
36	н. 16	3,67	—	0,25	—	0,27
37	2, 6, 10-M15	0,66	0,51	1,75	0,17	0,61
38	2-M16	0,17	—	0,49	—	0,78
39	3-M16	0,11	—	0,20	—	0,26
40	2, 6, 10, 14-M15	1,01	—	0,15	—	0,21
41	н. 17	2,97	—	0,86	—	0,90
				1,79	—	0,48

1	2	3	4	5	6	7
42	2, 6, 10-M16	0,16	—	0,17	—	0,18
43	2-M17	—	—	0,26	—	0,17
44	3-M17	—	—	0,26	—	0,13
45	2, 6, 10, 14-M16	0,62	—	0,55	—	0,74
46	н. 18	2,48	—	1,12	—	0,43
47	2, 6, 10, 14-M17	0,28	—	0,21	—	0,34
48	н. 19	2,12	—	0,73	—	0,32
49	2, 6, 10, 14-M18	0,15	—	0,09	—	0,22
50	н. 20	1,80	—	0,77	—	0,18
51	н. 21	1,42	—	0,48	—	0,27
52	н. 22	0,98	—	0,06	—	—
53	н. 23	0,76	—	—	—	—
54	н. 24	0,38	—	—	—	—
55	н. 25	0,23	—	—	—	—
56	н. 26	0,15	—	—	—	—
	Σ	58,2	35,4	25,9	29,62	21,6
	из них н-алканов	41,2	17,4	13,2	13,6	6,8

Примечание. В таблице используется система обозначений углеводородов, принятая в монографии Ал. А. Петрова [2]: н. 9 — н-нонан; 2, 6-M9 — 2, 6-диметилнонан; 5-M10—5-метилдекан; 2, 6, 10-M 13—2, 6, 10-триметилтридекан и т. д.

«Нафтенный горб», образующийся вследствие плохого разделения большого числа близкокипящих нафтенных углеводородов, наблюдается и для остальных образцов. Как правило, чем больше *n*-алканов во фракции, тем он меньше, а для мангышлякской нефти почти совсем исчезает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ал. А., Арефьев О. А. Химические типы нефтей. — В сб.: Расширение и уточнение программы исследования нефтей. Грозный, 1976, с. 13.
2. Петров Ал. А. Химия алканов. М., «Наука», 1974.
3. Афанасьев А. И. и др. Определение суммарного содержания *n*-парафинов в дизтопливах газодсорбционной хроматографией. — «Изв. СКН Центра высшей школы», серия «Технические науки», 1974, № 2, с. 93.

**В. С. ФАДЕЕВ, В. П. ЧЕРЕДНИЧЕНКО,
А. Т. БУТЯКИНА, А. И. АФАНАСЬЕВ**

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ С ФЛЮОРЕСЦИРУЮЩИМИ ИНДИКАТОРАМИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Метод жидкостной хроматографии с флюоресцирующими индикаторами (метод ФИА) является весьма перспективным при определении группового углеводородного состава нефтепродуктов. Применяется он для фракций, выкипающих до 315° С [1]. Однако отечественная промышленность флюоресцирующих индикаторов для ФИА не выпускает. В то же время в литературе имеются указания о возможности выделения индикаторов из некоторых высокомолекулярных продуктов — озокерита, асфальтита и др. [2].

Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения индикаторов из более доступного сырья, такого как нефть и продукты ее промышленной переработки, а также возможности применения метода для анализа фракций, выкипающих выше 315° С.

Для получения индикаторов использовались тяжелый газойль каталитического крекинга, крекинг-остаток, гудрон анатасиевской и ставропольской нефтей и высокотемпературная смазка ВНИИ НП—300А. Выделялись индикаторы хроматографией на силикагеле АСК (зернение 0,1—0,25 мм) в колонке длиной 500 мм и диаметром 15 мм по следующей методике.

Растворяли один грамм нефтепродукта в 20 мл гексана и загружали в колонку. Силикагель в колонке предварительно

смачивали 15 мл гексана. Затем в колонку последовательно заливали 20 мл гексана и по 60 мл гексана-1 и бензола. Флюоресцирующие в ультрафиолетовом (УФ) свете элюаты сливали вместе, испаряли растворитель, концентрат растворяли в 2—3 мл смеси гексан-бензол-гексен (1:1:1 об.) и повторно хроматографировали на колонке длиной 1000 мм и диаметром 3 мм, применяя изопропанол в качестве вытеснителя. Просматривали колонку в УФ-свете и отбирали отдельно среднюю часть олефиновой и ароматической зон. Затем испаряли растворитель и полученные концентраты испытывали как олефиновый и ароматический индикаторы соответственно.

Из всех исследованных нефтепродуктов были выделены стабильные индикаторы, которые не потеряли своих свойств после четырехмесячного хранения. Олефиновые индикаторы флюоресцировали в УФ-свете сине-голубым цветом с максимумом флюоресценции на фронте зоны олефиновых углеводородов, ароматические — светло-фиолетовым с максимумом на фронте зоны ароматических, причем этот максимум был отчетливо виден и при обычном свете.

Изучение полученных индикаторов методами УФ- и ИК-спектроскопии показало, что олефиновый индикатор содержит алкилированные бензольные и более тяжелые ароматические углеводороды с длинными парафиновыми цепями, тогда как в ароматическом индикаторе преобладают малоалкилированные и конденсированные ароматические углеводороды.

ИК-спектры индикаторов из смазки ВНИИ НП—300А в отличие от остальных имели дополнительную полосу поглощения около 1700 см^{-1} , характерную для валентных колебаний карбонильной группы.

Проверка индикаторов на искусственных и реальных углеводородных смесях (табл. 1) показала, что они вполне приемлемы для практических целей, а высокая концентрация индикаторов в смазке ВНИИ НП—300А позволяла использовать их непосредственно, без предварительного выделения индикаторов.

С помощью полученных индикаторов был освоен анализ различных нефтепродуктов, выкипающих до 315°C .

В дальнейшем изучили возможность анализа более тяжелых продуктов, выкипающих до $360\text{—}370^\circ\text{C}$, таких как дизельные топлива, концентраты жидких парафинов, ароматических углеводородов, выделенных и жидких парафинов и т. д.

Основной трудностью при анализе таких продуктов является их высокая вязкость. Были испытаны следующие варианты снижения вязкости: применение растворителя (изооктан-толуол 1:1 об.) [3], повышение температуры анализа до 50°C и разбавление растворителем с одновременным повышением температуры.

Как показали эксперименты, применение только растворителя дает удовлетворительные результаты при анализе малопара-

Результаты анализа углеводородных смесей

Анализируемый продукт	Индикатор*	Определено углеводородов, об. %	
		ароматических	олефиновых
Изооктан × бензол × гск-сен-1 (33×34×33), об. %	А	33,3	34,5
	Б	32,9	34,7
	В	33,0	33,5
Изооктан × толуол × ок-теп-2 (64,6×32,2×3,2), об. %	А	30,4	3,2
	Б	31,3	2,9
Фракция 60—100° С бензина каталитического крекинга	А	3,5	38,5
	Б	3,5	39,7
	В	3,7	39,2
	Г	3,3	39,5
	Д**	3,4	39,0
Прямогонная фракция 200—320° С	В	3,3	39,3
	А	20,6	—
	Б	20,3	—
	В	21,0	—
	Г	20,0	—
	Д	20,8	—

* А — из гудрона ставропольской нефти; Б — из гудрона анастасневской нефти; В — из смазки ВНИИ НП — 300А; Г — из тяжелого газойля каталитического крекинга ставропольской нефти; Д — импортный для ФИА.

** Смазка ВНИИ НП — 300А.

Таблица 2

Суммарное содержание ароматических углеводородов в некоторых нефтепродуктах, определенное методом ФИА при температуре 50° С и с разбавлением пробы

Анализируемый продукт	Содержание ароматических углеводородов, об. %		Ошибка, абс. %
	Задано*	Определено (3 параллельных опыта)	
Фракция 180—360° С суженской нефти: образец 1	16,7	16,8	+0,1
		16,0	-0,7
		16,3	-0,4
		14,4	-0,4
		13,4	-1,0
образец 2	14,4	15,0	+0,6
		44,0	-1,5
		44,3	+0,3
Концентрат ароматки, выделенной из этой фракции на силикагеле	44,0	45,3	+1,3
		10,1	-1,0
Концентрат ароматки, выделенной из жидкого парафина, полученного с помощью карбамида	10,1	9,1	-1,0
		10,8	+0,7
		11,0	+0,9

* Определено УФ-спектроскопией.

финистых продуктов. В противном случае предпочтительнее вариант с повышением температуры и разбавлением. Этот метод был испытан на продуктах различной вязкости и во всех случаях показал хорошие результаты. Некоторые полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2. Анализ выполняли на стандартной колонке для ФИА [1], снабженной рубашкой, через которую циркулировала горячая вода. Разделение осуществляли на чехословацком силикагеле Л 100/160; индикатором служила смесь (1:1 по массе) олефинового и ароматического индикаторов, выделенных из гудрона ставропольской и анастасиевской нефтей. В качестве вытеснителя применяли изопропиловый спирт. Продолжительность анализа составляла около 4 часов. Проведенные работы позволили внедрить в ГрозНИИ метод ФИА в качестве одного из основных методов определения группового углеводородного состава нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM Д 1319—70 (США).
2. Жоров Ю. М., Панченков Г. М. Хроматография с люминесцирующими индикаторами. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969.
3. Knight H., Groennings S., „Anal. Chem.“, 28, 1956.

В. А. МОРОЗОВ, А. К. МАНОВЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ ПАРАФИНАХ

В последнее время для получения высокоэффективных моющих средств (сульфонол, сульфонат, алкилбензолсульфонат и др.) все шире применяют жидкие парафины, выделяемые из дизельных фракций нефти.

Одним из показателей их качества является содержание непредельных углеводородов, характеризуемое величиной бромного числа, которое ограничивается от нуля (полное отсутствие продуктов разложения) до 0,2 г $Br_2/100$ г продукта.

По рекомендациям ВНИИПАВ для получения высокоэффективных ПАВ и ВЖС наиболее целесообразно применять узкие фракции парафина, содержащие по 2—3 индивидуальных углеводорода, например, C_{12} — C_{14} , C_{14} — C_{16} , C_{16} — C_{18} . В процессе получения этих фракций их неоднократно нагревают, в это время возможно образование непредельных углеводородов за счет термической деструкции углеводородов нормального строения.

Для исследования степени термического разложения индивидуальных *n*-алканов в процессе нагрева применяли аппарат автоклавного типа, в котором в изотермических условиях возможен отбор проб через строго определенные промежутки времени. Первоначально степень деструкции *n*-алканов определяли по величине бромного числа на аппарате по ГОСТ 8997—59. Однако оказалось, что в диапазоне исследованных температур (260—370° С) и времени нагрева от 2 до 100 мин. степень разложения во многих случаях была настолько мала, что содержание непредельных углеводородов оказывалось ниже предела чувствительности применяемого аппарата бромных чисел. Погрешность определения в области малых бромных чисел достигала 400% (таблица). В связи с этим аппарат по ГОСТ 8997—59 был усовершенствован путем комбинирования его с высокоточным дозирующим устройством. За счет этого значительно повышена точность метода, причем были полностью исключены из работы стеклянные бюретка и электромагнитный клапан, что упростило обслуживание прибора. В 4 раза повышена точность отсчета расхода титранта (0,1 N раствор бромид-бромата).

Для оценки надежности измерений таким методом малых количеств непредельных углеводородов в парафинах были проведены специальные тарифовочные испытания на искусственно приготовленных смесях *n*-алканов с олефином.

В связи с этим были проанализированы смеси *n*-пентадекана марки «Ч» по ТУ 6-09-3689—74 с деценом-1 марки «Ч». Состав приготовленных смесей представлен в таблице. Для анализа был использован растворитель, состоящий из уксусной кислоты,

Результаты испытания модифицированного прибора для определения бромных чисел

Фактическое содержание непредельного углеводорода в смеси с <i>n</i> -алканом, масс. %	Прибор по ГОСТ 8997—59			Модифицированный прибор		
	определенное содержание непредельного углеводорода, масс. %	погрешность, %		определенное содержание непредельного углеводорода, масс. %	погрешность, %	
		абсолютная	относительная		абсолютная	относительная
0,01	0,05	0,04	400	0,0098	—0,0002	2,0
0,064	0,15	0,086	134	0,0615	—0,0025	3,9
0,12	0,25	0,13	108	0,118	—0,002	1,7
0,25	0,40	0,15	60	0,252	0,002	0,8
0,50	0,80	0,30	60	0,508	0,008	1,6
0,83	1,0	0,17	20	0,835	0,005	0,6
1,00	1,2	0,20	20	1,005	0,005	0,5
1,70	1,9	0,20	12	1,71	0,01	0,6

четырёххлористого углерода, метанола и 30%-ной серной кислоты в объемном соотношении 80:15:7:2. Одновременно эти смеси анализировали на аппарате бромных чисел обычного исполнения по ГОСТ 8997—59 (таблица).

Из приведенных данных видно, что максимальная погрешность определения на модифицированном приборе во много раз меньше, чем на гостированном. Данные таблицы также показывают, что для точного определения малых количеств непредельных углеводородов (до 0,01%) прибор для определения бромных чисел по ГОСТ 8997—59 непригоден, а модифицированный прибор показывает удовлетворительные результаты и поэтому рекомендуется для использования при исследовании деструкции углеводородов в широком диапазоне температур.

О. Г. АСАДЧИЙ, Н. Ф. БОГДАНОВ

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПОЗИЦИЯХ ПАРАФИНА С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Для дальнейшего повышения качества нефтяных парафинов и наибольшего приближения их свойств к условиям применения все шире используют добавки полимерных материалов, способных модифицировать свойства парафина в нужных направлениях.

При приготовлении сплавов парафина с полимерными материалами (парафиновых композиций) важно знать фазовое состояние входящих в композицию компонентов, чтобы наиболее эффективно и правильно определять нужный их состав.

Для оценки фазовых переходов в парафиновых композициях с полимерными добавками может быть использован дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет устанавливать фазовые превращения веществ при их нагревании или охлаждении, определять истинные температуры плавления и кристаллизации твердых парафиновых углеводородов и чистых полимеров, а также наличие фазовых переходов, связанных с изменением кристаллической структуры.

Об использовании ДТА при изучении различных парафинов писали многие ученые [1—5]. Г. Ланге [1] сделал вывод, что высота и положение пиков не воспроизводимы и это препятствует использованию ДТА для количественного анализа парафинов. Позднее Б. Джарел и Б. Робинсон [3] показали, что микрокристаллические парафины и полиэтиленовые воски могут быть количественно оценены по данным ДТА. С. Кавасаки [2], исследуя

товарные парафины методом ДТА, показал, что кривые ДТА имеют одну точку перехода, соответствующую изменениям кристаллического состояния парафинов, и одну точку перехода, соответствующую их плавлению.

Д. Бармби, Л. Боствик и Ж. Хастон [6] использовали ДТА совместно с рентгеноструктурным анализом и нашли, что парафины, плавящиеся ниже 60°C , имеют два перехода в твердом состоянии, плавящиеся между 65 и 75°C — один такой переход, а у плавящихся выше 75°C переход в твердом состоянии отсутствует.

В нашей стране исследованию чистых парафинов, церезинов и защитных восков посвящены работы [7—9]. В частности, в работе И. Г. Анисимова [9] приводятся данные по ДТА композиций парафина с микрокристаллическим компонентом, полученные на пирометре Курнакова. Описываемые ниже исследования проводили с использованием дериватографа.

Анализ парафиновых композиций на дериватографе выполняли в интервале температур $25 \div 200^{\circ}\text{C}$. Навеска исследуемого вещества составляла 300 мг. В качестве инертного материала использовали прокаленную окись алюминия. Скорость нагрева во всех опытах была одинаковой ($2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Снятие кривых ДТА производили при соотношении масштабов записи температур образцов и разности температур $1:5$.

Результаты ДТА исследованных образцов изображены на рис. 1—6 в виде дериватограмм, каждая из которых состоит из двух линий. Первая линия (верхняя) показывает изменение во времени температуры образца, вторая изображает изменение разницы между температурой испытуемого образца и температурой эталона.

Характер и форма кривых, получаемых при исследовании парафиновых продуктов, зависит от условий опыта и природы изучаемого вещества. Так, левые ветви нижних кривых при унифицированных условиях опыта дают информацию о происходящих в парафине изменениях. Форма правой ветви кривых показывает ход выравнивания температуры образца после фазового превращения.

Высота пика на полученных дериватограммах зависит от чистоты и однородности испытуемого вещества: чистое индивидуальное кристаллическое вещество с четко выраженной температурой плавления или другим фазовым переходом дает предельно возможную высоту пика. Снижение высоты пика указывает на снижение содержания основного кристаллического компонента в образце.

Высота пика зависит также и от теплового эффекта фазового превращения. Так, переходы твердых парафинов в жидкое состояние, сопровождаемые значительными поглощениями тепла, дают наиболее высокие пики; переходы же их из одного аллотропного состояния в другое образуют низкие пики.

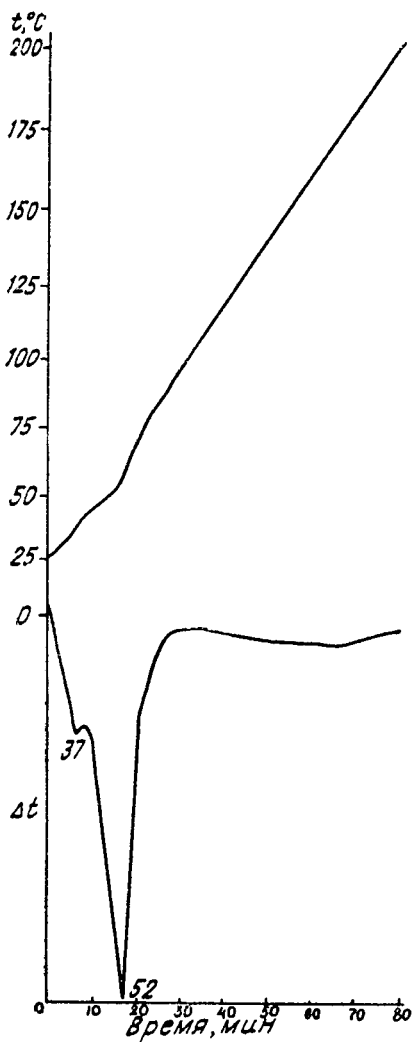


Рис. 1. Дериватограмма плавления парафина В₂ 52 ÷ 54

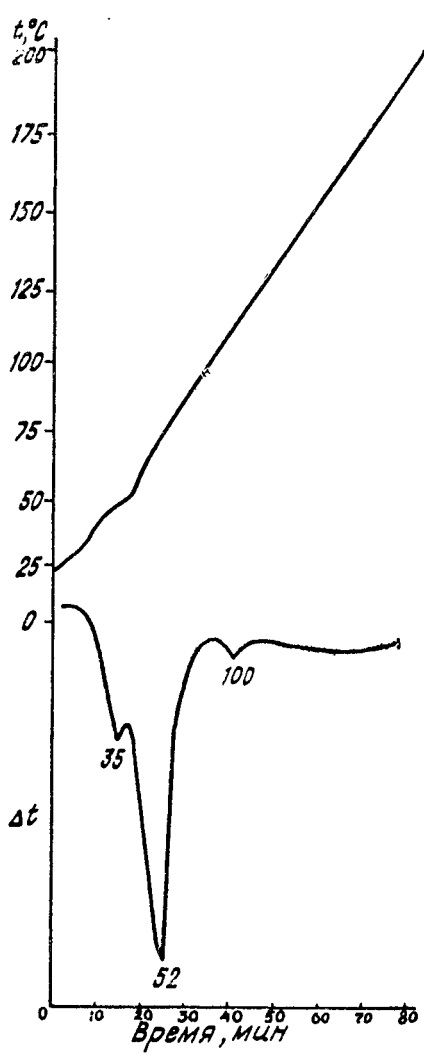


Рис. 2. Дериватограмма плавления композиции: 90 масс. % парафина + 10 масс. % СЭП-3

Ширина пика у основания зависит в основном от количества исследуемого парафина и в некоторой мере от его фракционно-го состава.

Верхняя кривая (рис. 1) показывает лишь незначительно выраженное искривление, вызванное переходом парафина из твердого состояния в жидкое. На нижней же кривой этот переход

выражен высоким основным пиком. Кроме того, на ле этой кривой виден еще один небольшой пик, указыва переход парафина в твердом состоянии из орторомбиче сталлической структуры в гексагональную. При введен парафин полимеров различного вида происходит их ние в нем, или, если сказать иначе, — пластификаци ров низкомолекулярным продуктом — парафином. Т стемы являются неустойчивыми. При охлаждении пар

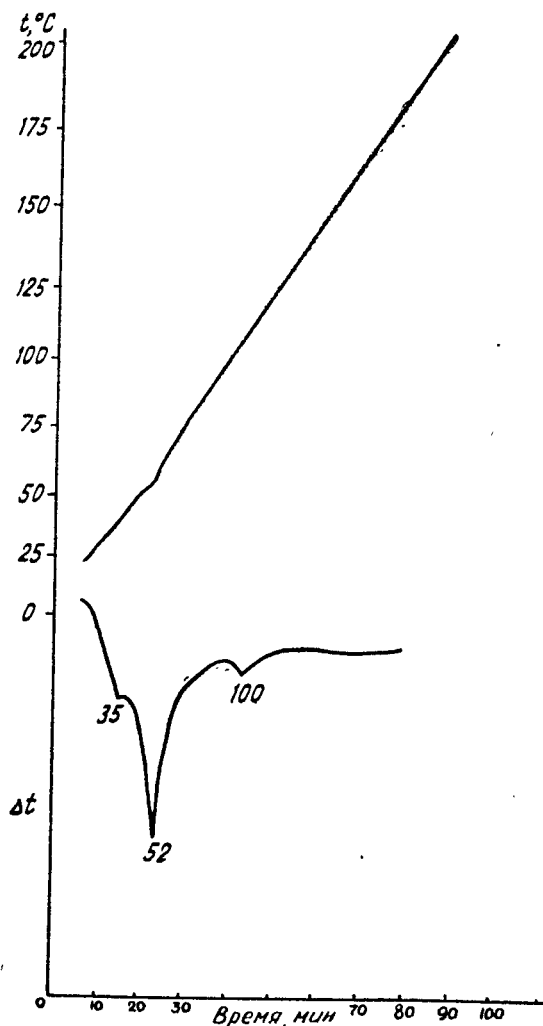


Рис. 3. Дериватограмма плавления композиции: 50% парафина + 50% полибутена-1

композиций происходит разделение компонентов. Поэтому при ДТА парафиновых композиций с полимерными добавками можно определить степень совместимости их компонентов по получаемым дериватограммам.

ДТА парафиновых композиций, содержащих полимеры различного вида, показал существенное различие в их влиянии на фазовое состояние парафина. Так, на рис. 2—4 даны дериватограммы композиций парафина В₂ 52—54 с полибутеном, сополимером этилена с пропиленом (СЭП-3) и сополимером этилена с винилацетатом, содержащем в своем

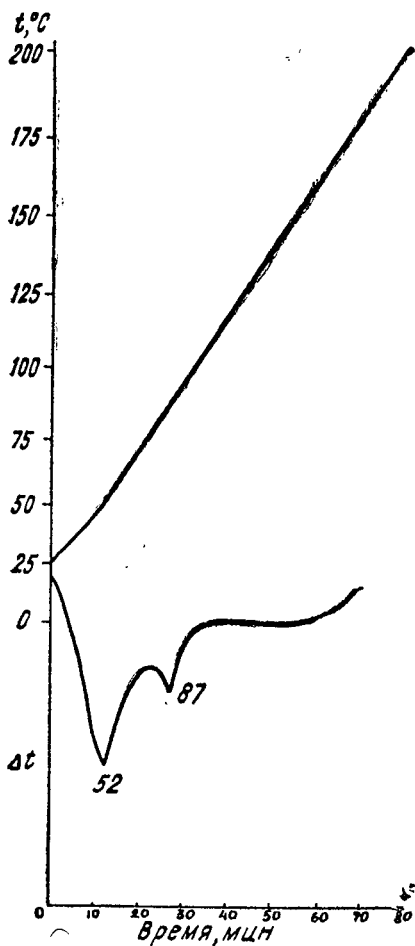


Рис. 4. Дериватограмма плавления композиции: 50% парафина + 50% ствилен с 8,4% винилацетата

составе 8,4% винилацетата. На этих кривых отчетливо выражен пик плавления парафина, местоположение которого от введения модифицирующих добавок не изменяется. Высота же пика значительно снижается, это связано с уменьшением содержания твердого парафина в композиции. Для парафиновых композиций с СЭП-3 и полибутеном-1 при увеличении их концентрации от 0 до 50% сохраняется заметный малый пик, вызываемый переходом парафина из одного кристаллического состояния в другое. Сэвилен с содержанием винилацетата 8,4% оказывает большее влияние на переход парафина в твердом состоянии, и для композиции, содержащей 50% этого продукта, такого перехода уже не наблюдается.

На правых ветвях кривых (рис. 2—4) появились ясно выраженные пики, отвечающие введенным в парафин модифицирующим добавкам. Эти пики указывают на то, что при высоких концентрациях данные добавки

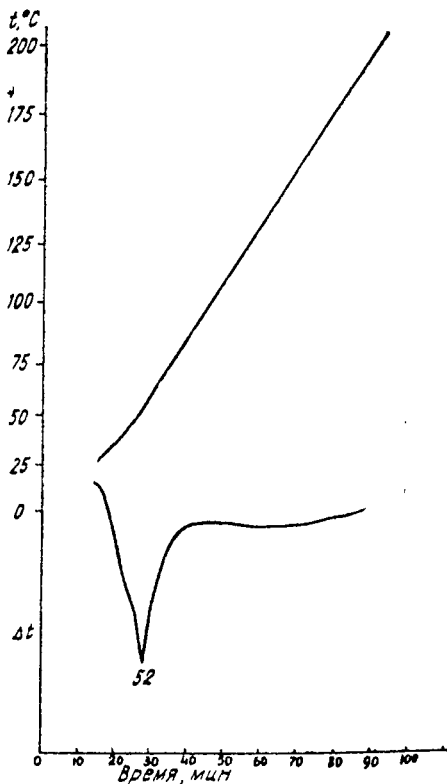
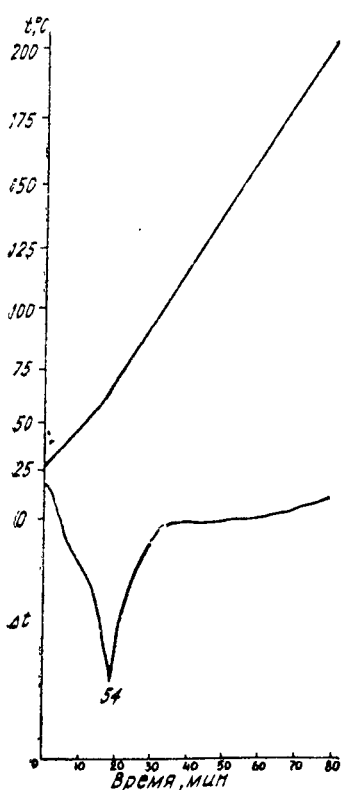


Рис. 5. Дериватограмма плавления композиции: 50% парафина + 50% сэвилена с 28,1% винилацетата

Рис. 6. Дериватограмма плавления композиции: 50% парафина + 50% атактического полипропилена

не полностью растворяются в парафине и образуют самостоятельную твердую фазу. Но это уже не чистый полимер, а пластифицированный парафином продукт. Взаимодействие между парафином и полимером приводит к снижению температуры плавления полимера. ДТА чистых полимеров, использованных для введения в парафин, дал следующие температуры плавления: СЭП-3 — 115° С; полибутен-1 — 103° С; сэвилен — 102° С. Таким образом, температура плавления указанных полимеров снизилась на 15,3 и 15° С соответственно.

Поведение сэвилена в парафиновых композициях изучалось путем ДТА композиций, содержащих в своем составе полимеры с содержанием винилацетата 6,4; 8,4; 12,8; 14,1; 20,5; 28,1%. Для чистых полимеров с увеличением содержания винилацетата происходит постепенное снижение температуры плавления с 110 до 80° С, и полимер все в большей степени становится рези-

неподобным. Дериватограммы композиций с этими полимерами также меняются. Положение пика, соответствующего полимеру, изменяется с 96° С для композиции с 50% сэвилена, содержащего 6,4% винилацетата, до полного исчезновения для композиции с сэвиленом, содержащим 28,1% винилацетата (рис. 5). Такие композиции отличаются наибольшей совместимостью компонентов, и температура плавления композиций с сэвиленом, содержащим 28,1% винилацетата, приближается к температуре плавления чистого парафина.

ДТА композиций показал, что чем более кристаллическим является вводимый в парафин полимер, тем легче он обнаруживается на дериватограммах. В то же время аморфные полимеры, не имеющие четко выраженных переходов из твердого состояния в жидкое, при введении в парафин не дают дополнительного фазового перехода. Для таких композиций, например, с атактическим полипропиленом (рис. 6) характерен один пик, соответствующий плавлению парафинового компонента. Влияние таких полимеров на фазовое состояние парафина проявляется в исчезновении фазового перехода твердого парафина из одного кристаллического состояния в другое.

Таким образом, дифференциально термический анализ композиций парафина с различного рода модифицирующими добавками может дать ценную информацию о структуре композиций, о характере поведения в ней добавки и способствовать расшифровке механизма действия этой добавки на свойства композиции, а также прогнозированию оптимального содержания ее в разрабатываемой композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lange J., Jachinke H. — „Fette-Seifen-Anstrichmittel“, 67, 89, 1965.
 2. Kawasaki S., Komizi H., Uchida T. — „Chem Soc. Japan. Ind. Chem. Seki“, 69, 1313, 1966.
 3. Garel B. R., Robinson B. — „Talanta“, 14, 421, 1967.
 4. Craig R. G., Eick J. D., Peyton F. A. — „J. Dent. Res.“, 44, 1308, 1965.
 5. Lorant B. — „Seifen-Öle-Fette-Wachse“, 93, 57, 1966.
 6. Barmby D. S., Bostwick L. G., Huston J. A. — „J. Proc. 6th World Petrol. Cong.“, 6, 161, 1963.
 7. Сухарев М. Ф., Абезгауз И. М. Применение термографического метода для исследования твердых углеводов. — «Новости нефтяной техники», 1958, № 3, с. 19—23.
 8. Маркарян Р. А., Казакова Л. П. Термографическое исследование твердых углеводов защитных восков. — ХТТМ, 1970, № 7, с. 28—30.
 9. Анисимов И. Г. и др. Изучение твердых углеводов методом дифференциально-термического анализа. — «Нефтепереработка и нефтехимия», 1969, № 4, с. 54—57.
-

Р А З Д Е Л VI

Вопросы экономики нефтепереработки

Л. В. ПАРАМОНОВ, М. Н. ФРИД

ФОНДОЕМКОСТЬ ПРОДУКТОВ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

В настоящее время в связи с усилением внимания к проблеме повышения эффективности общественного производства в соответствии с решениями XXV съезда КПСС резко возрос интерес к показателям, характеризующим уровень использования производственных фондов. Одним из таких показателей является фондоемкость, величина которой обратна показателю фондоотдачи. Фондоемкость и фондоотдачу можно вычислять в стоимостных и натуральных величинах. Стоимостные величины определяют на основе национального дохода, валовой, товарной и реализованной продукции. На основе натуральных показателей исчисляют удельную фондоемкость.

С помощью показателя фондоемкости определяют, сколько производственных фондов в денежном выражении необходимо для выпуска продукции. Если речь идет о фондоемкости национального дохода, валовой, товарной или реализованной продукции, то она будет выражаться определенной суммой производственных фондов, отнесенных на 1 рубль национального дохода, валовой, товарной или реализованной продукции. Например, фондоемкость национального дохода в 1974 году равна 1,69 руб./руб. [1].

Удельная фондоемкость показывает, сколько необходимо производственных фондов для выпуска натуральной единицы продукции. Получение нефтепродуктов является многостадийным процессом, и это находит свое выражение в росте фондоемкости по мере увеличения числа переделов. В силу этого определение удельной фондоемкости становится трудоемким, что, кстати говоря, служит сдерживающим фактором в широком применении показателя фондоемкости во всех отраслях народного хозяйства для таких массовых экономических операций, как ценообразование.

В нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время действуют две методики определения удельной фондоемкости нефтепродуктов (ГрозНИИ и ВНИИ НП). Первая из них исходит из распределения стоимости основных фондов установки пропорционально весу готовых продуктов, и поэтому этот метод назван весовым. В основу методики ВНИИ НП положен калькуляционный принцип — фондоемкость некалькулируемых продуктов определяют путем условной оценки, как это принято в методиках калькулирования себестоимости нефтепродуктов.

В первичной переработке только по технологическому комплексу методика ВНИИ НП завышает фондоемкость целевых продуктов на 10% и в 4 раза занижает фондоемкость попутной продукции.

Если фондоемкость основных продуктов АВТ (компонент бензина, керосин, компонент дизельного топлива, парафиновый и масляные дистилляты) по методике ГрозНИИ составляет 6,24 руб./т, попутной продукции (гудрон, мазут) — 2,46 руб./т, то по методике ВНИИ НП они имеют фондоемкость 6,97 и 0,6 руб./т соответственно.

Достоинством методики, основанной на весовом методе, в том, что расчеты по определению фондоемкости могут быть выполнены на ЭВМ «Минск-22» по специально разработанной про-

Удельная фондоемкость продуктов технологических комплексов по установкам, руб./т

Процессы	По основным фондам			Структурный коэффициент технологического комплекса гр. 2 : гр. 1)
	установка	вспомогательные производства	технологического комплекса	
ЭЛОУ	0,15	0,4	0,55	2,6
АВТ	1,9	1,35	3,25	0,7
Вторичная перегонка бензинов	2,2	0,69	2,89	0,3
Термокрекинг	3,47	1,71	5,18	0,5
Каталитический риформинг	11,02	3,09	14,11	0,3
Обезмасливание парафиновых дистиллятов	22,22	9,43	31,65	0,4
Вторичная перегонка гача	18,98	4,5	23,48	0,2
Бензиновый риформинг	18,16	9,75	27,91	0,5
Деасфальтизация	7,36	7,17	14,53	1,0
Депарафинизация гача	19,56	12,5	32,06	0,6
Контактная очистка масел	6,12	0,81	6,93	0,1
Гидроочистка масел	10,71	1,85	12,56	0,2
СЖК	8,95	1,71	10,65	0,2
Коксовая установка	7,43	3,46	10,89	0,5
Дуросол	20,82	10,94	31,76	0,5
Селективная очистка масел	7,73	2,77	10,50	0,3

грамме, составленной на алгоритмическом языке «Алгамс». Это снимает проблему трудоемкости расчетов.

Основные положения методики и программа расчета на ЭВМ освещены в литературе [2, 3].

По этой методике и программе по отчетным данным Волгоградского НПЗ были выполнены расчеты удельной фондоемкости продуктов первичной переработки нефти.

Как видно из таблицы, первичная переработка нефти относится к числу наименее фондоемких процессов. Фондоемкость продуктов АВТ составляет 3,25 руб./т, что в 1,5 раза ниже фондоемкости продуктов термокрекинга, более 4 раз ниже продуктов каталитического риформинга и гидроочистки масел, более 9 раз ниже фондоемкости продуктов установки обезмасливания.

Удельная фондоемкость, как известно, зависит от стоимости основных фондов и объемов перерабатываемого сырья. Установка АВТ, хотя и занимает в составе основных фондов завода первое место среди других установок (15%), но большой объем перерабатываемого сырья (35%) поставил первичную перегонку в число наименее фондоемких процессов.

Важное значение имеет структура технологического комплекса. Для характеристики соотношения составляющих его фондоемкость основных фондов самой установки и фондов вспомогательного производства используют структурный коэффициент технологического комплекса, представляющий собой отношение стоимости фондов вспомогательного производства, отнесенных к технологической установке в меру потребления услуг, к стоимости основных фондов собственно установки. В различных технико-экономических исследованиях, в том числе по прогнозам развития процессов, определение стоимости основных фондов вспомогательного производства, необходимых для функционирования технологической установки, методом прямого счета весьма трудоемко. Поэтому большой интерес представляет получение данных о структурных коэффициентах по технологическим комплексам, в том числе по первичной переработке нефти.

В таблице показано, что структурный коэффициент технологического комплекса установки АВТ составляет 0,7 и наряду с процессами подготовки нефти к переработке (установка ЭЛОУ) и деасфальтизации гудрона имеет самое большое численное значение. Он показывает, что в расчете на каждые 1000 рублей основных фондов собственно установки необходимо задействовать основных фондов вспомогательного производства на 700 руб.

Для более полной характеристики фондоемкости процесса необходимо наряду с фондоемкостью обезличенных продуктов, что было сделано выше, рассмотреть удельную фондоемкость конкретных продуктов, в частности фондоемкость продуктов АВТ.

Выполненные расчеты показали, что удельная фондоемкость продуктов АВТ на Волгоградском НПЗ составляет:

основных продуктов (компоненты бензина, дизельного топлива, масляный, парафиновый дистиллят, вакуумный газойль) — 6,25 руб.;

попутных продуктов (мазут, гудрон, газ) — 2,46 руб.

При определении удельной фондоемкости конкретных продуктов стоимость основных фондов вспомогательных цехов относится на основную, калькулируемую продукцию. Это обосновывается тем, что именно для получения целевых продуктов расходуют пар, электроэнергию, производят ремонт установки.

Данные об удельной фондоемкости могут быть широко использованы при разработке цен, оценке перспективной фондоотдачи и выявлении на этой основе повышения эффективности общественного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатуров Т. С. О критериях и показателях эффективности общественного производства. — «Коммунист», 1975, № 37.

2. Данилов Н. Д., Парамонов Л. В. Основные положения отраслевой методики определения совокупной фондоемкости. — В сб.: XXIV съезд КПСС об ускорении научно-технического прогресса и совершенствования ценообразования (Тезисы докладов на республиканской экономической научно-практической конференции). Грозный, изд-во «Грозненский рабочий», 1973.

3. Сучков Б. А., Парамонов Л. В., Крупинина О. Л., Коваленко Е. Н. Расчет на ЭВМ удельной совокупной фондоемкости продукции нефтеперерабатывающих заводов. — В сб.: XXIV съезд КПСС об ускорении научно-технического прогресса и совершенствовании ценообразования (Тезисы докладов на республиканской экономической научно-практической конференции). Грозный, изд-во «Грозненский рабочий», 1973.

Л. В. ПАРАМОНОВ

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ НА УСТАНОВКАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРИРОВАННЫХ НОРМАТИВОВ

В отчетном докладе тов. Брежнева Л. И. XXV съезду КПСС и в решениях съезда большое внимание было уделено вопросам ускорения научно-технического прогресса и совершенствования хозяйственного механизма [1].

В связи с этим является насущным создание такого хозяйственного механизма в нефтеперерабатывающей промышленно-

сти, который стимулировал бы внедрение новой техники, передовой технологии, заинтересовывал предприятия в принятии напряженных планов, в мобилизации внутренних резервов производства. Составная часть такого механизма — система экономического стимулирования, наиболее существенный элемент которой — фонды материального поощрения (ФМП).

В последние годы в промышленности в целом, и в нефтеперерабатывающей в частности, накопился определенный опыт использования экономических рычагов в управлении производством. Однако не все вопросы были решены. В частности, в действующей стимулирующей системе не удалось решить проблему группировки экономических показателей для определения нормативов отчислений в поощрительные фонды на научной основе. Это предопределило нежизненность групповых нормативов отчислений, а в стимулирующей системе усилились элементы уравнительности.

В настоящее время система экономического стимулирования привязана к сводным стоимостным агрегированным показателям работы предприятий. Такая система может быть эффективной применительно к верхним этажам управления экономикой: Госплан — Министерство, Министерство — Всесоюзное промышленное объединение. На нижних этажах стимулирующая система, основанная на сводных стоимостных показателях, проявляет себя неэффективно. Это происходит по той причине, что по сводным стоимостным показателям не удастся создать нормативы отчислений прибыли в поощрительные фонды.

Существенные недостатки такого способа образования поощрительных фондов:

не улавливаются изменения в структуре и ассортименте продукции, которые происходят в ходе выполнения народнохозяйственных планов;

отрыв движения денежной оценки продукции от предметно-вещественного характера производства, от движения потребительной стоимости.

Эти недостатки можно устранить, если перейти к формированию поощрительных фондов и разработке нормативов отчислений в ФМП по технологическим процессам, установкам.

Применительно к установкам первичной переработки нефти это означает, что ФМП на них будет создаваться по единым (интегрированным) для всех установок АВС, АТ и ВТ нормативам отчислений по принятым фондообразующим показателям.

В связи с этим представляется интересным рассмотреть вопрос о месте установок первичной переработки нефти в общей системе экономического стимулирования на НПЗ на основе интегрированных нормативов отчислений.

В ГрозНИИ разработана «Методика определения интегрированных нормативов отчислений в фонды материального поощрения на нефтеперерабатывающих предприятиях».

ФМП в соответствии с этой методикой представляет собой сумму фондов, исчисленных по нормативам и фондообразующим показателям технологических установок, и фондов заводоуправления и вспомогательного производства.

ФМП, основанный на интегрированных нормативах, описывается следующей формулой:

$$\Phi_{\text{мп}} = \sum_{i=1}^n a_i (\Delta O_i H'_{\text{м}i} + P_i H''_{\text{м}i}) + a_3 \cdot \Phi_{\text{зг}} \cdot K_{\text{п}} + \Phi_{\text{д}}.$$

- где
- a_i — фонд заработной платы i -той установки;
 - ΔO_i — рост объема производства i -той установки;
 - P_i — уровень рентабельности i -той установки;
 - $H'_{\text{м}i}$, $H''_{\text{м}i}$ — нормативы отчислений прибыли в ФМП i -той установки;
 - a_3 — фонд заработной платы персонала заводоуправления и вспомогательных цехов;
 - $\Phi_{\text{зг}}$ — удельный вес должностных окладов ИТР и служащих в общем фонде заработной платы в соответствии с размерами, установленными письмом Госплана СССР от 29 сентября 1970 года № АБ-537/3—615;
 - $K_{\text{п}}$ — коэффициент хозрасчетной эффективности работы всех технологических установок;
 - $\Phi_{\text{д}}$ — фонд материального поощрения по дополнительным показателям.

Первое слагаемое формулы представляет собой ФМП по основному производству.

Из данных табл. 1 видно, что ФМП по установке АВТ составляет 10%, по реформингу — 9% и в целом по этому гипотетическому НПЗ — 10,5% к фонду заработной платы. Как известно, величина ФМП (в случае образования его по прямым нормативам) сама по себе может служить показателем эффективности производства, так как чем выше производственные показатели, тем больше будет фонд материального поощрения. Однако из простого сопоставления цифр, приведенных в табл. 1, нельзя сделать вывод о более эффективной работе АВТ по сравнению с реформингом.

Для того чтобы правильно оценить эффективность работы каждой установки, включая АВТ, и всего основного производства, необходимо определить ФМП в процентах к фонду заработной платы в тех условиях, в которых исчисляются нормативы отчислений в соответствии с упомянутым выше письмом Госплана СССР.

В табл. 2 приведен расчет ФМП основного производства, принятый в расчет интегрированных нормативов. Методика рас-

Таблица 1

Расчет ФМП основного производства (цифры условные)

Установки	Фондообразующие показатели		Нормативы отчислений		ФМП в % к фонду зарплаты			Фонд зарплаты а,, тыс. руб.	ФМП, тыс. руб.
	рост объема производства ΔO_i , %	уровень рачетн. рен-табельности P_i , %	за 1% роста объема про-изводства I'_i мт	за 1% уровня рачетн. рен-табельности I''_i мт	за рост объема производства	за уровень рачетн. рен-табельности	Всего		
АВТ	5	10	0,8	0,6	4	6	10	35,6	3,6
Риформинг	10	20	0,4	0,25	4	5	9	56,7	5,1
Карбамидная депа-рафинизация	5	14	1,0	0,5	5	7	12	64,8	7,8
Итого							10,5	157,1	16,5

Расчет ФМП основного производства, образуемого в соответствии
с письмом Госплана СССР от 29/IX 1970 г.

Установки	Удельный вес окладов ИТР и служащих в общем фонде зарплаты, %	ФМП, %	Фонд зарплаты, тыс. руб.	ФМП, тыс. руб.
АВТ	14	11,4	35,6	4,0
Риформинг	6	9,0	56,7	5,1
Карбамидная депарафинизация	8	9,6	64,8	6,2
Итого		9,7	157,1	15,3

чета этих нормативов освещена в литературе [2] и в настоящей статье не рассматривается.

Отношение ФМП (в процентах) к фонду заработной платы (табл. 1 и 2) служит показателем эффективности работы как отдельных установок, так и основного производства в целом, и этот показатель может быть назван коэффициентом хозрасчетной эффективности (K_n — для основного производства в целом и K_i — для i -той установки).

Для установки АВТ коэффициент хозрасчетной эффективности составляет 0,9, тогда как на риформинге — 1. Таким образом, установка АВТ менее эффективно работала, чем риформинг. Наиболее эффективно работала установка карбамидной депарафинизации, коэффициент хозрасчетной эффективности у которой равен 1,25.

В целом основное производство имеет коэффициент хозрасчетной эффективности 1,1, что несколько выше среднего уровня. Этот коэффициент используется для определения ФМП для персонала заводоуправления и цехов вспомогательного производства.

Если фонд заработной платы персонала заводоуправления и цехов вспомогательного производства (a_3) составляет 208 тыс. руб., а ФМП (в % к фонду заработной платы) этих подразделений, принятый при разработке нормативов ($\Phi_{зг}$), равен 12,9, то ФМП персонала неосновного производства составит 29,5 тыс. руб. Общезаводской ФМП с учетом данных табл. 1 равен 46 тыс. руб.

Таким образом, фонды материального поощрения НПЗ определяют показателями работы основного производства, а они в свою очередь зависят от показателей работы каждой технологической установки.

В составе основного производства первичная переработка нефти занимает одно из ведущих мест. Поэтому важно не только определить значение этого процесса в поощрительной системе, что было сделано выше, но и выяснить особенности формирования ФМП.

Особенностью установок первичной переработки нефти является широкий ассортимент выпускаемой целевой продукции. При этом в зависимости от качества нефтей, принятой на том или ином НПЗ схемы ее переработки выход отдельных нефтепродуктов может сильно изменяться по установкам и заводам.

Поэтому в отличие от таких технологических установок, как сернистокислотное алкилирование, где один продукт — алкилбензин можно сделать носителем экономической информации, на установках первичной переработки это сделать невозможно.

Поэтому нужно в качестве количественного показателя принимать объем переработки нефти, а второй фондообразующий показатель определять по себестоимости и рентабельности светлых нефтепродуктов. В случаях работы по мазутному варианту нормативы должны быть пересчитаны с учетом того, что выход светлых — не единственная цель процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брежнев Л. И. Отчетный доклад ЦК КПСС и очередные задачи партии в области внутренней и внешней политики. — В сб.: Материалы XXV съезда КПСС. М., Издательство политической литературы, 1976.

2. Парамонов Л. В. Некоторые вопросы дальнейшего развития экономического стимулирования в нефтеперерабатывающей промышленности (на примере производства алкилбензина). — В сб.: Производство высокооктановых бензинов. (Алкилирование и каталитический крекинг). Труды ГрозНИИ, вып. 30. Грозный, 1976.

В. А. СЕРГЕЕВА, В. П. КОНОПЛЕВ, Л. В. ПАРАМОНОВ,
М. Н. ФРИД, И. Г. ЗУБАРЕВ

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ОСУШКЕ И ОЧИСТКЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Для интенсификации процесса разделения нефтепродуктов и реагентов в Советском Союзе и за рубежом широко применяется электрическое поле постоянного тока высокого напряжения [1].

Работа электроразделителя основана на сочетании очистки химическими реагентами (серная кислота, олеум, растворы щелочей) или промывки водой нефтепродукта при оптимальной ин-

тенсивности контакта с последующей коалесценцией реагента в электрическом поле.

Электрическое поле способствует интенсификации процесса, оно легко разрушает эмульсии нефтепродуктов и реагентов, устраняет трудности, связанные с разделением фаз при применении естественного отстоя.

Одним из первых предприятий Советского Союза, где электрическое поле стало применяться для осушки нефтепродуктов, был ГНПЗ им. В. И. Ленина. Первый электроразделитель представлял собой горизонтальную емкость объемом 93 м³ с вертикальными стержневыми электродами [2]. Длительность пребывания продукта в электроразделителе составляла 1 час при температуре 35° С.

Под действием электрического поля происходило четкое разделение нефтепродукта и воды, поэтому потери нефтепродукта снижались в 2 раза. Сократился расход пара в связи с исключением подогрева. Воды и электроэнергии при электрообезвоживании расходуется несколько больше, но общая сумма затрат при этом меньше (табл. 1) — на 1 т нефтепродукта приходится 0,23 руб. вместо 0,39 руб. при естественном отстое.

Таблица 1

Эксплуатационные расходы при обезвоживании керосина на 1 т нефтепродукта, рубли

Статьи расхода	В электрическом поле	При естественном отстое
Щелочь	—	0,001
Пар	0,024	0,133
Вода	0,007	0,006
Электроэнергия	0,0033	0,0030
Итого энергозатрат	0,0343	0,143
Условно постоянные расходы	0,196	0,253
Всего затрат	0,2303	0,396

Годовой экономический эффект от внедрения электроосушки керосина на ГНПЗ им. В. И. Ленина — 217,4 тыс. руб. на 1 млн. т готовой продукции. При непрерывной сернокислотной очистке парафина с применением электрического поля для отделения воды и кислого гудрона экономический эффект составит 140 тыс. руб. на 100 тыс. т очищенного парафина [3]. Экономический эффект при сернокислотной очистке масел с использованием электрического поля — около 100 тыс. руб. на 100 тыс. т готовой продукции в год [3].

Дальнейшие работы по совершенствованию конструкции электроразделителей позволили создать аппараты с вертикаль-

ными пластинчатыми электродами типа ЭРГ, которые имеют более высокие показатели, чем первый электроразделитель со стержневыми электродами. Однако наиболее совершенным из отечественных электроразделителей является вертикальный электроразделитель типа ЭРВ-16 с вертикальными камерными электродами. Этот аппарат успешно испытан на Рязанском НПЗ в 1976 году.

Электроразделитель ЭРВ-16 представляет собой вертикальную емкость объемом 16 м³, весом 6 т, производительность 50 м³/ч. По сравнению с горизонтальным электроразделителем ЭРГ-50 он менее металлоемок и по объему в 3 раза меньше, но обеспечивает производительность, равную производительности ЭРГ-50.

Стоимость электроразделителя ЭРВ-16 в 2,5 раза ниже стоимости ЭРГ-50. При одинаковых удельных расходах электроэнергии и воды ЭРВ-16 имеет лучшие технико-экономические показатели.

Использование этого электроразделителя для осушки светлых нефтепродуктов в сравнении с естественным отстоем позволит получить 222 тыс. руб. экономического эффекта в расчете на 1 млн. т продукта, а также улучшить их фильтруемость. При применении электроразделителя ЭРВ-16 вместо ЭРГ-50 экономический эффект составит 15 тыс. руб. (7 тыс. руб. по текущим расходам и 8 тыс. руб. по капитальным вложениям).

С целью дальнейшего расширения сферы применения электрического поля предполагают использование электроразделителя ЭРВ-16 в процессе серноокислотного алкилирования изобутана олефинами (для удаления влаги из сырья и циркулирующего изобутана). При применении электрического поля ожидается снижение содержания влаги в сырье с 0,10—0,05 до 0,01 %.

Осушка изобутана и сырья позволит сократить расход серной кислоты на 4—5 кг на каждую тонну алкилбензина, что составляет 3—4 % от общего расхода серной кислоты.

Экономический эффект от использования электроразделителя ЭРВ-16 на установке серноокислотного алкилирования будет равен 7,5 тыс. руб. в год.

Использование электрического поля в процессах очистки и осушки нефтепродуктов показывает экономическую целесообразность более широкого внедрения их в другие отрасли народного хозяйства.

Исследовательские работы над совершенствованием конструкции электроразделителей продолжаются. В ближайшие годы будут испытаны опытные образцы новых электроразделителей с повышенной производительностью, позволяющих добиться еще более высокой экономической эффективности при очистке и обезвоживании нефтепродуктов.

Некоторые показатели новых электроразделителей

	ЭРГ-50	ЭРВ-16	ЭРВ-32	ЭРВ-50
Производительность электроразделителя, м ³ /ч	50	50	100	150
Стоимость электроразделителя, тыс. руб.	15,0	5,6	10	20,0
Общая стоимость, включая строительно-монтажные работы и необъемные затраты, тыс. руб.	44,5	17,8	29,7	39,5
Затраты на амортизацию и текущий ремонт, тыс. руб.	5,78	2,31	3,86	5,1
Экономический эффект по сравнению с электроразделителем ЭРГ-50, тыс. руб.	—	7,5	16,8	26,5

Электроразделитель ЭРВ-32 (табл. 2) производительностью не менее 100 м³/ч заменит два электроразделителя типа ЭРГ-50 или ЭРВ-16 и будет экономически эффективнее электроразделителя ЭРГ-50 на 17 тыс. руб. и ЭРВ-16 на 2 тыс. руб. Создается более мощный электроразделитель ЭРВ-50 (см. табл. 2).

Таким образом, применение электрического поля в процессе очистки и осушки нефтепродуктов показало его положительные стороны и экономическую эффективность.

Экономический эффект от использования электроочистки в расчете на 1 тонну готового нефтепродукта (по отчетным данным предприятий отрасли) составляет от 20 коп. до 1 руб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко А. Г. и др. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., «Химия», 1974, с. 27—47, 81—85.
2. Митрофанов М. Г. и др. Опыт эксплуатации промышленной электроочистной установки. — В сб.: Технология переработки нефти и газа. Нефтехимия. Труды ГрозНИИ, вып. XV. М., Госоптехиздат, 1963, с. 143.
3. Фрид М. Н. и др. Экономика электроочистки нефтепродуктов. — «Химия и технология топлив и масел», 1969, № 9, с. 36—38.

РЕФЕРАТЫ

Нефть месторождения Белозерское Ставропольского края (Т. Ф. Батынова и др.).

В статье помещены данные исследования образца нефти из скв. 5 I пласта нижнемеловых отложений Белозерского месторождения.

Невысокое содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях позволяет получать бензин экстракционный и уайт-спирит. Фракция 120—240°С удовлетворяет нормам ГОСТ на топливо ТС-1. Из нефти может быть получен керосин осветительный марок КО-25 и КО-20, дизельное топливо летнее «Л» по ГОСТ 305—73, высокоиндексные дистилляты и остаточные масла. Остатки нефти можно использовать в качестве малосернистого топочного мазута марки 100.

Новые нефти Мангышлака (В. А. Куприянов и др.).

В статье помещены данные по исследованию нефтей новых месторождений Мангышлака — Каражанбас и Северные Бузачи. Эти нефти слабопарафиновые, тяжелые, сернистые, высокосмолистые с низкой температурой застывания. В связи с этим существенно отличается и ассортимент нефтепродуктов, которые могут быть получены из этих нефтей. Показана целесообразность раздельного сбора, транспорта и переработки этих нефтей.

Изыскание ресурсов сырья для производства топлив марок Т-8 и Т-8В (В. А. Куприянов и др.).

Изучена возможность получения топлива Т-8 и Т-8В из товарных нефтей ЧИАССР меловых отложений, нефтей Туркменской ССР, легких и тяжелых нефтей Краснодарского края и сахалинской нефтесмеси. Показано, что топливо Т-8 возможно получить из грозненских меловых и туркменских нефтей, а топливо Т-8В — из смеси краснодарских нефтей и сахалинской нефтесмеси. В статье приведены также результаты испытания по комплексу методов квалификационной оценки.

Изменение свойств товарных мартышинской и кен-киякской нефтей (В. А. Куприянов и др.).

В статье приведены данные по изменению физико-химических свойств, группового углеводородного состава товарных кен-киякской и мартышинской нефтей, а также их продуктов (с 1968 по 1976 год) в связи с вовлечением в них нефтей других горизонтов.

Показано, что при изменении физико-химических свойств товарных нефтей невозможно получить некоторые виды низкочастотных топлив.

Даны рекомендации по необходимости раздельного сбора, транспорта и переработки мартышинской (апт-неокомского) и кен-киякской (юрских и триасовых) нефтей.

Особенности физико-химических свойств конденсата газового месторождения Медвежье (В. А. Куприянов и др.).

Представлены физико-химические свойства конденсата газового месторождения Медвежье и его узких фракций. Конденсат имеет высокую плотность (0,872 г/см³ при 20°С), узкие пределы выкипания (203—307°С), низкую температуру застывания (ниже минус 63°С). В нем практически не содержатся n-парафиновые углеводороды. Конденсат и узкие фракции, выкипающие до 270°С, имеют низкие значения анилиновых точек.

Нефть месторождения Самгори Грузинской ССР (В. А. Куприянов и др.).

В статье помещены данные по исследованию образца нефти месторождения Самгори Грузинской ССР (скв. 7). Нефть легкая, малосернистая, малосмолистая, парафиновая. Бензиновые фракции являются хорошим сырьем для каталитического риформинга. Из этой нефти могут быть получены: осветительный керосин марки КО-20 по ГОСТ 4753—68, дизельное топливо легнее по ГОСТ 4749—73, маловязкий, малосернистый топочный мазут марки 100 по ГОСТ 10585—63.

К вопросу получения низкозастывающих дистиллятов из белорусского сырья (О. К. Одинцов и др.).

Представлен вариант работы НПЗ на белорусском сырье при объеме переработки его 8 млн. т/год на одной установке ЛК-6У при условии привязки двух установок «Парекс», обеспечивающих выработку 240 тыс. т/год жидких n-парафинов (фр. 200—320°С), примерно 1980 тыс. т/год дизельного топлива. При этом доля зимнего дизтоплива составляет приблизительно 43 масс. % от общей выработки дизельного топлива по схеме НПЗ.

Основные пути совершенствования технологии и аппаратурного оформления атмосферно-вакуумной перегонки нефти (А. К. Мановян и др.).

Проведен анализ технологии и аппаратуры современных установок АВТ. Вскрыты их недостатки и предложены конкретные технологические схемы и аппараты для перспективных установок мощностью 8—12 млн. т/год, реализация которых в промышленности позволит снизить энергозатраты на перегонку нефти на 10—15% и обеспечить расширение ассортимента прямогонных продуктов при высокой четкости их разделения. Годовой экономический эффект по приведенным затратам для АВТ мощностью 12 млн. т/год по предложенной технологии и аппаратурному оформлению составляет 3,5 млн. руб./год.

Схемы получения прямогонной фракции 200—320°С (В. В. Лозин и др.).

Проведены экспериментальные и расчетные исследования трех способов получения фракции 200—320°С и данные опытно-промышленных пробегов по получению фракции 200—320°С непосредственно на АВТ. Показаны преимущества и недостатки каждого способа. Установлено, что наиболее экономически выгодно является получение фракции 200—320°С на установках АТ или АВТ после их дооборудования вакуумным фракционирующим испарителем, которое позволяет отбирать фракцию 200—320°С от потенциала на уровне 85—90%, увеличивать отбор светлых на 3—4% и качественно подготавливать мазут для его вакуумной переработки.

О возможности улучшения работы установки АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова (Сул. Н. Хаджиев и др.).

Приведены результаты экспериментального и расчетного исследования работы установки АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова. Вскрыты причины, приводящие к пониженному отбору парафинового дистиллята и определены пути их устранения. Опытно-промышленным пробегом проверена правильность выданных рекомендаций по режиму и схеме работы АВТ, внедре-

ние которых позволило увеличить суммарный отбор светлых нефтепродуктов на 6,6%, парафинового дистиллята в 1,5 раза и улучшить качество мазута и гудрона.

Расчетный анализ схем орошения нефтяной колонны (А. К. Мановян и др.).

Предложена методика расчетного анализа схем орошения сложной ректификационной колонны, которая позволяет осуществлять выбор схемы орошения, рассчитывать параметры работы колонны для конкретного вида сырья и ассортимента получаемых продуктов. На примере расчета атмосферной колонны перспективной установки АТ-12 показано, что оптимальной схемой ее орошения является схема с острым и двумя промежуточными орошениями с распределением отводимого ими тепла соответственно 40, 30 и 30% от всего количества тепла, отводимого всеми орошениями.

Реконструкция установки АВТ-4 Ферганского НПЗ (В. В. Лозин и др.).

Для увеличения производительности установки АВТ-4 (Ферганского НПЗ) по нефти, повышения четкости выделения целевых прямогонных продуктов и улучшения ее технологической гибкости была разработана схема реконструкции этой установки, которая не требует каких-либо значительных капитальных затрат, позволяет увеличить производительность по нефти на 40%, отбор светлых дистиллятов на 4,7%, вакуумных на 3,5% и дает годовой экономический эффект около 1 млн. рублей.

Увеличение отбора светлых нефтепродуктов на комбинированной установке Краснодарского НПЗ (А. К. Мановян и др.).

Приведены данные обследования комбинированной установки, по которым выявлены причины, снижающие показатели работы установки. Путем математического моделирования на ЭВМ «Минск-22» найден оптимальный вариант переработки нефти на установке. Даны рекомендации по модернизации внутренних устройств основной колонны и выбору наиболее рациональной схемы теплообвода, реализация которых позволила увеличить на 4—5% отбор светлых нефтепродуктов.

Анализ работы секции АТ комбинированной установки ЛК-6У и пути улучшения ее работы (А. К. Мановян и др.).

В статье приведены результаты обследования секции АТ комбинированной установки ЛК-6У при получении на ней фракции 200—320°С — сырья для установок по производству жидких парафинов. Выявлены некоторые недостатки в работе секции АТ: повышенное содержание воды в боковых потоках ректификационной колонны и нерациональный профиль трансферной линии нагревательной печи. Устранение этих недостатков позволит увеличить производительность атмосферной колонны на 10%, сэкономить 22 млн. ккал/ч тепла (используя все энерготехнологические преимущества комбинирования процессов) и уменьшить расход печного топлива на 4%.

Сравнительный анализ различных схем АТ (А. К. Мановян и др.).

На основании сравнительного расчета с помощью ЭВМ пяти различных схем АТ установлено, что лучшие технологические показатели имеет схема с предварительным испарителем, ректификацией паровой фазы нефти в бензиновой колонне и ректификацией жидкой фазы нефти в атмосферной колонне с последующим доотбором светлых фракций в вакуумном фракционирующем испарителе. Эта схема рекомендована для применения в перспективных установках АТ и АВТ, а также для реконструкции действующих установок с целью увеличения на них четкости ректификации и отбора светлых нефтепродуктов.

Исследование процесса ректификации жидких парафинов в промышленных условиях (В. А. Морозов и др.).

Для исследования влияния различных параметров на четкость ректификации и качество продуктов установки дистилляции жидких парафинов по содержанию в них непредельных углеводородов проведено обследование установки на 4 режимах, отличавшихся от ординарного количеством тепла, вводимого в колонну, температурой нагрева сырья и «горячей» струи и кратностью ее циркуляции. На основании анализа результатов обследования рекомендован режим работы установки, обеспечивающий наилучшие параметры качества парафинов.

К вопросу о роли водяного пара в процессе вакуумной ректификации (А. К. Мановян и др.).

В статье рассмотрены вопросы ректификации в присутствии перегретого водяного пара и, в частности, вакуумной ректификации с перегретым водяным паром. Описана экспериментальная установка для изучения роли водяного пара при вакуумной ректификации. Приведены результаты экспериментов на примере бинарной смеси.

О классификации вакуумсоздающих систем промышленных АВТ (А. К. Мановян и др.).

На основе сопоставления схем вакуумсоздающих систем 14 нефтеперерабатывающих заводов по 31 установке АВТ предложена классификация этих схем по принципу количества ступеней вакуумной конденсации. По принятой классификации в промышленности применяют 5 основных типов конденсационно-вакуумсоздающих систем. Дан анализ каждой ступени конденсации и приведены технологические и технические параметры их работы.

Влияние качества сырья и режима работы колонны на величину загрузки конденсатора вакуумсоздающей системы (О. К. Одинцов и др.).

В статье представлен результат обработки на ЭВМ «Минск-22» данных 21 промышленной установки АВТ (вакуумных ступеней).

Полученная математическая зависимость для расчета загрузки барометрического конденсатора нефтяными парами практически полезна при проектировании вакуумной колонны.

Освоение промышленного получения электрографической жидкости-носителя Ж1 (А. В. Лютер и др.).

Изложены результаты получения первой промышленной партии жидкости-носителя высокого качества для электрофотографических аппаратов.

Рассмотрены требования, которым должен отвечать носитель, особенности его получения и очистки от вредных примесей и запаха; показан оптимальный режим его получения.

Абсорбция хлористого метилена дизельным топливом (В. В. Лозин и др.).

Приведены результаты исследовательской работы по полному улавливанию паров ДХМ из газовоздушной смеси путем абсорбции их дизельным топливом, поступающим на депарафинизацию. Получены зависимости коэффициента извлечения ДХМ от удельного расхода абсорбента, от средней температуры абсорбции. На основании экспериментальных данных и с учетом параметров основного технологического процесса депарафинизации были определены наиболее оптимальные условия процесса прямоточной абсорбции ДХМ из «вентгаза».

Система программ КС-5 для расчета ректификационных колонн и комплексов (Б. А. Сучков и др.).

Описана система программ КС-5 для решения различных задач в области технологических расчетов ректификационной аппаратуры, состоящей из

3 частей. Система программ КС-5 составлена на алгоритмическом языке Фортран (версия ИФВЭ-67) и реализована на ЭВМ «Минск-22». Программы, собираемые из набора подпрограмм КС-5, имеют в различных вариантах длину от 6000 до 40 000 машинных слов.

Использование коэффициентов разделения для анализа и расчета процесса ректификации (Б. А. Сучков).

В статье рассмотрено понятие коэффициента разделения компонента исходной смеси между продуктами ректификационной колонны. Приведены выражения коэффициентов разделения через величины потоков пара и жидкости и температуры на тарелках колонны. Указаны основные свойства коэффициентов разделения: сравнительно слабая зависимость от состава сырья, монотонное уменьшение с увеличением температуры кипения компонентов (для узких нефтяных фракций), приблизительно линейная зависимость логарифмов коэффициентов разделения от логарифмов кипения для распределяющихся компонентов. Рассмотрено применение коэффициентов разделения в процессе последовательных приближений к решению при расчете тарельчатых моделей ректификационных колонн.

Влияние электроосаждения на некоторые свойства авиакеросинов (В. П. Коноплев и др.).

Изложены результаты исследований образцов авиакеросинов, прошедших очистку в электрическом поле и в естественных условиях при отстое.

Установлено (методами исследования степени загрязненности фильтров и электропроводимости топлива), что применение электрического поля более эффективно при очистке авиакеросинов от примесей.

Свойства эмульсий нефтей новых месторождений полуострова Мангышлак (Р. К. Хабибулина и др.).

Исследованы нефти месторождений Северные Бузачи и Қаламқас полуострова Мангышлак. Приведена характеристика указанных нефтей, их эмульгирующая способность, состав стабилизаторов эмульсий.

Установлено в лабораторных условиях, что эти нефти могут быть подготовлены до содержания остаточной воды 0,5% термохимическим методом в одну ступень при температуре отстоя 80—90° С, времени отстоя 2 часа и расходе деэмульгатора 115—135 г/т.

Пути улучшения работы промышленных электроразделителей (В. П. Коноплев и др.).

В статье даны рекомендации по улучшению работы промышленных электроразделителей и установок электроочистки в целом.

Испытания головного образца вертикального камерного электроразделителя ЭРВ-16 показали его высокую производительность.

Ориентировочные расчеты переоборудования электроразделителей с пластинчатых электродов на камерные позволят увеличить их производительность в 2—3 раза.

Укрупнение капель воды в неоднородном электрическом поле (И. Г. Зубарев и др.).

В статье рассмотрен элементарный акт процесса укрупнения капель — коагуляция большой и малой капель в электрическом поле коаксиальных электродов при их движении от внешнего электрода к внутреннему. Аналитически показано, что неоднородное поле более эффективно для процесса электроосаждения.

Изменение микроструктуры парафинов при кристаллизации их в электрическом поле (Н. Н. Назаренко и др.).

Приведены результаты исследования микроструктуры кристаллов товарного парафина марки В₂ 52—54 и гача с температурой плавления 54,3° С из

растворов толуола, смеси толуола и метилэтилкетона в соотношении 50:50 (об. %), полученных при воздействии постоянного электрического тока в интервале напряженности 0—1800 В/см. Приведены данные о влиянии электрического поля на размер кристаллов гача, выкристаллизованных из смеси растворителей толуол-метилэтилкетон.

Оценка эксплуатационных свойств нового моторного масла М-10Б (А. И. Щербинин и др.).

Приведены результаты сравнительных квалификационных испытаний образца масла М-10Б, полученного по новой технологии на Кременчугском НПЗ. Показано, что новое масло может быть допущено к выпуску по ГОСТ 8581—63 для применения в малофорсированных дизелях.

Исследование противозносных свойств моторных топлив (А. И. Щербинин и др.).

Приведены результаты исследований противозносных свойств товарных реактивных топлив, а также дизельных фракций с присадками и без них. Установлено, что введение в состав реактивных топлив и дизельных фракций присадки — нафтеновых кислот — улучшает их противозносные свойства, антиокислительная присадка — инопол не влияет на противозносные свойства топлив. С увеличением содержания *n*-парафинов в дизельных фракциях с 3,4 до 26,4% улучшаются противозносные свойства топлив.

Сравнение методов определения теплоты сгорания топлив для реактивных двигателей (В. А. Куприянов и др.).

Приведены сравнительные данные теплоты сгорания некоторых марок реактивных топлив, определяемые методом сжигания (ГОСТ 5080—55) и расчетным методом по анилиновой точке (ГОСТ 11065—75). Установлено, что для топлива Т-6, состоящего преимущественно из нафтеновых углеводородов, теплота сгорания, определяемая расчетным методом по анилиновой точке, ниже определяемой методом сжигания.

Исследование состава примесей ароматических углеводородов в жидких парафинах (В. П. Чередниченко и др.).

Установлено, что основную часть примесей ароматикки в жидких парафинах составляют бензолные углеводороды. Обнаружены также нафталиновые и фенантреновые углеводороды. Сочетанием методов хроматографии и спектроскопии в жидких парафинах обнаружены некоторые индивидуальные ароматические углеводороды: нафталин, 2-метилнафталин, диметилнафталины, дифенил, флуорен и фенантрен.

Разработка спектрального метода определения содержания ароматических углеводородов в парафинах (В. П. Чередниченко и др.).

В статье обосновывается необходимость разработки нового метода определения содержания ароматических углеводородов в парафинах и критикуются существующие методы.

Показано, что спектральный анализ в дальней УФ-области позволяет определять массовую долю ароматических углеводородов в жидких и твердых парафинах. Выведены формулы для ее расчета по спектрам поглощения и приведены пределы определения. Статистической обработкой результатов анализов определена ошибка метода.

Определение выхода бензина в широкой фракции каталитического крекинга методом газовой хроматографии (В. С. Фадеев и др.).

Предложена экспрессная методика определения выхода бензина из широкой фракции каталитического крекинга методом газовой хроматографии с высокотемпературной жидкой фазой. Применены обратная продувка газоносителя и подсчет результатов анализа интегратором «Спектр-4».

Исследование индивидуального состава алканов дизельных фракций некоторых нефтей Казахстана (В. С. Фадеев и др.).

Исследованы индивидуальные составы алканов керосино-газойлевых фракций некоторых нефтей Казахстана на газовом хроматографе со стальной капиллярной колонкой.

Приведены результаты анализа керосино-газойлевых фракций мангышлакской, камыштовой, эмбенской нефтей, а также нефтей месторождений Каражанбас, Крутые склоны, Подсолевая балка, Гран. Сделана классификация нефтей по процентному содержанию *n*-алканов. Кроме *n*-алканов, расшифрованы некоторые изопреноиды, метил- и диметилалканы.

Применение хроматографии с флуоресцирующими индикаторами для анализа жидких нефтепродуктов (В. С. Фадеев и др.).

Предложено получение индикаторов для ФИА-метода из нефти и тяжелых нефтепродуктов. Показана возможность применения в качестве индикаторов смазок. Описана схема выделения индикаторов. Разработана методика анализа с помощью ФИА-метода нефтепродуктов с концом кипения 360—370°С. Основное отличие разработанной методики от стандартной состоит в применении нагрева аналитической колонки и разбавлении анализируемого образца растворителем.

Определение примесей непредельных углеводов в жидких парафинах (В. А. Морозов и др.).

Показано, что при получении узких фракций парафина ректификацией возможно его термическое разложение с образованием непредельных углеводов, являющихся вредными примесями в процессах производства ПАВ и БВК.

Для исследования степени термического разложения индивидуальных *n*-алканов применяли аппарат автоклавного типа. Бромные числа, характеризующие содержание непредельных углеводов в исследуемом углеводороде, определяли на усовершенствованном аппарате бромных чисел, который рекомендовано использовать для исследования деструкции углеводов в широком интервале температур.

Дериватографическое исследование фазовых переходов в композициях парафина с полимерными добавками (О. Г. Асадчий и др.).

Исследования методом дифференциально-термического анализа (ДТА) парафиновых композиций с помощью дериватографа в интервале температур 25—200°С с навеской 300 мг при скорости нагрева 2,5° в минуту показали, что ДТА композиций парафина с различного рода модифицирующими добавками может дать ценную информацию о структуре композиции, характере поведения в ней добавки и способствовать расшифровке механизма действия этой добавки на свойства композиции.

Фондоемкость продуктов первичной переработки нефти (Л. В. Парамонов и др.).

В статье показаны место и роль удельной фондоемкости нефтепродуктов в системе экономических показателей нефтеперерабатывающей промышленности. Дан сравнительный анализ методик определения удельной фондоемкости, разработанных в ГрозНИИ и ВНИИ НП. Показано, что методика ВНИИ НП на 10% завышает фондоемкость целевых продуктов и в 4 раза занижает фондоемкость попутной продукции.

Исследована фондоемкость продукции первичной переработки нефти, определены количественные значения основных и попутных продуктов АВТ. Рассмотрена фондоемкость технологического комплекса продуктов АВТ в сопоставлении с технологическими комплексами других установок. Определен структурный коэффициент технологического комплекса АВТ — 0,7.

Экономическое стимулирование на установках первичной переработки нефти на основе интегрированных нормативов (Л. В. Парамонов).

В статье показаны недостатки действующей системы экономического стимулирования, основанной на сводных стоимостных агрегированных показателях. Предложено фонды материального поощрения (ФМП) НПЗ образовывать по показателям работы основного производства. Дана методика определения хозрасчетного показателя работы установок, в том числе первичной переработки нефти, и основного производства в целом (с учетом которого определяется ФМП НПЗ). Показаны особенности образования ФМП на установках первичной переработки нефти.

Экономическая эффективность использования электрического поля при осушке и очистке нефтепродуктов (В. А. Сергеева и др.).

Рассмотрена экономическая эффективность применения электрического поля для осушки и очистки различных нефтепродуктов. Выявлен экономический эффект от использования в процессе электроочистки аппаратов новой конструкции. Показана целесообразность расширения масштабов внедрения процессов с использованием электрического поля.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Т. Ф. Батянова, Э. К. Самойлова, В. А. Куприянов. Нефть месторождения Белозерское Ставропольского края	3
В. А. Куприянов, Т. Ф. Батянова. Новые нефти Мангышлака	8
В. А. Куприянов, С. Ф. Горина, В. А. Скобельцина, Е. С. Левченко, А. З. Дорогочинский. Изыскание ре- сурсов сырья для производства топлив марок Т-8 и Т-8В	12
В. А. Куприянов, С. Ф. Горина, Р. П. Александрова, В. А. Скобельцина, Е. С. Левченко, Т. Ф. Батянова. Изменение свойств товарных мартышшинской и кен-киякской нефтей	18
В. А. Куприянов, Р. П. Александрова, Л. В. Литвино- ва, В. С. Фадеев, В. М. Оселедько. Особенности физико- химических свойств конденсата газового месторождения Мед- вежье	24
В. А. Куприянов, Т. Ф. Батянова, Э. К. Самойлова. Нефть месторождения Самгори Грузинской ССР	27
В. Е. Гаврун , О. К. Одинцов, С. С. Броварская, С. Ф. Го- рина. К вопросу получения низкозастывающих дистиллятов из Белорусского сырья	31

Раздел II. РЕКТИФИКАЦИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

А. К. Мановян, В. В. Лозин, Б. А. Сучков, Д. А. Хачату- рова, А. А. Андрюшина, И. В. Савицкая. Основные пу- ти совершенствования технологии и аппаратурного оформления атмосферно-вакуумной перегонки нефти	34
В. В. Лозин, А. К. Мановян, Б. А. Сучков, Д. А. Хачату- рова, Г. В. Тараканов. Схемы получения прямогонной фракции 200—320°С	39
Сул. Н. Хаджиев, В. В. Лозин, А. К. Мановян, В. Л. Ап- ринцев, Д. А. Хачатурова, Г. В. Тараканов, О. Г. Атепина, А. А. Андрюшина. О возможности улучшения работы установки АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова	44
А. К. Мановян, В. В. Лозин, Б. А. Сучков. Расчетный ана- лиз схем орошения нефтяной колонны	48
В. В. Лозин, А. К. Мановян, В. М. Манишевич, В. Г. Ко- лесникова, Г. В. Тараканов, А. А. Андрюшина. Ре- конструкция установки АВТ № 4 Ферганского НПЗ	55

А. К. Мановян, В. В. Лозин, В. А. Морозов, Д. А. Хачатурова, Б. С. Назаренко. Увеличение отбора светлых нефтепродуктов на комбинированной установке Красноводского НПЗ	60
А. К. Мановян, В. В. Лозин, Г. В. Тараканов, Д. А. Хачатурова. Анализ работы секции АТ комбинированной установки ЛК-6У и пути улучшения ее работы	66
А. К. Мановян, В. В. Лозин, Б. А. Сучков, И. В. Савицкая. Сравнительный анализ различных схем АТ	72
В. А. Морозов, А. К. Мановян, Ф. С. Биктимиров. Исследование процесса ректификации жидких парафинов в промышленных условиях	77
А. К. Мановян, Л. И. Хантыгова. К вопросу о роли водяного пара в процессе вакуумной ректификации	83
А. К. Мановян, Сул. Н. Хаджиев, В. В. Лозин, В. Л. Апринцев. О классификации вакуумсоздающих систем промышленных АВТ	88
О. К. Одинцов, А. К. Мановян, Сул. Н. Хаджиев, Д. А. Хачатурова. Влияние качества сырья и режима работы колонны на величину загрузки конденсатора вакуумсоздающей системы	94
А. В. Лютер, А. В. Неяглов, Н. Ю. Леппке, А. И. Щербинин, Э. Д. Шульженко, В. И. Пятилетов, В. А. Шалимов, В. С. Милюткин, З. Х. Галеева. Освоение промышленного получения электрографической жидкости-носителя Ж1	98
В. В. Лозин, А. К. Мановян, Д. А. Хачатурова, Ю. И. Липерт. Абсорбция хлористого метилена дизельным топливом	103
Б. А. Сучков, А. А. Андрюшина, И. В. Савицкая, О. В. Островская, Р. С. Перегелица. Система программ КС-5 для расчета ректификационных колонн и комплексов	110
Б. А. Сучков. Использование коэффициентов разделения для анализа и расчета процесса ректификации	115

Раздел III. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В. П. Коноплев, Л. А. Байбурский, Р. А. Филина , А. И. Щербинин, Г. П. Бабаева, М. А. Попов. Влияние электроосаждения на некоторые свойства авиакеросинов	121
Р. К. Хабибулина, Н. П. Прищенко. Свойства эмульсии нефтей новых месторождений полуострова Мангышлак	125
В. П. Коноплев, И. Г. Зубарев, Г. А. Егоров, Н. С. Штейнгардт. Пути улучшения работы промышленных электроразделителей	127
И. Г. Зубарев, В. П. Коноплев, Р. А. Филина . Укрупнение капель воды в неоднородном электрическом поле	130
Н. М. Назаренко, В. П. Коноплев. Изменение микроструктуры парафинов при кристаллизации их в электрическом поле	139

Раздел IV. МОТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

А. И. Щербинин, В. В. Бакланов, М. А. Попов. Оценка эксплуатационных свойств нового моторного масла М-10Б	143
А. И. Щербинин, В. В. Бакланов, С. Ф. Шевченко. Исследование противоизносных свойств моторных топлив	148

В. А. Куприянов, Р. П. Александрова, А. И. Щербинин, А. К. Мановян, Л. В. Литвинова, И. Д. Шейтельбейн. Сравнение методов определения теплоты сгорания топлив для реактивных двигателей	152
---	-----

Раздел V. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

В. П. Чередниченко, В. С. Фадеев, В. А. Гарбалинский. Исследование состава примесей ароматических углеводородов в жидких парафинах	157
В. П. Чередниченко, В. С. Фадеев. Разработка спектрального метода определения содержания ароматических углеводородов в парафинах	164
В. С. Фадеев, Б. Е. Назаренко, А. И. Афанасьев, Н. С. Штейнгардт. Определение выхода бензина в широкой фракции каталитического крекинга методом газовой хроматографии	171
В. С. Фадеев, В. Я. Брещенко, В. П. Чередниченко, Л. Т. Захарьянц. Исследование индивидуального состава алканов дизельных фракций некоторых нефтей Казахстана	173
В. С. Фадеев, В. П. Чередниченко, А. Т. Бутякина, А. И. Афанасьев. Применение хроматографии с флюоресцирующими индикаторами для анализа жидких нефтепродуктов	180
В. А. Морозов, А. К. Мановян. Определение примесей непредельных углеводородов в жидких парафинах	183
О. Г. Асадчий, Н. Ф. Богданов. Дериватографическое исследование фазовых переходов в композициях парафина с полимерными добавками	185

Раздел VI. ВОПРОСЫ ЭКОНОМИКИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Л. В. Парамонов, М. Н. Фрид. Фондоемкость продуктов первичной переработки нефти	192
Л. В. Парамонов. Экономическое стимулирование на установках первичной переработки нефти на основе интегрированных нормативов	195
В. А. Сергеева, В. П. Коноплев, Л. В. Парамонов, М. Н. Фрид, И. Г. Зубарев. Экономическая эффективность использования электрического поля при осушке и очистке нефтепродуктов	200
Рефераты	204

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ.
ПРОЦЕССЫ ПЕРВИЧНОЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

(Сборник научных трудов, вып. XXXII)

Техн. редактор **В. В. Шепелева**
Корректор **Н. П. Арустамова**

Т-07233

Сдано в набор 11.11 1978 г.

Подписано к печати 5.1V 1978 г.

Формат 60x90 1/16. Бумага типографская № 1

Объем 13,25 п. л. Уч.-изд. л. 12,0

Тираж 600.

Заказ № 173

Типография им. П. П. Заболотного

Управления по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли Совета Министров

Чечено-Ингушской АССР,

Грозный, 21, улица Интернациональная, 12/33

Цена 93 коп.