

**Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»  
Дніпровський державний аграрно-економічний університет  
Національний університет «Львівська політехніка»**

*Тертишна О.В., Тертишний О.О.,  
Топільницький П.І., Сухий К.М.*

**ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ОЛИВ.  
ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА**

Підручник

**Дніпро 2023**

УДК 665.63  
Т24

**Рецензенти:**

Олег ГРИНИШИН – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка»

Валентина ТКАЧУК – докторка технічних наук, професорка, декан факультету митної справи, матеріалів та технологій Луцького національного технічного університету

Юрій ВАЩЕНКО – доктор технічних наук, професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»

Рекомендовано до видання вченою радою ДВНЗ УДХТУ  
Протокол №10 від 08 грудня 2022р.

**Тертишна О.В., Тертишний О.О., Топільницький П.І., Сухий К.М.**

**T24** Технології виробництва олив. теорія та практика: підручник / О.В. Тертишна, О.О. Тертишний, П.І. Топільницький, К.М. Сухий. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 275 с.

**ISBN 978-617-8234-00-3**

Підручник присвячено висвітленню основних напрямів та перспективам розвитку технологій виробництва олив, розумінню проблем у їх формуванні, особливостям експлуатації, розрахункам технологічних параметрів та конструктивних характеристик основного обладнання. Матеріал включає узагальнений передовий практичний і теоретичний досвід нафтопереробних підприємств та провідних вчених галузі.

Підручник призначено для здобувачів вищої освіти які навчаються за напрямками: хімічні технології та інженерія, галузеве машинобудування, а також наукових працівників, аспірантів і фахівців, які цікавляться проблемами нафтопереробки, виробництва та застосування олив і мастильних матеріалів в моторній техніці, вузлах тертя механізмів різного призначення.

УДК 665.63

ISBN 978-617-8234-00-3

©Тертишна О.В., Тертишний О.О.,  
©Топільницький П.І., Сухий К.М., 2023

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	7
<b>Розділ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ.....</b>	<b>8</b>
1.1 Класифікація змащувальних олиव.....	8
1.2 Основні вимоги до олив .....	8
1.3 Хімічний склад базових нафтових олив .....	10
1.4 Колоїдна хімія базових олив .....	12
Питання та завдання для самостійного опрацювання	14
<b>Розділ 2 ОСНОВИ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ ОЛИВ .....</b>	<b>15</b>
Питання та завдання для самостійного опрацювання	20
<b>Розділ 3 ВАКУУМНА ПЕРЕГОНКА МАЗУТУ .....</b>	<b>21</b>
3.1 Розрахунок вакуумної колони .....	31
3.1.1 Матеріальний баланс .....	31
3.1.2 Технологічний розрахунок блоку вакуумної перегонки .....	36
3.1.3 Тепловий баланс вакуумної колони .....	41
3.1.4 Визначення розмірів вакуумної колони .....	47
<b>Розділ 4 ДЕАСФАЛЬТИЗАЦІЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ ПРОПАНОМ.....</b>	<b>50</b>
4.1 Установка двоступеневої деасфальтизації гудрону рідким пропаном .....	54
4.2 Технологічний розрахунок двоступеневої деасфальтизації в колонах.....	56
4.2.1 Розрахунок виходу деасфальтизату .....	57
4.2.2 Розрахунок колони I ступеня деасфальтизації ....	57
4.2.3 Розрахунок розмірів колони деасфальтизації I ступеню .....	59
4.2.4 Розрахунок деасфальтизації II ступеню .....	62
4.2.5 Розрахунок розмірів деасфальтизатору II ступені .....	64
4.3 Очищення гудрону парними розчинниками.....	65

4.3.1. Схема блоку очищення гудрону парними розчинниками.....	66
4.4 Технологічні розрахунки блоку селективного очищення парними розчинниками (екстракції).....	68
4.4.1 Матеріальні баланси по ступенях екстракційної установки .....	68
4.4.2 Конструктивні розрахунки апаратів екстракційної установки .....	73
4.4.3 Визначення розмірів екстракційних апаратів ....	77
4.4.4 Розрахунок відстійних зон для рафінованого та екстрактного розчинів.....	79
4.4.5 Визначення конструктивних розмірів екстракційної колони .....	82
4.4.6 Приклад розрахунку конструктивних розмірів екстракційної колони .....	84
4.4.7 Визначення конструктивних розмірів змішувача 3-1 .....	86
Питання та завдання для самостійного опрацювання	87
<b>Розділ 5 СЕЛЕКТИВНЕ ОЧИЩЕННЯ ОЛИВ</b> .....	89
5.1 Загальні положення.....	89
5.1.1 Технологія очищення виробництва олив.....	89
5.2 Класифікація розчинників .....	92
5.3 Основні фактори процесу селективного очищення.....	96
5.4 Загальна принципова схема установки селективного очищення.....	98
5.5 Очищення фракцій олив фенолом .....	101
5.6 Очищення фракцій олив фурфуролом .....	107
5.7 Очищення фракцій олив N-метилпірроліденом ...	110
5.8 Розрахунок екстракційного очищення оливних фракцій фурфуролом .....	115
5.8.1 Приклад розрахунку екстракційної колони .....	116
5.8.2 Розрахунок роторно-дискового контактору .....	120
5.8.3 Схема розрахунку РДК .....	121

5.8.4	Схема розрахунку колони регенерації розчинника з рафінатного розчину.....	121
5.8.5	Приклад розрахунку колони регенерації розчинника з рафінатного розчину.....	123
5.9	Регенерація розчинника з екстрактного розчину	126
5.9.1	Схема розрахунку колони регенерації екстрактного розчину.....	127
5.9.2	Приклад розрахунку колони регенерації екстрактного розчину.....	133
	Питання та завдання для самостійного опрацювання	139
	<b>Розділ 6 ДЕПАРАФІНІЗАЦІЯ ОЛИВНОЇ СИРОВИНИ</b>	<b>142</b>
6.1	Принципова схема установки депарафінації із застосуванням розчинників .....	150
6.2	Основні апарати установки депарафінації олив .	152
6.3	Варіанти технологічних схем процесу депарафінації олив.....	155
6.3.1	Установка депарафінації з двоступеневим фільтруванням.....	155
6.3.2	Установка суміщеного процесу депарафінації і видалення олив.....	158
6.3.3	Депарафінація із застосуванням кристалізатора пульсаційного змішування .....	161
6.3.4	Регенерація розчинника.....	164
6.4	Розрахунок пульсаційного кристалізатора змішування.....	175
6.4.1	Розрахунок пульсаційної системи кристалізатора.....	179
6.5	Розрахунок пропанового кристалізатора типу «труба в трубі».....	180
6.6	Технологічний розрахунок регенеративного кристалізатора.....	182
	Питання та завдання для самостійного опрацювання.....	188

<b>Розділ 7 ГІДРОГЕНІЗАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У</b>	
<b>ВИРОБНИЦТВІ ОЛИВ</b> .....	191
7.1 Гідроочищення оливної сировини .....	196
7.1.1 Хімічні перетворення вуглеводнів в умовах	
гідрогенізаційних процесів виробництва нафтових олив .	198
7.1.2 Промислова установка гідроочищення .....	214
7.1.3 Технологічний розрахунок процесу	
гідроочищення.....	217
Питання та завдання для самостійного опрацювання	231
<b>Розділ 8 СИНТЕТИЧНІ ОЛИВИ</b> .....	233
<b>Розділ 9 БІОЛОГІЧНІ ОЛИВИ</b> .....	238
9.1 Загальна характеристика та основи технології	
одержання.....	238
9.2 Властивості та якість біологічних олив.....	241
Питання для самостійного опрацювання.....	254
<b>Розділ 10 ПРИСАДКИ ДО СУЧАСНИХ ОЛИВ</b> .....	255
10.1 Вміст та дія присадок.....	257
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	262
ДОДАТКИ .....	267

## **ВСТУП**

В сучасних двигунах, машинах і механізмах змащувальні матеріали відіграють важливу роль і в значній степені визначають працездатність апаратів. Дуже часто оливи є невід'ємним елементом машин і механізмів і визначають їх надійність та довготривалість експлуатації.

Об'єм виробництва змащувальних матеріалів у світі перевищує 43,9 млн т на рік, загальною вартістю близько 30 млрд доларів. Асортимент змащувальних матеріалів налічує більше 300 найменувань.

Виробництво змащувальних олив є наукоємним процесом, його порівнюють з машинобудуванням та приладобудуванням. Виробництво базових олив у світі ведеться всього на 658 нафтопереробних заводах, а компаундування із додаванням присадок більш ніж на 2000-х підприємств та постійно зростає. Присадки займають важливе місце в одержанні товарних продуктів, їх виробляють спеціалізовані фірми (Shell, Lubrizol, Exxon, Техако та ін.) щорічний обіг від торгівлі присадками складає більше 13 млрд доларів.

Змащувальні оливи є високовартісними продуктами. Вартість сировини складає 52-55% середньої вартості продукту.

Сьогодні підвищуються технічні вимоги до якості мастильних матеріалів. Це обумовлено розвитком техніки та більш жорсткими економічними характеристиками. В той же час значно погіршена сировинна база для виробництва олив – якість нафт, що надходять на переробку. Все це потребує постійного удосконалення технології очищення, застосування нових гідрогенізаційних процесів.

## **Розділ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ**

### **1.1 Класифікація змащувальних олив**

Класифікація передбачає їх розділення залежно від способу виробництва і від галузі застосування. За способом виробництва оливи розподіляються на:

- нафтові дистилятні, що одержують з оливних фракцій, які виділяються в процесі вакуумної перегонки мазуту;
- нафтові залишкові, що одержують з гудрону (залишку);
- синтетичні, що одержують шляхом синтезу продуктів хімії і нафтохімії;
- змішані, що містять компоненти нафтового і синтетичного походження;
- рослинні, що одержують з рослинної сировини.

Залежно від області застосування оливи розділяють на моторні, індустріальні, трансмісійні, гідравлічні, енергетичні, технологічні та інші спеціального призначення (для приладів і медичної техніки та ін.) Найбільш значними за об'ємом є виробництва моторних (~50%) та індустріальних (~35%) олив.

Більша частина товарних олив виробляється із додаванням присадок, що покращують фізико-хімічні та експлуатаційні властивості олив.

### **1.2 Основні вимоги до олив**

Вимоги до олив визначаються їх призначенням, особливостями застосування та умовами роботи машини або механізму, для якого призначений змащувальний матеріал.

До олив висувають загальні, спеціальні, екологічні та економічні вимоги. Незалежно від області застосування змащувальні оливи повинні виконувати наступні основні



функції:

- зменшувати зношування, запобігати задиру та заїданню деталей, що труться;
  - зменшувати тертя, що виникає між сполученими деталями;
  - відводити тепло від деталей, яке створюється за рахунок тертя;
  - захищати від корозії вузли тертя механізмів і машин;
  - мати високі антиокислювальні властивості і термічну стабільність;
  - забезпечувати надійну експлуатацію техніки в широкому діапазоні температур;
  - відповідати вимогам екологічних нормативів;
  - мати доступну ціну та забезпечення сировинною базою.
- Крім наведених, особливі вимоги висуваються і до окремих видів олив.

Якість оливи різного призначення визначається сукупністю фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей. До першої групи властивостей відносяться в'язкісно-температурні, густина, коксівність, температура спалахування, зольність, випарюваність, температура застигання, кислотне число, діелектричні, оптичні і деякі ін.

Експлуатаційні властивості проявляються тільки в умовах їх застосування, вони визначають надійність та довготривалість роботи машин і механізмів. Для більшості олив найбільш важливим є стабільність до окиснення, змащувальна здатність, захисні та антикорозійні властивості. Для різних видів олив існують спеціальні вимоги. Так, для моторних олив – миючі властивості; для електроізоляційних – газостійкість та діелектричні втрати; для гідравлічних олив, що контактують з гумовими ущільненнями, – відсутність зміни властивостей гуми (набрякання або розчинення); для ряду моторних і індустріальних олив – стійкість до утворення піни.

### **1.3 Хімічний склад базових нафтових олів**

Фракції олів є складною сумішшю сполук, що відрізняються за структурою та складом молекул, за фізичними, фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Нафтові оліви – це суміш вуглеводнів, що містять від 20 до 60 атомів вуглецю, молекулярною масою від 300 до 500, які википають в інтервалі 300-650°C.

Оливні фракції містять вуглеводні в основному гібридної будови всіх гомологічних рядів і неуглеводневих сполук – сірко-, азот- та кисеньвмісних. В складі оливних фракцій – металовмісні компоненти, а у великій кількості смолисто-асфальтенові речовини.

Вуглеводнева частина фракцій олів містить високомолекулярні алкани нормальної та ізобудови, поліциклічні циклоалкани з алькільними радикалами значна кількість вуглеводнів змішаної будови.

В різних нафтах загальний вміст окремих груп коливається в широких межах і складає (% мас.):

алкани – 5-20:

в т.ч. нормальної будови – більша частина

ізобудови – від 0.5 до 1.5

циклоалкани – від 40 до 80

арени – від 15 до 50

тверді вуглеводні зі всіх груп – до 40-70

**Алкани** – представлені високомолекулярними вуглеводнями. Температура плавлення підвищується зі збільшенням молекулярної маси. Ізомерна будова знижує температуру плавлення. Циклоалканові і аренові замісники також знижують температуру плавлення алканів.

В дистилятних фракціях містяться в основному нормальні алкани, з яких одержують парафіни, в залишкових – ізомери, з яких одержують церезини.

Всі алкани – цінна хімічна сировина, їх переробляють для одержання ряду продуктів.

**Циклоалкани** – на 50-80% складаються з моно- і поліциклічних сполук з алкільними радикалами. Чим вища температурна межа кипіння оливних фракцій, тим більша циклічність молекул циклоалканів і більше атомів вуглецю в бокових ланцюгах. Циклоалкани забезпечують оливи високою антиокиснювальною стабільністю, необхідними в'язкісно-температурними властивостями, які бажано в оливах зберігати.

**Арени** – їх вміст і структура залежать від сировини і меж кипіння фракцій. Незалежно від природи нафти, чим вищі межі кипіння сировини, тим більше в них міститься аренів. Вони відрізняються як за кількістю кілець в молекулі, так і за числом атомів вуглецю в бокових ланцюгах. Арени знижують індекс в'язкості, колір, стабільність. І як наслідок, ці сполуки необхідно видаляти.

**Сірчисті сполуки** – в різних нафтах містяться від сотих часток до 7-8% з розрахунку на загальну сірку. Від 70 до 90% сірки в нафті переходить в оливні фракції.

Сірка представлена всіма видами сіркоорганіки (сульфіди, тіофени, тіофани, меркаптани та ін.). Вони є хімічно активними, окиснюються, кородують метали. В окремих випадках вони виступають як природні антиокиснювачі, проявляють протизношувальні та протизадирні властивості. Раніше вважалось, що необхідно сірчисті сполуки частково залишити в оліві, зараз спостерігаються тенденції до повного очищення оливи від цієї групи сполук.

**Азотисті сполуки** – представлені азотистими основами і нейтральними сполуками. Їх вміст знаходиться в межах 0.02-1%. Вони суттєво не впливають на властивості оливи.

**Кисеньовмісні сполуки** в оливних фракціях – це нафтеніві кислоти і феноли. В дистилятних оливних

фракціях їх вміст до 5%, в залишкових фракціях значно вищий.

Нафтові кислоти – в'язкі напівтверді речовини, нерозчинні у воді, добре розчиняються у вуглеводнях. Вони хімічно активні, кородують залізо, мідь, цинк, олово, свинець. Їх необхідно видаляти. Частіш за все шляхом лужного очищення.

**Смолисто-асфальтенові речовини** – гетероатомні сполуки, що містять в молекулі до 80% вуглецю, до 10% водню і до 10-15% гетероатомів ( S, N, O, метали).

Вміст смолисто-асфальтенових речовин залежить від хімічної природи нафти, вони представлені смолами і асфальтенами. Смоли розчинні в нафтових вуглеводнях, самі є розчинниками асфальтенів. Найбільш повно смоли розчиняються в легких алканах. Всі смолисто-асфальтенові речовини погіршують якість олив (колір, коксівність, в'язкість, термічну стабільність та ін.) і їх необхідно видаляти.

**Метали** – концентруються в смолисто-асфальтенових речовинах. В найбільших концентраціях присутні ванадій ( $40-300 \times 10^{-6}$ ), нікель ( $50-300 \times 10^{-6}$ ) та залізо ( $3-120 \times 10^{-6}$ ). Метали здатні до утворення комплексів, погіршують властивості олив. Вони видаляються під час деасфальтизації і гідроочищенні.

#### **1.4 Колоїдна хімія базових олив**

Базові нафтові оливи є складними сумішами вуглеводневих і неуглеводневих (гетероатомних) компонентів. До їх складу входять парафінові, нафтеніві, нафтено-ароматичні та інші вуглеводні, які не повністю взаєморозчинні. Залежно від якості нафти, що переробляється, способу одержання оливи та його призначення, співвідношення між зазначеними вуглеводнями в кінцевому продукті істотно змінюється.

Інтенсивність і характер утворення складних структур в оливах багато в чому залежать від групового хімічного складу олив і температури. Найбільш чітко ця залежність проявляється за від'ємних температур. Всебічні дослідження, проведені М.П. Воларович, К.С. Рамайя, Г.І. Фуксом та ін., показали, що зі зниженням температури рухливість молекул вуглеводнів по мірі зміцнення зв'язків між ними зменшується. Втрата рухливості оливи можлива внаслідок значного збільшення в'язкості або кристалізації парафінових вуглеводнів та структуроутворення. Останній процес пов'язаний зі збільшенням концентрації дисперсної фази в системі по мірі її охолодження та формування зв'язнодисперсної системи по всьому об'єму з твердих вуглеводнів, що кристалізуються.

За Г.М. Панченковим суміші олив діляться за ізотермами в'язкості на чотири основні класи: ідеальні, з асоційованим компонентом, раціональні (сингулярні), ірраціональні. Під ідеальними розуміють рідкі суміші, у яких потенційна енергія молекул не змінюється з заміною одного компонента іншим. Поведінка олив істотно відрізняється від ідеальних сумішей. Розрахунки, зокрема, показують, що опір зсуву олив (в'язкість) за порівняно помірної температури (до 100°C) складається з двох складових: молекулярної та асоціативної. Перша складова визначається переміщенням вільних молекул, друга формується внаслідок розриву зв'язків в асоціатах.

З підвищення температури інтенсивність міжмолекулярних взаємодій в оливах слабшає, за дуже високих швидкостей зсуву мінеральні оливи можна розглядати як в'язкісно-пружні рідини. Як показали результати досліджень, їх в'язкість пов'язана з груповим хімічним складом і структурою молекул.

Це дозволяє у певному діапазоні температур прогнозувати їх поведінку, виходячи з класичної теорії Я.І. Френкеля.

Асоціативні формування зберігаються в оливах і за додатних температур. Так, на прямих залежностях в'язкості, визначеної за умов невисокої швидкості зсуву, від температури  $t$ , побудованих в координатах  $\lg \eta - 1/t$  для різних олив, в діапазоні 40-90°C спостерігається точка перегину, яка відповідає температурі структурних перетворень і пов'язана з руйнуванням надміцелярної структури. Зазначені структури утворюються в оливі за відносно слабких міжмолекулярних і міжміцелярних взаємодій, що механічно порушуються. Надміцелярній структурі відповідає другий мінімум на кривій залежності енергії взаємодії від відстані між частинками, що описує процес швидкої коагуляції.

Таким чином, у процесі нагрівання олив відбувається зміна структурних станів: зв'язнодисперсна система – вільнодисперсна система – молекулярний розчин. Високий індекс в'язкості базової основи підвищують гідродинамічні характеристики оливи в холодному стані, кращу змащувальну здатність і легкий запуск двигуна; висока термоокиснювальна стабільність базової оливи дозволяє продовжити термін служби мастил і знизити утворення відкладів осадів у двигуні та виділення шкідливих викидів у навколишнє середовище.

### **Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. Наведіть класифікацію мастильних матеріалів.
2. Загальні вимоги до змащувальних олив. В чому полягають головні їх функції?
3. Наведіть хімічний склад базових олив, яким чином впливають вуглеводневі групи на показники якості?
4. Головні показники якості нафтових олив, їх залежність від вуглеводневого та фракційного складу.

## **Розділ 2 ОСНОВИ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ ОЛИВ**

Технологія виробництва олів складається з трьох основних етапів:

- одержання сировини – фракцій олів і залишку вакуумних блоків установок атмосферно-вакуумної трубчатки (АВТ);

- одержання фракцій базових олів (компонентів) шляхом їх багатократної послідовної очистки;

- компаундування базових олів та введення в них, відповідно до рецептури, присадок або у вигляді окремих сполук, або у вигляді пакету з метою одержання товарних олів.

Для виробництва олів використовуються нафти, що різняться вмістом смолисто-асфальтенових сполук, алканів, циклоалканів, аренів, гетероатомних сполук, а також потенціально вмістом олівних фракцій. Вибір нафти визначеного вуглеводневого складу на сьогоднішній день обмежений, в будь-якому випадку необхідно підібрати таку технологію, яка б забезпечила максимальний вихід олівних фракцій, а також їх якість.

Технологія виробництва базових олів складається з ряду процесів, призначенням кожного з яких – видалення з сировини груп вуглеводнів і сполук, присутність яких в оліві є небажаною (смолисто-асфальтенових речовин, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, твердих алканів і гетероатомів).

Частіше за все застосовується комбінація різних методів у визначеній послідовності. Оскільки хімічний склад олівних фракцій з різних нафт відрізняється, то суттєво відрізняються і оптимальні умови їх очищення. Методи очищення розподіляються на хімічні та фізико-хімічні.

Для хімічного очищення використовуються реагенти і створюються умови, за яких відбувається хімічна взаємодія з небажаними компонентами, або з тими, що виділяються з сировини. В цей час утворюються нові продукти, що легко

виділяються з сировини, або змінюється склад окремих вуглеводнів шляхом їх перетворення в необхідні компоненти олив. До таких методів відносять сірчаноокисле та лужне очищення, а також гідрогенізаційні процеси. За рахунок втрати цінних компонентів сировини та утворення викидів, що важко утилізуються, в сучасних технологіях від сірчаноокислого очищення частково відмовились. Його застосовують виключно у виробництві олив малотоннажного і спеціалізованого асортименту. Лужне очищення застосовується як метод нейтралізації кислих сполук після сірчаноокислого очищення, а також для залуження сировини та паливних фракцій.

До нових хімічних процесів, які відіграють все більш важливу роль у виробництві олив, відносять гідрогенізаційні процеси. Крім традиційного **гідроочищення**, широко почали використовувати **гідрокрекінг**, **гідроізомерізацію**, **гідродепарафінізацію**.

В цих процесах відбувається хімічне перетворення небажаних компонентів сировини під дією тиску, температури, каталізаторів і в присутності водню. Це дозволяє розширити сировинну базу для одержання базових олив.

Фізико-хімічні методи передбачають розділення нафтової сировини на дві частини (бажані та небажані компоненти) без зміни будови вуглеводнів. Щодо основних процесів це є екстракція, кристалізація, адсорбція, комплексоутворення.

Найбільше розповсюдження одержали процеси із застосуванням розчинників: деасфальтизація, селективне очищення, депарафінізація і адсорбція.

В процесах адсорбції і селективного очищення видаляються смолисто-асфальтенові, поліциклічні ароматичні вуглеводні, частково гетероатомні сполуки.

Кристалізація супроводжується відокремленням твердих парафінів і церезинів, що підвищують температуру застигання олив.



У всіх цих процесах обов'язковим є утворення двофазної системи, яка підпадає під розділення, а також регенерація розчинників.

Для ефективного очищення бажано застосовувати вузькі фракції, що дозволяє розширити асортимент та якість базових олів.

Одну з основних поточних схем виробництва олів представлено на рис 2.1. В процесі переробки мазуту відбираються три дистиляційні фракції (легкий, середній та важкий дистилят), а також залишок-гудрон. Гудрон направляють на деасфальтизацію, після чого дистиляти та деасфальтизат надходять на селективне очищення. Всі рафінати (легкий, середній, важкий та залишковий) надходять на депарафінізацію, після якої на гідроочищення та компаундування.

Побічний продукт деасфальтизації (асфальт) направляють на виробництво бітумів, продукти селективної очистки (екстракти) можна застосовувати як сировину термokatалітичних процесів, або як сировину у виробництві бітумів, або як компонент котельного палива.

Після депарафінізації дистилятних фракцій одержують гачі, з яких видаляють оливи, піддають гідроочищенню і одержують парафіни. Із залишків – петролатуми, з яких видаляють оливи, гідроочищують з одержанням церезинів.

Широкий асортимент товарних олів є результатом компаундування і додавання присадок.

В умовах ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук), в поточній схемі передбачений на вакуумному блоці відбір двох дистилятних фракцій і гудрону. Гудрон направляється на комбіновану установку деасфальтизації і селективного очищення парними розчинниками. Рафінат, що одержується перед депарафінізацією, направляється на гідроочищення. Схему представлено на рис. 2.2, така схема дає можливість отримувати два базових дистилятних компонента і один залишковий.



Парафін-сирець піддається гідроочищенню на установці, що стоїть окремо і є товарним продуктом.

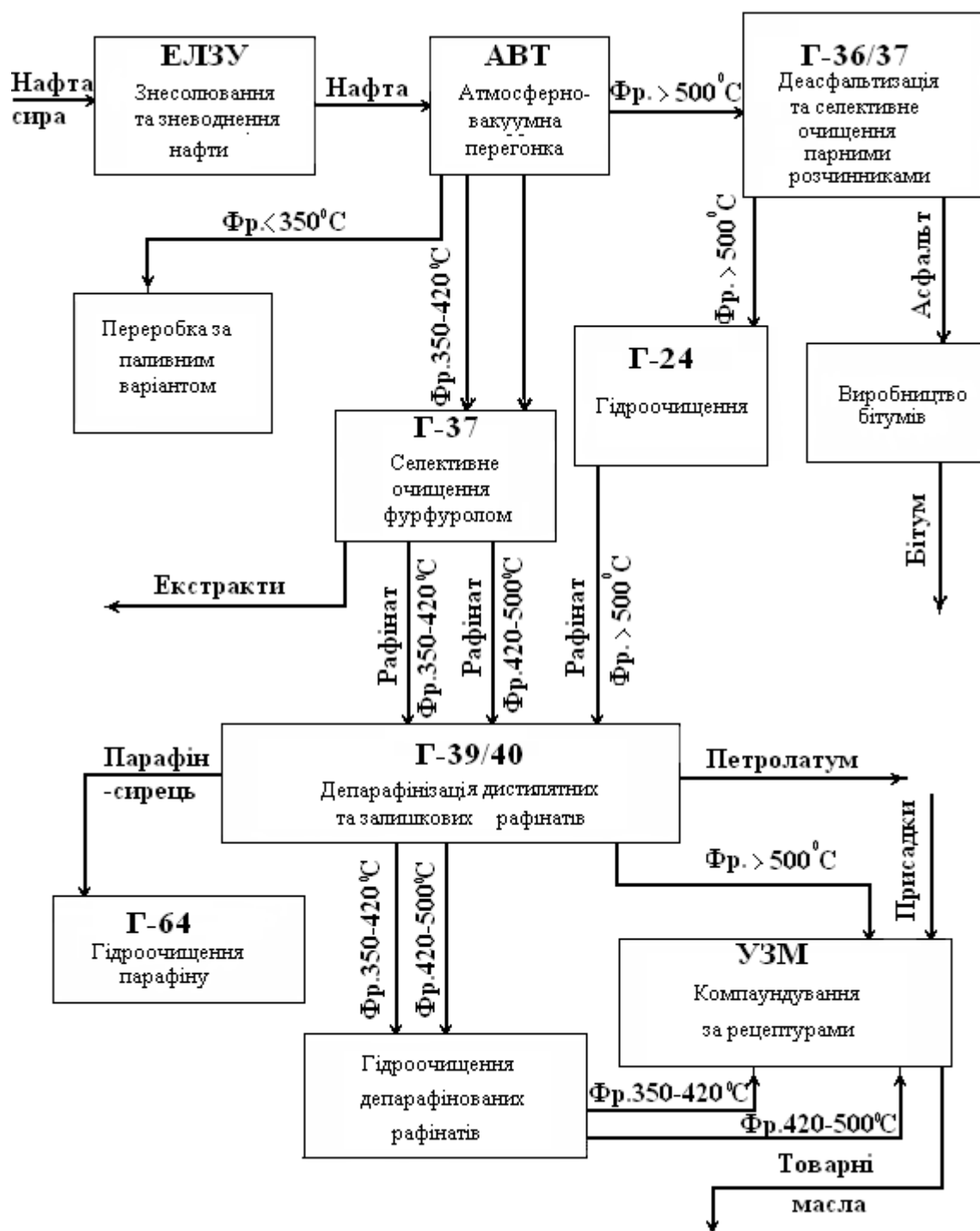


Рисунок 2.2 – Поточна схема переробки нафти за оливним варіантом в умовах ПАТ «Укртатнафта»

**Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. Головні етапи виробництва базових олив на нафтопереробному заводі.
2. Методи очищення нафтової сировини у виробництві базових олив.
3. Хімічні засоби очищення, їх загальна характеристика.
4. Фізико-хімічні методи очищення, їх призначення, особливості застосування.
5. Поточкові схеми виробництва базових олив, необхідність послідовного проведення процесів очищення.
6. Використання побічних продуктів очищення нафтової сировини.

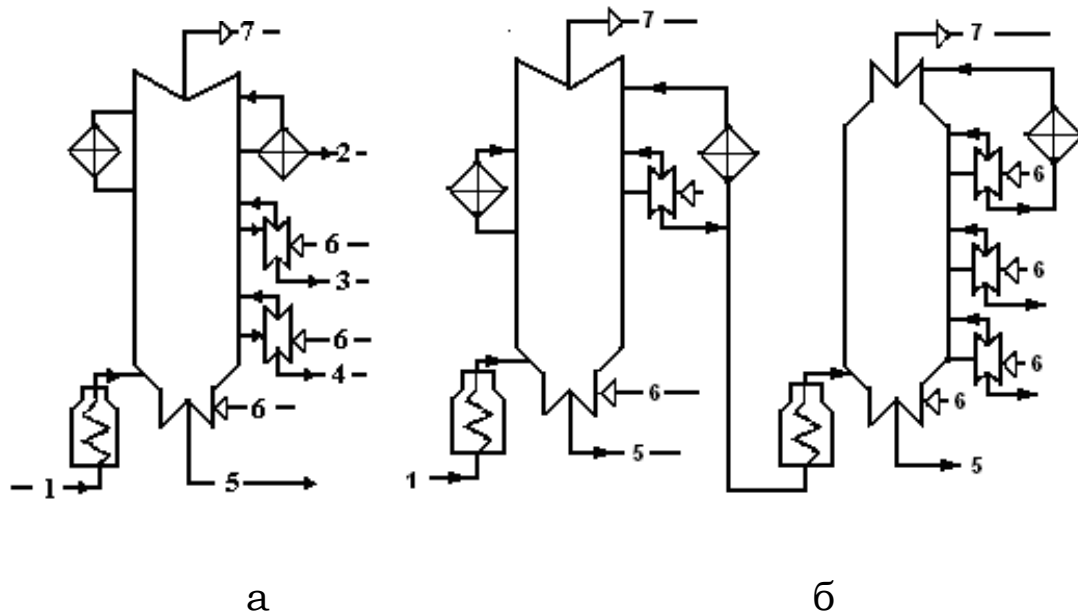
### **Розділ 3 ВАКУУМНА ПЕРЕГОНКА МАЗУТУ**

Основне призначення вакуумної перегонки мазуту для отримання олив – є одержання вузьких оливних фракцій визначеної в'язкості, що є базовою основою для одержання товарних олив шляхом наступної багатоступеневого очищення від небажаних компонентів (смолистих, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, твердих парафінів).

Численні показники якості (в'язкість, здатність нагароутворення, температура спалаху та ін.) товарних олив, а також техніко-економічні показники процесів очищення виробництва олив в багатьох випадках зумовлені якістю вихідної сировини та її оливних фракцій. Через це до процесів вакуумної перегонки за варіантом отримання олив, порівняльно з вакуумною перегонкою паливного профілю, пред'являються більш жорсткі вимоги до чіткості погонорозділення та вибору нафти. Для отримання олив високої якості рекомендується відбирати вузькі 50-градусні оливні фракції (350-400; 400-450; 450-500°С) з мінімальним наляганням температур кипіння суміжних дистилятів (не більше 30-60°С). Для забезпечення необхідної чіткості погонорозділення ректифікаційні колони облаштовують більшою кількістю тарілок (до 8 на кожний дистилят), застосовують секції випарювання і поряд з одноколонними застосовуються двоколонні схеми (подвійного випарювання по дистиляту) перегонки (рис 3.1 б).

Необхідно відзначити, що одноколонні схеми переважають двоколонні за капітальними та експлуатаційними витратами, але поступаються за чіткістю погонорозділення: зазвичай налягання температур кипіння між сумісними дистилятами сягає 70-130°С. В той же час бажане підвищення чіткості ректифікації шляхом збільшення числа тарілок не досягається через зниження

глибини вакууму в секції живлення колони. Під час роботи установки за схемою рис.3.1 (а) тиск в секції живлення колони підтримується на рівні 13-33 кПа за умови створення тиску зверху 6-10 кПа і температури нагрівання мазуту не вище 420°С. В низ колони подається 5-10% водяної пари (з розрахунку на гудрон).



5 – гудрон; 6-водяна пара; 7 –гази та водяна пара, що не зконденсувалася; 8 –легкий вакуумний газойль

Рисунок 3.1 – Схема одноколонної (а) та двоколонної (б) перегонки мазуту за оливним варіантом

В умовах роботи установки за схемою рис. 3.1 (б) глибокий вакуум у другій колонні необов'язковий, оскільки більший вихід широкої оливної фракції досягається підігріванням мазуту на вході в першу колону до 400-420°С і широкої оливної фракції на другому ступені вакуумної перегонки до 350-360°С.

Наведена схема вакуумної перегонки за оливним варіантом переробки нафти пов'язана з використанням водяної пари. Відомо, що перегріта до 400-450°С водяна пара подається в низ вакуумної колони і її стріпінги в якості низькомолекулярного інертного газу, що знижує (за

законом Дальтона) парціальний тиск нафтової пари та сприяє за рахунок цього відгонці додаткової кількості більш легкокиплячих фракцій від гудрону. Однак, в укріплюючій частині колони водяна пара як відпарний агент «не працює» і проходить всі тарілки колони як інертний компонент, розріджуючи вуглеводневу пару, що приймає участь в процесі масообміну з рідиною.

Загалом, за результатами досліджень присутність водяної пари або іншого газу (азот, диоксид вуглецю та ін.) знижує коефіцієнт масопереносу і в цілому ефективність масообміну. В результаті цього зменшується к.к.д. тарілок в укріплюючій частині колони і знижуються кількості дистилятів ректифікації.

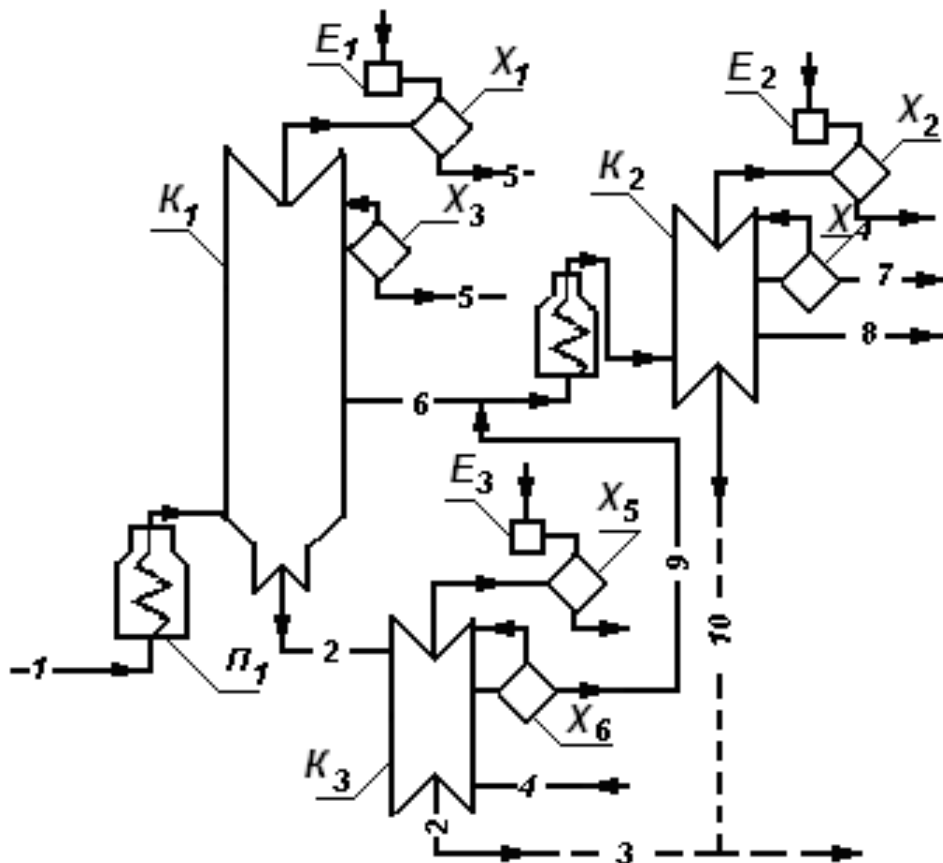
Таким чином, коли необхідна відносно висока чіткість ректифікації, подача водяної пари в колону небажана. Реалізацію цієї ідеї представлено на схемі перегонки мазуту (рис. 3.2), де виключається подача водяної пари в колонах К1 та К2 і поглиблюється відбір дистилятів за рахунок включення в схему відгінної колони низького тиску. Водяна пара, що подається в колону К3, виводиться у вигляді конденсату з конденсаційної системи, що створює вакуум. За такої схеми збільшується до 90-95% відбір дистилятів олив від потенційного вмісту в мазуті і суттєво підвищується чіткість їх розділення між собою і від важкого залишку. Останній може використовуватися як компонент сировини крекінгу, котельного палива, або після змішування з гудроном, для отримання базової залишкової оливи.

У вакуумній колоні необхідно створювати умови, які б забезпечували високу частку відгону та мінімальне розкладання сировини. Для цього необхідна спеціальна апаратура для створення та підтримки вакууму з найменшим залишковим тиском в системі.

Вакуум створюється барометричним конденсатором та вакуумними насосами (поршневіми, ротаційними,

ежекторними або струменевими), які підключаються за різною послідовністю.

Різновидів конденсаційних систем, що створюють вакуум, існує 5-6 видів, з яких три найбільш типових представлено на рис. 3.3.



K1, K2, K3 – вакуумні колони: основна, вторинна, перегонки широкої фракції, відгонна низького тиску, відповідно; П1, П2 – печі;

E1-E3 – ежектори; X1 – X6 – холодильники; 1 – мазут; 2 – гудрон; 3 – обважений гудрон; 4 – водяна пара; 5 – легкий оливний дистилят (до 350°C); 6 – широка фракція (350-580°C); 7 – перший оливний дистилят (350-460°C); 8 – другий оливний дистилят (460-500°C);

9 – важкий вакуумний компонент (500-560°C); 10 – залишок вище 800°C

Рисунок 3.2 – Схема глибокої вакуумного перегонки мазуту

Мазут знизу атмосферної колони K1, в даному випадку без охолодження, підігрівається (від 300-320°C до 400-410°C) в печі П-1 і в парорідинному стані (доля відгону 40-70%мас.) надходить в евапораційний пристрій вакуумної колони K2 (число тарілок 18-26). Знижений тиск (5-10 кПа) в колоні



підтримується за рахунок відкачування з системи ежекційним насосом Е суміші газів, що не сконденсувались б (повітря що підсмоктується через нещільності) та легкі вуглеводні, що утворюються через незначне термічне розкладання мазуту під час підігріву печі). В якості агента ежекції застосовується перегріта водяна пара з тиском 1,0-1,5 МПа.

ВЦЗ – верхнє циркуляційне зрошення. В загальному випадку (схема а) система включає 4 ступені конденсації парогазового потоку.

Перший ступінь – це верхнє циркуляційне зрошення, (ВЦЗ) за допомогою якого конденсується основна маса пари легкого оливного дистиляту, але не конденсується водяна пара. Це вимагає підтримки температури пари над тарілками ВЦЗ не нижче 60-70°C і відповідно винесення з колони разом з водяною парою частини найбільш легких (оливних) фракцій. Розрахунок цього ступеню конденсації полягає у визначенні числа тарілок, на яких циркулює потік флегми ВЦЗ. Для розрахунку числа тарілок пропонується формула:

$$n_{\text{ВЦЗ}} = \frac{Q_{\text{ВЦЗ}}}{f_{\sigma} \cdot g_{\text{в}}} \quad (3.1)$$

де  $Q_{\text{ВЦЗ}}$  – тепловий потік, що відводиться ВЦЗ,  $\frac{\text{МДж}}{\text{м}^2 \text{год}}$

$f_{\sigma}$  – площа дзеркала барботажу обраного типу тарілки,  $\text{м}^2$

$g_{\text{в}}$  – теплонапруженість дзеркала барботажу,  $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \text{год}}$

(приймається в межах 2,3-3,0  $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \text{год}}$ )

Другий ступінь конденсації – виносні (поза колоною) конденсатори повітряного та водяного охолодження, в яких повинно відбуватися повна конденсація вуглеводневої і водяної пари, яку винесено з колони. Кількість цієї пари визначається за формулою:

$$g_n = 0,05 t_E^{0,67} \cdot P_E^{-0,37} \cdot Z^{0,42} \cdot m, \quad (3.2)$$

де  $g_n$  – кількість пари легкого оливного дистиляту,

%мас. від мазуту;

$t_B$  – температура пари на верху колони, °С;

$P_B$  – тиск на верху колони, мм. рт. ст.,

$m$  – вміст в мазуті фракцій, що википають до 350°С,

% мас.

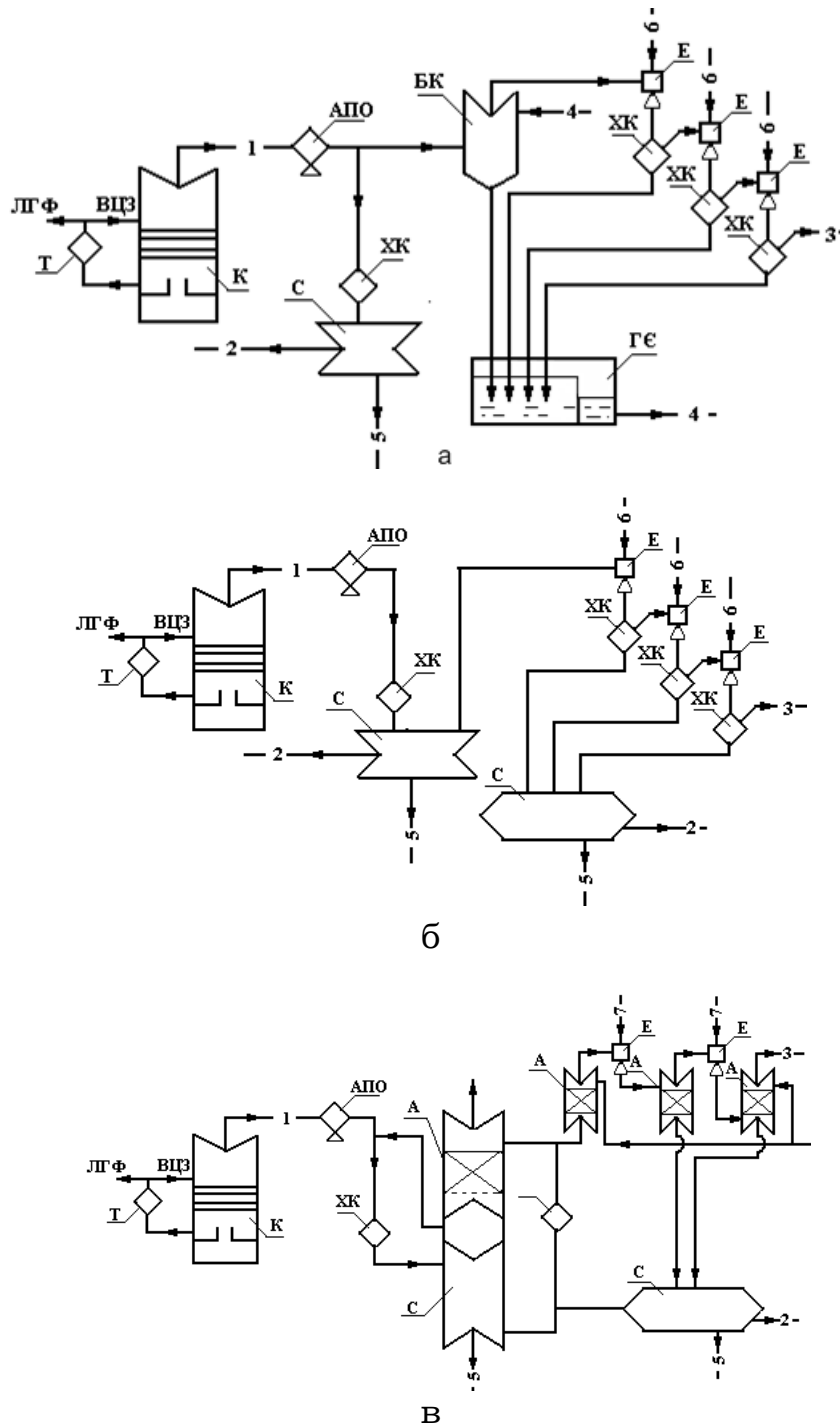
Третій ступінь конденсації – це барометричний конденсатор змішування БК, в якому за рахунок прямого контакту з водою конденсуються та абсорбуються найбільш легкі вуглеводні, що не сконденсувались у попередніх апаратах поверхневого типу. В сучасних схемах створення вакууму на АВТ барометричний ступінь конденсації відсутня. Основна причину його виключення – наявність великої кількості води, що забруднена нафтопродуктами та необхідністю її очищення в спеціальних системах.

Існують раціональні пропозиції щодо третього ступеню конденсації – заміна барометричного конденсатора на закриту абсорбційну систему (А) в схемі (в) рис. 3.3. В цьому випадку у вуглеводневих компонентах, включно і фракцію  $C_5$ , поглинаються абсорбентом (важке дизельне паливо) і в навколишнє середовище як забруднювач не потрапляють.

Четвертий ступінь конденсації – проміжні конденсатори вакуумного насосу (ежектори), що мають зазвичай три ступені. У водяних конденсаторах цих ступенів (або абсорберах за схемою (в)) поглинається також частина легких вуглеводнів (за рахунок підвищення тиску від робочого в вакуумній колоні (5-6 кПа) до атмосферного (100-105 кПа)).

Останнім часом у світовій нафтопереробці широке застосування в процесах вакуумної перегонки мазуту отримали насадкові контактні пристрої регулярного типу, які порівняно з тарільчастими, мають суттєву перевагу – низький гідравлічний опір на одиницю теоретичної тарілки. Ця перевага регулярних насадок дозволяє конструювати вакуумні ректифікаційні колони, які здатні забезпечувати більш глибокий відбір оливних фракцій та за заданої

глибини суттєво підвищити чіткість фракціонування оливних дистилатів.



К – вакуумна колона; АПО – апарат повітряного охолодження;  
 Т – теплообмінник; ХК – холодильник-конденсатор пари;  
 БК – барометричний конденсатор; Е – 3-х ступеневий ежектор;  
 А – адсорбери; С – сепаратори; ГЄ – гідрозатворна ємкість;  
 1 – парогазова суміш; ЛГЗ – легка газойлева фракція; 3 – гази, що неконенсуються; 4 – вода; 5 – конденсат водяної пари; б – водяна пара; 7 – абсорбент

Рисунок 3.3 – Схеми конденсаційних систем, що створюють вакуум а; б; в

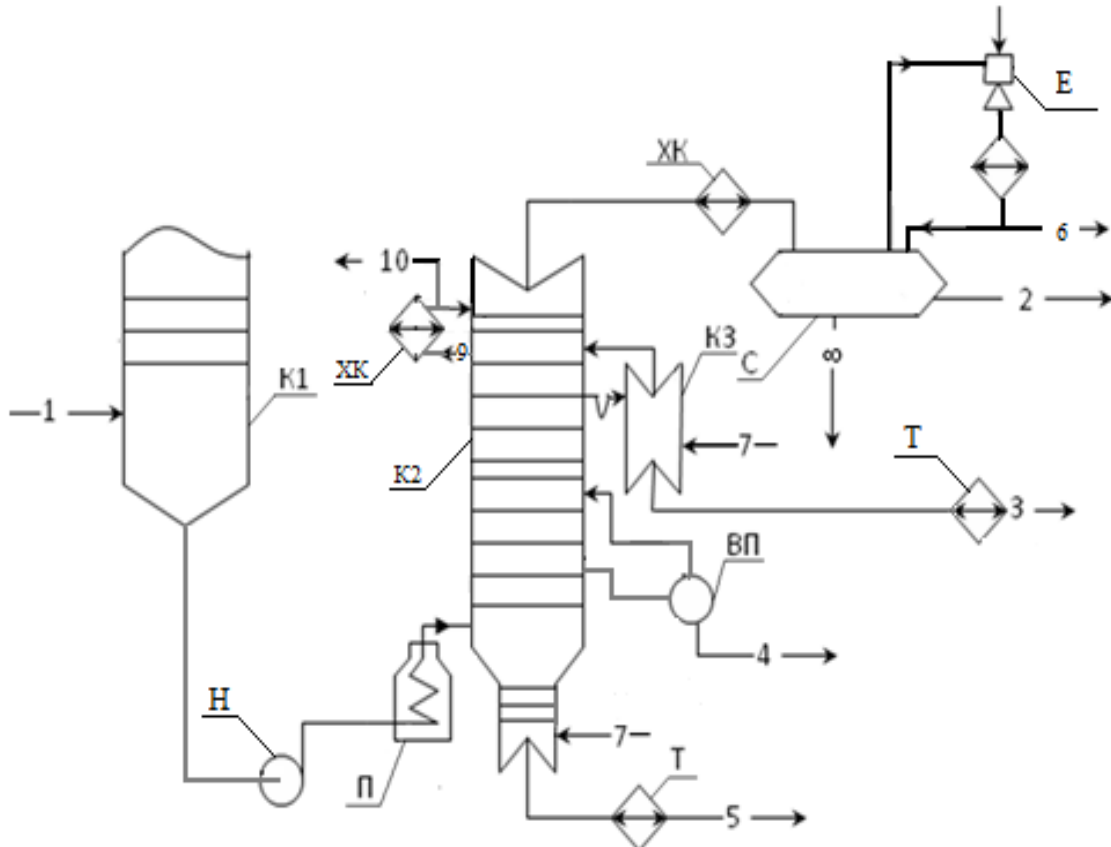
В умовах протитечійного способу руху потоків рідини і пари вакуумні насадкові колони великої потужності конструктивно мало чим відрізняються від традиційних малотоннажних насадкових колон: насадки насипного типу замінено на блоки або модулі з регулярної насадки та пристрої для забезпечення рівномірного розподілу рідинного зрошення по перерізу колони. В складних колонах число таких блоків (модулів) відповідає числу фракцій мазуту, що відбирається.

Для фракціонування мазуту з одержанням оливних дистилатів з більш вузьким температурним інтервалом википання застосовують варіант звичайної вакуумної перегонки в перехресних насадкових колонах (ПНК).

На відміну від протитечійних насадкових колон, де насадка займає весь переріз колони, а пара і рідина рухаються назустріч одна одній, в перехресних насадкових колонах насадка займає тільки частину перерізу колони (у вигляді різних геометричних фігур: кільце, трикутник, чотирикутник, багатокутник і т.п.), насадка проникна для пари в горизонтальному напрямку і для рідини у вертикальному напрямку. В цих колонах рідина і пара проходять різні незалежні перерізи, площу яких можливо регулювати, що забезпечує збільшення на порядок відгону з протитоком швидкості пари без підвищення гідравлічного опору і значно ширший діапазон стійкої роботи зі збереженням в цілому по апарату принципу протитоку фаз.

За рахунок застосування однієї перехресної насадкової колони досягається значна інтенсифікація процесу вакуумної перегонки. Така технологія чіткого фракціонування мазуту в ПНК дозволяє обмежитися однією трубчастою піччю. Крім цього, таке обладнання дозволить знизити температуру підігріву мазуту на вході в колону на 10-15°C, а витрату водяної пари зменшити майже в 2 рази. В результаті виникає можливість одержати дистилати оливи більш вузького фракційного складу: 100-110°C замість 130-140°C та збільшити їх відбір до 25% на нафту. Загалом, підвищити виробництво вакуумного блоку приблизно на 10%.

Вибір технологічної схеми вакуумного блоку, її конструктивного оформлення визначається варіантом переробки нафти, а також рядом інших особливостей (глибина відбору дистилатів, енерговитрати, простота обслуговування установки та ін.). Один з варіантів ректифікаційної вакуумної колони наведені на рис. 3.4.



К1, К2 – атмосферна і вакуумна колони; П – трубчаста піч;  
 К3 – стріпінг-колонна; С-сепаратор; ВП – вакуумприймач; Е – пристрій створення вакууму-ежектор;  
 ХК – холодильник-конденсатор;  
 Т – теплообмінник; 1 – мазут; 2 – легка газойлева фракція (до 250°С);  
 3, 4 – перший та другий бокові дистилати (350-420°С, 420-500°С);  
 5 – залишок (гудрон, вище 500°С); 6 – суміш газів, що не сконденсувались;  
 7 – водяна пара; 8 – конденсат водяної пари; 9 – верхнє циркуляційне зрошення; 10 – легкий вакуумний газойль (280-360°С)

Рисунок 3.4 – Принципова схема вакуумної ректифікації мазуту

На відмінність від попередніх схем, потік газу, що не сконденсувався 6, направляється в топку печі П на спалювання, тим самим уникаючи забруднення атмосфери вуглеводнями та сірководнем (рис. 3.4). Пароежекційний

насос Е відкачує газу і пару з сепаратора, в який потрапляє газо-рідинний потік зверху колони. Після розділення цього конденсату в сепараторі на легку газойлеву фракцію (100-250°C) і конденсат водяної пари, ці продукти окремими насосами виводяться із сепаратора С.

Зверху вакуумної колони для відбору тепла на групі конденсаційних тарілок (4-6 шт.) циркулює ВЦЗ, метою якого є повна конденсація вуглеводневого потоку. Однак повна конденсація досягається тому, що за температури входу ВЦЗ в колону близько 60-80°C температура пари на верху колони зазвичай не нижче 70°C, а за цієї температури і тиску 5 кПа в суміші з водяною парою не конденсується до 1-2% на мазут легких вуглеводневих фракцій (за рахунок їх низького парціального тиску – близько 1-3 кПа), і, як уже відзначено вище, вони виводяться з конденсаційної системи, яка призначена для створення вакууму.

Частина флегми, що циркулює на верху колони ВЦЗ виводиться з колони з температурою 220-260°C як легкий вакуумний газойль 10, що википає до 350-380°C.

Бокові основні дистиляти вакуумної колони 350-420°C і 420-500°C направляють на очищення і одержання з них олив. Між виводами бокових погонів (якщо більш вузькі фракції олив їх може бути 3) зазвичай розташовано 8-10 тарілок. З однієї з них балансова частина потоку виводиться в стріпінг КЗ, в якій подається водяна пара (4-6% на оливний дистилят); знизу КЗ відкачується оливний дистилят (350-420°C) через теплообмінник підігріву нафти. Температура виводу фракції з колони 320-340°C.

Дистилят оливи 420-500°C надходить в вакуум-приймач, з якого через теплообмінну апаратуру виводиться на подальшу переробку.

В низ відгінної колони підводиться перегріта водяна пара в кількості 0,8-1,5 %(мас.) на мазут. Залишок вакуумної перегонки з температурою 360-380°C через теплообмінне обладнання відкачується на склад.

### 3.1 Розрахунок вакуумної колони (рис. 3.5)

#### 3.1.1 Матеріальний баланс

У відповідності з прийнятим варіантом переробки нафти складається загальний і поступеневий матеріальний баланс дистиляції нафти. Вихідною інформацією для цього служить



фракційний склад нафти по кривій істинних температур кипіння (ІТК) (табл. 3.1).

Витрати кінцевих продуктів в матеріальному балансі вакуумної трубчатки (ВТ) приймаються рівними виходу відповідних фракцій по ІТК.

Під час складання загального матеріального балансу АВТ приймають вихід (мас. %) всіх кінцевих продуктів перегонки від вихідної нафти, кількість якої

Рисунок 3.5 – Загальний вигляд вакуумної колони

приймають за 100%. В іншому випадку під матеріальним балансом кожного ступеня приймають вихід (в мас. %) продуктів перегонки на даному ступені (продуктам не обов'язково бути кінцевими, можливо проміжними) від сировини даного ступеню, яка приймається за 100%.

Нижче наведена характеристика продуктів поступеневого матеріального балансу вакуумної перегонки мазуту.

Мазут (100%) надходить на вакуумний блок з атмосферного після відбору світлих нафтопродуктів та газів.

Легка газойлева фракція – вихід її складає 1-2,5% (мас.) на мазут. Це фракція (100-250°C) є результатом часткової термодеструкції мазуту в ході підігрівання його в печі. Її складовими є не тільки насичені алкани, але й ненасичені. Використовують легку газойлеву фракцію як компонент дизельного палива, якщо останнє направляється на гідроочищення від сірки, або направляють в легке котельне паливо.

Легкий вакуумний газойль – фракція 240-380°C, вихід її від мазуту 6-10% (мас.), його якісні характеристики близькі до літнього дизельного палива і частіш за все додається до нього.

Якщо фізико-хімічні показники нафти (і відповідно мазуту) дозволяють одержувати високоіндексні оливи, то з вакуумної колони виводять два погони оливних дистилатів 350-420°C (вихід на мазут 20-28% мас.) і 420-500°C (вихід 24-32% мас.). Обидва погони направляють на очищення (від смол, високомолекулярних ароматичних сполук, парафіну, сірки) для одержання з них базових дистилатних олив середньої і високої в'язкості.

Гудрон – залишкова частина мазуту, що википає вище 500°C. Вихід його складає від 20 до 40% мас. від мазуту і залежить від вмісту в ньому асфальто-смолистих речовин і важких вуглеводневих фракцій.

Гудрон використовують як сировину для одержання базової залишкової оливи, а також як компонент важких котельних палив, залишковий бітум або для одержання окисненого бітуму. Якщо нафта малосірчиста, гудрон може бути сировиною для коксування і одержання з нього нафтового коксу.



На установках ВТ, окрім перерахованих цільових компонентів перегонки, утворюються викиди, до числа яких відносяться наступні.

*Конденсат водяної пари.* Водяна пара використовується в перегонці як відпарний агент в ректифікаційних колонах, як агент ежекції для відсмоктування парагазової суміші з вакуумної колони і як теплоносій в рибойлерах. Після конденсації всі ці потоки утворюють водяний конденсат різної якості.

Технологічний конденсат (з колони і ежекторів) безпосередньо контактує з нафтопродуктами і, як наслідок, – забруднюється заемульгованими в ньому вуглеводнями і сірковмісними сполуками. Кількість його складає 5-6% на мазут. Технологічний конденсат направляється на блок ЕЛЗУ як промивна вода, або на очищення, після якого використовується знову для одержання водяної пари.

Енергетичний конденсат (з рибойлерів) є чистим і направляється на повторну одержання водяної пари.

*Гази з ежекторів, що не сконденсувалися,* являють собою суміш легких вуглеводнів (до C<sub>4</sub>), сірководню, повітря і водяної пари. Вихід суміші цих газів складає в середньому близько 0,1% (мас.) на мазут (максимум – до 0,2%). Направляють гази в топку трубчастої печі для спалювання горючих складових.

Поступеневий матеріальний баланс дистиляції мазуту складається у відповідності до значень ІТК і записується у формі, яка наведена в табл. 3.2, 3.3. Прийняті виходи продуктів перераховуються в масові кількості в кг/год і тис.т/рік залежно від потужності АВТ по нафті, а відповідно, і по мазуту.

На основі складеного матеріального балансу по кожному ступеню виконують технологічний розрахунок, принципи якого наведено нижче.

Таблиця 3.1 – Фракційний склад за істинними температурами кипіння зразка нафти

Межі випікання °С	Середня температура кипіння, °С	Вихід, % мас		Межі випікання, °С	Середня температура кипіння, °С	Вихід, %(мас.)	
		кожної фракції	сумарний			кожної фракції	сумарний
газ C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	-30	0,5	0,5	320-330	325	2,0	47,5
30-40	35	0,3	0,8	330-340	335	2,0	49,5
40-50	45	0,3	1,1	340-350	345	1,3	50,8
50-60	55	0,5	1,6	350-360	355	0,7	51,5
60-70	65	0,8	2,4	360-370	365	1,5	53,0
70-80	75	0,8	3,2	370-380	375	1,5	54,5
80-90	85	0,8	4,0	380-400	390	4,5	59,0
90-100	95	0,8	4,8	400-420	410	4,5	63,0
100-110	105	0,9	5,7	420-440	430	4,5	68,0
110-120	115	1,7	7,4	440-460	450	4,4	72,4
120-130	125	1,6	9,0	460-470	465	1,6	74,0
130-140	135	1,8	10,8	470-480	475	2,5	76,5
140-150	145	1,7	12,5	480-490	485	1,0	77,5
150-160	155	1,7	14,2	490-500	495	1,8	79,3
160-170	165	1,8	16,0	500-510	505	1,7	81,0
170-180	175	2,0	18,0	510-520	515	1,2	82,2
180-190	185	1,6	19,6	520-530	525	0,9	83,1
190-200	195	1,8	21,4	530-540	535	0,9	84,0
200-210	205	1,6	23,0	540-560	550	2,8	86,8
210-220	215	1,5	24,5	560-580	570	2,4	89,2
220-240	230	3,0	27,5	580-600	590	2,3	91,5
240-260	250	4,5	32,0	600-640	620	3,5	95,0
260-280	270	5,0	37,0	Вище 680	720	3,0	100
280-300	290	4,5	41,5				
300-320	310	4,0	45,5				

Таблиця 3.2 – Матеріальний баланс дистиляції нафти на блоці ЕЛЗУ-АТ потужністю 3 млн т/рік (340 робочих днів на рік)

Блок	Найменування потоків		Вихід % мас. на нафту /від сировини блоку	кг/год	тис. т/рік
	Взято	Одержано			
1	2	3	4	5	6
<b>ЕЛЗУ</b>	Сира нафта	–	100/100	367647	3000
		Знесолена нафта	99,8/99,8	366911,8	2994
<b>Відбензинювання</b>	Знесолена нафта	–	99,8/100	366911,8	2994
		Вуглеводневий газ	0,2/0,2	735,3	6.00
		Нестабільний бензин	5,20/5,21	19117,6	156
		Відбензинена нафта	94,4/94,59	347058,8	2832
<b>Атмосферна колона</b>		–	94,4/100	347058,8	2832
		Вуглеводневий газ	0,1/0,1	367,6	3
		Бензинова фракція	12,5/13,25	45955,9	375
	Відбензинена нафта	Гасова фракція (180-240°С)	10,5/11,12	38602,9	315
		Дизельна фракція (240-350°С)	22,7/24,05	83455,9	681
		Мазут	48,6/51,48	178676,5	1458

Таблиця 3.3 – Матеріальний баланс дистиляції мазуту на блоці вакуумної переробки (умови роботи та сировина залишається незмінною)

Блок	Вихід % мас. на нафту/на мазут		кг/год	тис. т/рік
	взято	отримано		
<b>Вакуумна колона</b>	Мазут	48,6/100	178676,5	1458
	Легка газойлева фракція (100-250°С)	0,1/0,2	367,6	3
	Легкий вакуумний газойль (250-350°С)	1,5/3,09	5514,7	45
	1-й оливний дистилят (350-420°С)	12,7/26,1	4669,2	381
	2-й оливний дистилят (420-500°С)	15,8/32,5	58088,2	474
	Гудрон	18,5/38,06	68014,7	555

Баланс складено без урахування блоків стабілізації бензинової фракції та вторинної перегонки бензину.

Під час складання матеріальних балансів для подальших технологічних розрахунків, статті продуктів – легкої газойлевої фракції, конденсату водяної пари, газів з ежекторів, що не сконденсувалися, об'єднують в одну статтю **втрати**, яка є сумарною всіх перелічених.

### 3.1.2 Технологічний розрахунок блоку вакуумної перегонки

Розрахунок колони для перегонки мазуту за умови зниженого тиску має деяку специфіку. Зазвичай розрахунок починається з підбору варіанту схеми переробки (для прикладу приймаємо одноколонну схему, зображену на рис. 3.4 і визначення типу і числа тарілок в колоні.

Тип тарілок у вакуумних колонах рекомендовано клапанні або сітчасті з відбійними елементами.

Останнім часом широко використовують регулярні насадки, які забезпечують значно менший гідравлічний опір і відповідно знижений тиск в евапораційному просторі.

Для верхньої конденсаційної секції, що зайнята під верхнє циркуляційне зрошення (ВЦЗ), рекомендується 3-4 тарілки. В середній секції (між виводами легкого вакуумного газойлю і оливним дистилятом) – 6-8 тарілок, в тому числі 3-4 тарілки відведено під проміжне циркуляційне зрошення (ПЦЗ) (в разі необхідності). В секції від виводу нижнього оливного дистиляту до евапараційного простору знаходиться 4-6 тарілок, у секції відгону – 4 тарілки. В евапараційному просторі над вводом сировини встановлюють сітчастий краплевідбійник.

Загальна кількість тарілок в укріплюючій частині вакуумної колони не має перевищувати 20 штук.

Для визначення тиску по висоті колони приймають абсолютний тиск верху 5-6,5 кПа (40-50 мм рт.ст) і по перепадах тиску на тарілках (для вакуумних колон 0,4-0,45 кПа) знаходять тиск в характерних перерізах – під тарілками виводу ВЦЗ і ПЦЗ, в евапараційному просторі і знизу колони.

З метою уточнення значень температури і складу фаз в евапараційному просторі колони, мазут, який подається на ректифікацію, умовно розбивають на 5-10 фракцій і кожну фракцію розглядають як  $i$ -й компонент суміші, який має певне значення пружності пари, молекулярної маси, густини та ін.

Для суміші, що складається з  $i$ -х компонентів, основне рівняння однократного випаровування і складу парової і рідинної фаз можна записати як:

$$\sum_{i=1}^n x'_i = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{P_i}{\Pi} x'_{oi}}{1 + e^{\left(\frac{P_i}{\Pi} - 1\right)}} = 1, \quad (3.3)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i' = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{P} x_i' = 1, \quad (3.4)$$

де  $n$  – число умовних фракцій суміші мазуту;

$x_{oi}'$  – молярна частка кожного  $i$ -го компонента у вихідній сировині;

$e'$  – молярна частка відгону сировини;

$P_i$  – тиск пари  $i$ -го компонента за заданої температури, Па;

$P$  – тиск системи, Па;

$x_i'$  – молярна частка  $i$ -го компонента в рівноважній рідкій фазі;

$y_i'$  – молярна частка  $i$ -го компонента в рівноважній паровій фазі.

Це рівняння дозволяє за заданими величинами  $e'$ ,  $x_{oi}'$ ,  $P$  і температурі (від якої залежить  $P_i$  і  $e'$ ) визначити молярну концентрацію будь-якого компонента в рідинній і паровій фазах. Частка відгону  $e'$  за заданих значеннях температури і тиску системи  $P$  вважається вибраною вірно, якщо:

$$\text{для рідинного потоку } \sum_{i=1}^n k_i x_i = 1,$$

$$\text{для парового потоку } \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{k_i} = 1, \quad (3.5)$$

де  $k_i$  – константа фазової рівноваги  $i$ -го компонента для параметрів підбору  $P$  і  $T$ .

Розрахунок за формулами (3.5) проводять методом послідовного наближення в наступній послідовності:

1. Складають таблицю однократного випаровування (форма табл. 3.4) і заповнюють таблицю.

Таблиця 3.4 – Розрахунок однократного випаровування мазуту

i	Темпера- турні межі фракції, °C	t <sub>хпл.</sub> , сер.		ρ <sup>420</sup>	Вихід, % мас.	X <sub>01</sub> , мас. частки	N <sub>i</sub> = X <sub>01</sub> /M <sub>i</sub>	M <sub>i</sub>	X <sub>0</sub> = N/ΣN <sub>i</sub>	P <sub>i</sub> , МПа	k = P <sub>i</sub> /Π	P <sub>i</sub> /Π-1	$x' = x'_0 / (1 + e' \times \left(\frac{P_i}{\Pi} - 1\right))$	y' <sub>i</sub> = P <sub>i</sub> /Π × x <sub>i</sub>	
		°C	K												
1	п.к.-350														
2	350-355														
3	355-410														
4	410-440														
5	440-480														
6	480-495														
7	495-500														
8	> 500														
9	Втрати														

2. Задаються температурою введення сировини і розраховують тиск насиченої пари  $i$ -го компоненту за заданої температури  $T$ , користуючись формулою Ашворта:

$$\lg(P_i - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68f(T)}{f(T_0)}, \quad (3.6)$$

де  $P_i$  – тиск насиченої пари, Па;

$T$  – відповідна температура, К;

$T_0$  – середня температура кипіння фракції під атмосферним тиском, К;

$f(T)$  – функція температури  $T$ , виражена рівнянням:

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6} - 1, \quad (3.7)$$

Функцію  $f(T_0)$  визначають аналогічно. Значення функції за різних температур наведені в додатку Б.

3. Задаються значенням тиску в секції живлення.

4. Підбирають значення  $e'_0$ , яке має задовольняти умовам рівнянь (3.5). Молярною часткою відгону  $e'$  слід задаватися в межах 0,4...0,8.

Після підбору значення  $e'_0$  для заданих значеннях температури і тиску в системі перевіряють масову частку відгону  $e$ .

$$e = e' \cdot \frac{M_y}{M_0}, \quad (3.8)$$

де  $M_y$ ,  $M_0$  – середня молекулярна маса відповідно парової фази і мазуту, який подається в колону.

$$M_y = \sum M_i \cdot y_i' = M_1 y_1' + M_2 y_2' + \dots + M_n y_n', \quad (3.9)$$

де  $M_1$ ,  $M_2$ , ...,  $M_n$  – середні молекулярні маси компонентів;

$y_1'$ ,  $y_2'$ , ...,  $y_n'$  – молярні концентрації компонентів в паровій фазі.



$$M_0 = \frac{100}{\sum N_i} = \frac{100}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}, \quad (3.10)$$

де  $N_1, N_2, \dots, N_n$  – молярна частка компонентів мазуту, який подається в колону.

### 3.1.3 Тепловий баланс вакуумної колони

Температурний режим ректифікаційної колони визначається температурами в місцях подачі сировини, виводу верхнього і бокових дистилатів та залишку. Ці температури залежать від складу сировини, якості продуктів, що одержують, тиску в колоні та інших факторів. Загалом, оскільки фракції олив є складними багатокомпонентними сумішами, знаходження вищевказаних температур є складною задачею. Температури виводу верхнього та бокових продуктів спрощено можуть визначатись за допомогою кривих однократного випарювання (ОВ) відповідних фракцій. Температура верху колони, звідки виходить пари дистилату, відповідає температурі 100-%ного відгону по кривій ОВ в умовах роботи з водяною парою. Для бокових продуктів температура відбору відповідає температурі нульового відбору по кривій ОВ.

Більш точні результати отримують аналітичними розрахунками температурного режиму по ізотермах відповідних потоків. Вважають, що парорідинна система знаходиться в стані рівноваги, тобто, для кожного компоненту справедливе рівняння (3.4). Температури потоків розраховуються методом послідовного наближення до тих пір, поки не будуть виконуватись рівняння (3.5).

Для складання теплового балансу визначають температуру верху колони, низу колони і виводу бокових погонів.

Визначають загальний тиск в верхній частині колони:

$$\Pi = P - \Delta P \cdot n_i, \quad (3.11)$$

де  $P$  – тиск в зоні вводу сировини, МПа;

$\Delta P$  – втрата тиску на кожну тарілку;

$n_i$  – число тарілок з верху колони до евапораційної зони.

За отриманим значенням парціального тиску легкого газового газойлю в верхній частині колони визначають температуру верху колони, використовуючи графік Кокса (додаток А), формулу Ашворта і криву ОВ легкої газойлевої фракції, по кінцю якої визначається температура верху колони в умовах тиску верху колони (рис. 3.6).

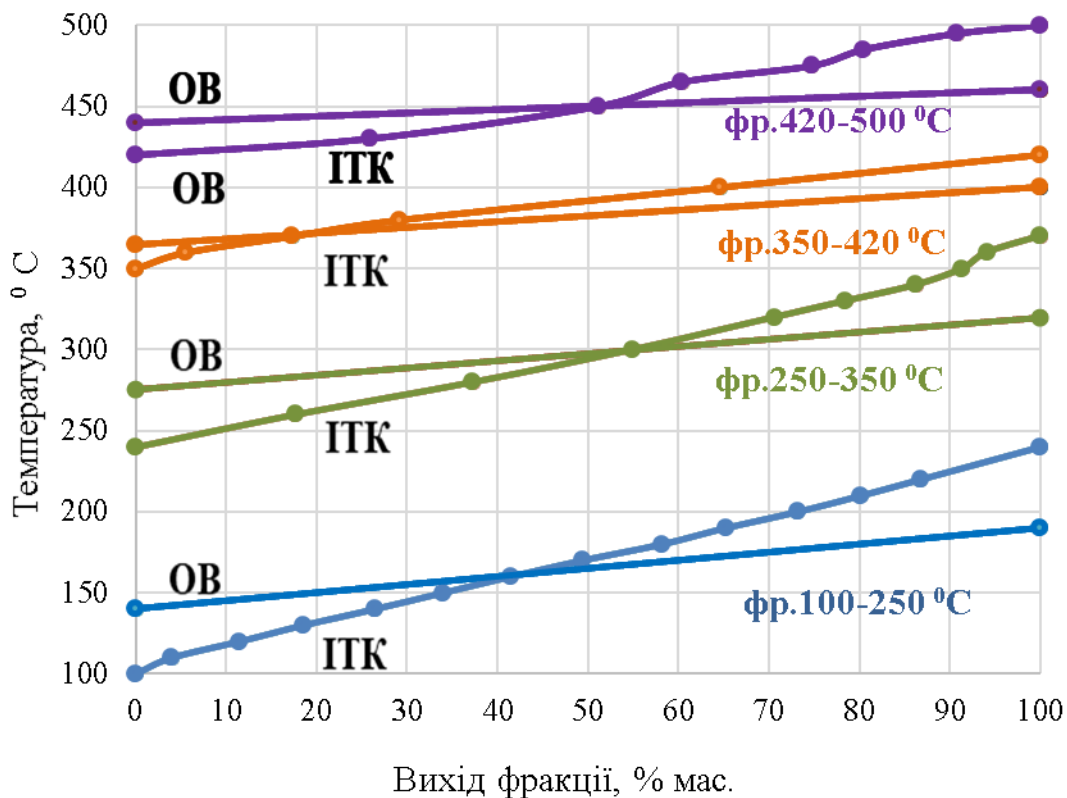


Рисунок 3.6 – криві ІТК та ОВ для фракцій: легкої газойлевої (100-250°C); легкого вакуумного газойлю (250-350°C); 1-го оливного дистиляту (350-420°C); 2-го оливного дистиляту (420-500°C)

Температури виводу бокових фракцій визначаються, користуючись графіком Кокса, формулою Ашворта і кривою ОВ, по початку якої визначаємо температуру виводу фракції за значенням тиску в перерізі виводу бокового погону. Тиск на тарілці бокового погону дорівнює:

$$P_1 = P - \Delta P n_1, \quad (3.12)$$

де  $P$  – тиск в евапораційній зоні, МПа;

$\Delta P$  – перепад тиску на кожній тарілці;

$n_1$  – число тарілок від евапораційної зони до тарілки виводу бокового погону (кожного окремо).

Для складання теплового балансу установки визначають ентальпії компонентів.

Ентальпія компонентів в паровій фазі дорівнює:

$$g_t^n = (4 - \rho_{15}^{15}) \cdot a - 308,9, \quad (3.13)$$

де  $\rho_{15}^{15}$  – відносна густина;

$a$  – ентальпія парів нафтопродуктів.

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5 \cdot b, \quad (3.14)$$

де  $b$  – середня температурна поправка для перерахунку густини нафтопродуктів, (Додаток Г)

Ентальпія компонентів в рідкій фазі:

$$q_t^p = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} \cdot a', \quad (3.15)$$

де  $a'$  – ентальпія рідких нафтопродуктів, Дж/кг [Додаток Д].

Для знаходження кількості тепла, використовують рівняння:

$$Q = G \cdot q_t, \quad (3.16)$$

де  $G$  – кількість сировини або продуктів, кг/год;

$q_t$  – ентальпія сировини або продуктів за певної температури і в залежності від фази (парової або рідинної), в якій знаходиться речовина, кДж/кг.

Використовуючи рівняння (3.14) знаходять  $\rho_{15}^{15}$  для кожного компонента, вказаного в табл. 3.4, підставляють в формули (3.13) або (3.15) в залежності від того, в якій фазі знаходиться компонент. Отримують значення  $q_t$  та за рівнянням (3.16), визначають кількість тепла  $Q$ . Знаходять суму тепла, яке надходить  $\Sigma Q_{\text{прих}}$ . і суму тепла, яке витрачається  $\Sigma Q_{\text{витр}}$ . Нехтуючи втратами в навколишнє середовище, можна записати:

$$\Sigma Q_{\text{прих}} = \Sigma Q_{\text{витр}}. \quad (3.17)$$

*Тепловий потік, що надходить в колону:*

– з мазутом, нагрітим до температури  $t_0$ ,  
у випадку подачі сировини у вигляді рідини:

$$Q_0 = G_0 \cdot g_{t_0}^p,$$

де  $g_{t_0}^p$  – ентальпія сировини у рідкому стані, Дж/кг;

у випадку подачі сировини у парорідинному стані з масовою часткою відгону  $e$ :

$$Q_0 = G_0 \cdot e \cdot g_{t_0}^n + G_0 \cdot (1-e) \cdot g_{t_0}^p,$$

де  $g_{t_0}^n$  – ентальпія сировини в паровому стані, Дж/кг;

– з водяною парою  $G_{в.п.}$

Сумарний тепловий потік, що надходить в колону дорівнює:

$$Q_{прих} = G_0 \cdot e \cdot g_{t_0}^n + G_0 \cdot (1 - e) \cdot g_{t_0}^p + G_{в.п.}$$

Тепловий потік, що виходить з колони:

– з парами верхнього дистиляту:

$$Q_0 = G_0 \cdot g_{t_0}^n,$$

де  $g_{t_0}^n$  – ентальпія парів верхнього дистиляту.

– з рідинним нижнім продуктом – гудроном:

$$Q_z = G_z \cdot g_{t_z}^p,$$

де  $g_{t_z}^p$  – ентальпія рідинного залишку, Дж/кг.

– з верхнім зрошенням. Пари зрошення, що виходять з колони, має однакову температуру з парами верхнього дистиляту, -  $t_0$ , і після їх конденсації рідина, що зрошує, входить в колону з температурою  $t_{зп}$ . Так,

$$Q_{зп} = G_{зп} \cdot (g_{t_0}^n - g_{t_{зп}}^p),$$

– з першим оливним дистилятом:

$$Q_1 = G_1 \cdot g_{t_1}^p,$$

де  $g_{t_1}^p$  – ентальпія 1-го дистиляту оливи за температури  $t_1$  виводу бокового погону.

– з другим оливним дистилятом:

$$Q_2 = G_2 \cdot g_{t_2}^p,$$

де  $g_{t_2}^p$  – ентальпія 2-го дистиляту оливи за температури  $t_2$  виводу бокового погону.

Сумарний тепловий потік, що виходить з колони:

$$Q_{\text{випр}} = G_0 \cdot g_{t_0}^n + G_2 \cdot g_{t_2}^p + G_1 \cdot g_{t_1}^p + G_2 g_{t_2}^p + G_{\text{зр}} \cdot (g_{t_0}^n - g_{t_{\text{зр}}}^p)$$

Тоді рівняння 3.17 запишеться у вигляді:

$$G_0 \cdot e \cdot g_{t_0}^n + G_0 \cdot (1 - e) \cdot g_{t_0}^p + G_{\text{в.п.}} = G_0 \cdot g_{t_0}^n + G_2 \cdot g_{t_2}^p + G_1 \cdot g_{t_1}^p + G_2 g_{t_2}^p + G_{\text{зр}} \cdot (g_{t_0}^n - g_{t_{\text{зр}}}^p)$$

У складну вакуумну колону, яка працює з виводом бокових дистилятів, як правило, кількість теплоти вноситься більше, і її надлишок знімається циркуляційним зрошенням. За різницею  $Q_{\text{прих.}}$  та  $Q_{\text{випр}}$  визначають необхідне число зрошень, кількість циркулюючої рідини та ступінь її охолодження.

Тепловий баланс представляють зазвичай у вигляді таблиці, приклад якої наведено в табл. 3.5

Таблиця 3.5 – Тепловий баланс вакуумної колони

Потоки	Масова частка, %	G, кг/год	t, °C	q <sub>t</sub> , кДж/кг	Q, кДж/год
<u>Прихід:</u>					
всього					
<u>Витрата:</u>					
всього					

### 3.1.4 Визначення розмірів вакуумної колони

Діаметр колони залежить від об'єму парів та їх допустимої швидкості у вільному перерізі колони. Об'ємна витрата парів розраховується за формулою

$$V = 22,4 \frac{273+t_e}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i}, \quad (3.18)$$

де  $V$  – об'ємна витрата парів у найбільш напруженому перерізі колони, м<sup>3</sup>/с:

$t_b$  – температура в розрахованому перерізі даної частини колони, °С;

$P$  – загальний тиск в системі, МПа;

$G_i$  – кількість  $i$ -го компоненту, кг/год;

$M_i$  – молярна маса  $i$ -го компоненту, кг/кмоль.

Допустима швидкість парів в колоні, м/с (розраховується за формулою Саундерса та Брауна):

$$U = \frac{0,305}{3600} K \sqrt{\frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_n}}, \quad (3.19)$$

де  $U$  – допустима швидкість парів в колоні, м/с;

$K$  – коефіцієнт, який залежить від типу тарілки, відстані і умов ректифікації, змінюється в межах 300-1000;

Діаметр колони (м) розраховується за формулою

$$D = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot U} = 1,128 \sqrt{\frac{V}{U}}, \quad (3.20)$$

Об'ємна витрата парів по висоті колони може змінюватись, тому діаметр розраховують в декількох перерізах і визначають за максимальним значенням або залишають конструкцію колони з різними по висоті діаметрами.

Розраховується діаметр середньої частини колони, який часто співпадає з діаметром верхньої частини колони.

Діаметр нижньої частини колони зазвичай менший за діаметр середньої частини колони. З одного боку, це забезпечує менший час перебування гудрону в нижній частині колони і зменшує ймовірність його термічного розкладання. З іншого боку, об'єм парів в нижній частині менший, ніж в верхній частині, тому не має необхідності виконувати нижню частину колони більшого діаметру.

Загальну висоту колони розраховують за формулою

$$H = h_d + h_T (n-2) + h_e + h_z, \quad (3.21)$$

де  $h_d$  – відстань від верхнього днища до верхньої тарілки, визначається з врахуванням радіусу днища і діаметру колони, м. Приймається  $0,5D$  для сферичного днища і  $0,250D$  для еліптичного;

$h_T$  – відстань між тарілками, м (приймають  $400 \div 700$  мм);

$h_e$  – висота евапораційної зони, м, приймається рівною трьом відстаням між тарілками;

$h_z$  – відстань від нижньої тарілки до днища, м, визначається з врахуванням необхідного запасу рідини для 10 хвилинної роботи насоса після зупинки подачі сировини в колону;

$n$  – число тарілок.



### Питання та завдання для самостійного опрацювання

1. Яке основне призначення вакуумної перегонки мазуту?

2. Наведіть умови, які висуваються до процесів вакуумної перегонки мазуту для одержання якісної сировини у виробництві олив.

3. Наведіть та порівняйте схеми вакуумної перегонки мазуту за оливним варіантом переробки нафти.

4. Назвіть основні пристрої створення вакууму. Проаналізуйте різновиди конденсаційних систем.

5. Надайте характеристику основних продуктів поступеневого матеріального балансу вакуумної перегонки мазуту.

6. Визначити секундний об'єм пари в перерізі вакуумної колони через який проходить 27150 кг/год пари фракції 350-420°C ( $M=307,9$ ), 16300 кг/год пари фракції (420-450°C) і 5320 кг/год водяної пари. Температура в даному перерізі 410°C, залишковий тиск 13,3 кПа.

7. Визначити допустимі масову та лінійну швидкості руху парів в даному перерізі вакуумної колони, якщо температура в ньому 220°C, тиск 7331 Па, через переріз проходить: 102 кг/год газів розкладання ( $M=48$ ), 203 кг/год нафтової пари ( $M=250$ ), 88000 кг/год зрошення ( $M=363,4$ ) 2124 кг/год водяної пари. Густина флегми  $d_4^{20}=0,887$ . Відстань між тарілками 0,6 м.

8. Визначити висоту вакуумної ректифікаційної колони, якщо в її концентраційній частині розташовано 16 клапанних тарілок, у відпарній частині – 4 тарілки. В низ колони надходить гудрон 28,75 кг\с густиною  $d_4^{30}=0,740$ . Діаметр колони 8 м. Запас гудрону знизу колони 10-хвилинний. Відстань між тарілками 0,6 м.

## Розділ 4 ДЕАСФАЛЬТИЗАЦІЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ ПРОПАНОМ

В процесах виробництва базових олив велика увага приділяється залишковим компонентам.

Як вихідну сировину процесів деасфальтизації використовують залишки вакуумної перегонки мазуту – гудрони та напівгудрони. В залишкових фракціях концентруються високомолекулярні вуглеводні, поряд з якими міститься велика кількість смолисто-асфальтенових, сірко-, азот та кисеньвмісних компонентів.

Виникає потреба виділяти цінні високомолекулярні вуглеводні – провести **процес деасфальтизації**.



Рисунок 4.1 – Установа деасфальтизації нафтових залишків  
розчинниками

(фото <https://pronpz.ru/ustanovki/deasphalting.html>)

Призначенням деасфальтизації залишкової сировини є вилучення смолисто-асфальтенових речовин, поліциклічних ароматичних вуглеводнів гетероатомних сполук та металів, особливо нікелю і ванадію, з метою підготовки сировини до наступної селективної очистки та депарафінізації. В результаті процесу значно зменшується коксівність, в'язкість, густина, показник заломлення, покращується колір.

Смолисто-асфальтенові речовини погано розчиняються практично всіма відомими розчинниками. У зв'язку з цим для їх видалення використовуються неполярні розчинники (зріджений пропан, бутан, легка бензинова фракція), які здатні коагулювати смолисто-асфальтенові речовини, особливо асфальтени. Одночасно відбувається вибіркова екстракція вуглеводнів. Частіше за всіх застосовується пропан, який відносять до розчинників-коагулянтів смолисто-асфальтенових речовин та одночасно до вибіркового розчинників. Відбувається розділення речовини на дві фази: пропано-оливному та асфальтову. В пропановий розчин переходять більше низькомолекулярних компонентів, переважно парафіно-нафтенів і ароматичні вуглеводні з довгими боковими ланцюгами. Асфальтени, смоли, поліциклічна ароматика, металовміщуючі компоненти гетероатомні сполуки концентруються в побічному продукті – бітумі деасфальтизації.

Основними технологічними параметрами процесу є температура, тиск, кратність пропан:сировина.

**Температура процесу** підбирається в межах 50-85°C. Зниження температури призводить до збільшення виходу деасфальтизату, але з погіршенням якості, в умовах підвищення температури знижується вихід.

**Тиск в системі** повинен забезпечувати рідкофазний стан пропану, тобто декілька перевищувати (близько на 0.4 МПа) тиск насиченої пари технічного пропану. В основному підтримують тиск 4 МПа.

**Кратність пропану до сировини** залежить від складу сировини і від температури процесу. Вплив двох процесів, що проходять одночасно – осадження(коагуляція) смолисто-асфальтенових речовин і екстракція бажаних компонентів сировини – обумовлює створення таких умов, щоб зберегти двофазну систему. Звідси кратність розчинник: сировина повинна бути не менше 3:1(об.). У випадку зменшення кратності пропан діє в основному, як осаджувач смол.

Процес деасфальтизації відбувається за підвищених температур, коли розчинність вуглеводнів в пропані знижується, а кратність розчинника залежно від складу сировини встановлюється як 4:1, 8:1, 10:1 та визначається в кожному випадку експериментально. Перебільшення кратності є небажаним бо майже не поліпшує якості деасфальтизату та робить процес економічно не вигідним у зв'язку із витратами на регенерацію розчинника.

Ефективність деасфальтизації залежить від глибини відбору оливних фракцій в процесах вакуумної перегонки мазуту, точніше від вмісту в гудроні фракцій, що википають до 500°C. Низькокиплячі фракції погіршують розчинення вуглеводнів в пропані.

Промислові установки деасфальтизації гудронів існують одно- та двоступеневі. Залучення двоступеневої схеми дозволяє одержати два види деасфальтизату різної в'язкості, їх сумарний вихід більше, ніж вихід деасфальтизату одного виду сировини з одноступеневої установки.

На ряді підприємств нафтопереробки, в тому числі на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук), застосовується комбінований процес очищення парними розчинниками (**дуосол-процес**). На першій стадії проводиться деасфальтизація пропаном, на другій стадії здійснюється селективне очищення деасфальтизату багатоступеневою екстракцією сумішшю розчинників. Очищення базується на застосуванні двох взаємно малорозчинних селективних розчинників: пропану, що розчиняє бажані компоненти

сировини, та суміші фенолу з крезолом («селекто»), що розчиняє небажані компоненти сировини.

До розгляду представлено роботу як окремих установок деасфальтизації, так і блоку «дуосол-процесу».

В промислових умовах процес деасфальтизації проводять в протитечійних циліндричних колонах висотою 18-22 м та діаметром 2,2; 2,4; 2,8; 3,4; і 3,6 м залежно від потужності установки (460-640 тис. т/рік).

Колони оснащено тарілками та насадками. Для рівномірного розподілу сировини і пропану по горизонтальному перерізу розташовано розподілюючі пристрої трубчастого виду з великою кількістю отворів. Перед подачею в конону обидві рідини підігріваються. В нижню частину колони подається пропан, вище – сировина. Знизу колони підтримується температура 55-65°C, верх – на рівні 75-85°C, що забезпечує перепад температур, названий **температурним градієнтом деасфальтизації**. Для підтримки температури верхньої зони колони застосовують підігрівач (ззовні або внутрішньо).

У верхній та нижній частинах колони передбачені зони відстою, термін перебування розчину зверху колони 4-8 хвилин, знизу – 20-50 хвилин.

Зверху виходить розчин деасфальтизату з вмістом 65-85% пропану, з низу колони відбирається бітумний розчин, що містить 15-35 % пропану.

Основними недоліками традиційної технології процесу деасфальтизації є:

1. Висока витрата енергоресурсів: водяної пари у випарниках, електроенергії для охолодження та компримування пропану;

2. Неповна регенерація розчинника (пропану), а також необхідність багатоступеневого випаровування пропану для досягнення високої селективності процесу. Це ускладнює апаратне оформлення процесу та потребує великих енерговитрат.



Головними секціями установки є:

- деасфальтизація I-ого ступеня (колона К-1 із допоміжним обладнанням );
- деасфальтизація II-ого ступеня (колона К-2 із допоміжним обладнанням).
- регенерація пропану під високим тиском із розчину деасфальтизату I (апарати В-2, В-3, К-3);
- регенерація пропану із розчину деасфальтизату II (апарати В-1, В-2, К-4);
- регенерація пропану під низьким тиском з обводнених розчинів (апарати К-6 з допоміжним обладнанням);
- регенерація пропану під низьким тиском з бітумного розчину (апарати ПТ, С, К-5).

Бітумний розчин з першої колони деасфальтизації надходить через підігрівач в другу колону, в яку подається додатково рідкий пропан.

Деасфальтизати I-го ступеню є сировиною для виробництва залишкових олів в'язкістю 18-23 мм<sup>2</sup>/с за 100°С, а деасфальтизати II-го ступеню – для олів в'язкістю 30-45 мм<sup>2</sup>/с за 100°С.

Бітум деасфальтизації – побічний продукт двоступеневого процесу, який має високу температуру розм'якшення (66-75°С за методом КіК), використовується як сировина для виробництва бітумів.

Як приклад в табл. 4.1 і 4.2 наведені умови і результати двоступеневої деасфальтизації пропаном гудрону самотлорської нафти (вміст смолисто-асфальтенових речовин складає – 26,5 % мас.)

Таблиця 4.1 – Умови процесу деасфальтизації

Показники	I ступінь	II ступінь
Кратність пропан : сировина (за об'ємом)	8:1	10:1
Температура в колоні деасфальтизації, °С		
верх	75	70
низ	58	50
Вихід деасфальтизату на гудрон, % мас	43,6	6,0

Таблиця 4.2 – Характеристика сировини і деасфальтизатів

Показники	Гудрон	Деасфальтизат I	Деасфальтизат II
Густина за температури 20°С, кг/м <sup>3</sup>	983-985	926	975
В'язкість за температури 100°С мм <sup>2</sup> /с	-	21-22	60-80
Коксівність, мас. %	11,4-11,6	1,0-1,1	3,2-3,4
Вміст сірки, мас %	2,18	1,7	2,0
Температура розм'якшення за Кі К, °С	≤24	57-62	52

Деасфальтизат II ступеню може бути сировиною для виробництва компоненту високов'язкої залишкової оливи.

#### 4.2 Технологічний розрахунок двоступеневої деасфальтизації в колонах

Вихідні дані:

Сировина гудрон:

- коксівність – 18 % мас.;
- густина за температури 20°С – 995 кг/м<sup>3</sup>;
- температура розм'якшення за методом «КіК» – 36°С;



Деасфальтизат:

– коксівність – не більше 1,2%мас.

Потужність установки –500 тис т/рік

Кількість робочих днів – 335

Потужність на годину – 62,2 т.

Приймається кратність пропан:сировина 4:1 по масі

4.2.1 Розрахунок виходу деасфальтизату

Для розрахунку використовуємо емпіричну формулу Б.І. Бондаренка для сировини з коксівністю до 20%мас.

$$y=94 - 4x+0,1(x-10)^2$$

де  $y$  – вихід деасфальтизату, %мас.

$x$  – коксівність сировини, %мас.

$$y = 94 - 4 \cdot 18 + 0,1 \cdot (18 - 10)^2 = 28,4 \text{ \%мас.}$$

4.2.2 Розрахунок колони I ступеня деасфальтизації

Загальна кількість пропану

$$G_n = 62.2 \cdot 4,51 = 248,8m / год$$

Кількість деасфальтизату

$$G_{da} = 62.2 \cdot 0,284 = 17,66m / год$$

Кількість бітуму

$$G_{op} = 62.2 \cdot (1 - 0,284) = 44,54m / год$$

Приймається вміст пропану в бітумному розчині 34% мас.

Витрата пропану з нижнім бітумним розчином складає:

$$\frac{44,54 \cdot 0,34}{1 - 0,34} = 22,95m / год$$

кількість пропану, який виводиться з верхнім розчином:

$$248,8 - 22,95 = 225,85 \text{ m / год}$$

Загальна кількість розчину деасфальтизату:

$$17,66 + 225,85 = 243,51 \text{ m / год}$$

Загальна кількість бітумного розчину:

$$44,54 + 22,95 = 67,49 \text{ m / год}$$

Загальна кількість розчинів деасфальтизату та бітуму:

$$243,51 + 67,49 = 311 \text{ m / год}$$

Таблиця 4.3 – Матеріальний баланс першого ступеня деасфальтизації

Статті балансу	Витрата	
	т/год	% мас.
<u>Прихід:</u>		
гудрон	62,2	20,0
пропан	248,8	80,0
Всього:	311,0	100,0
<u>Вихід:</u>		
а) розчин деасфальтизату:		
деасфальтизат	17,66	7,25
пропан	225,85	92,75
Всього:	243,51	100,0
б) бітумний розчин:		
бітум	44,54	66,0
пропан	22,95	34
Всього:	67,49	100,0
Сума	311	100

### 4.2.3 Розрахунок розмірів колони деасфальтизації I ступеню

Діаметр колони деасфальтизації визначаємо залежно від сумарного об'єму сировини та пропану, які направляються в колону.

Питоме навантаження її перерізу приймаємо на рівні 26-32 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> год за умови, що значення густини сировини та пропану приймаються за температури 20°С.

Об'єм гудрону знаходимо за формулою:

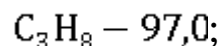
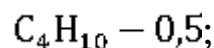
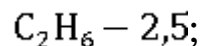
$$V_{\Gamma} = \frac{G_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}}, \quad (4.1)$$

де  $G_{\Gamma}$  – кількість гудрону, т/год;

$\rho$  – густина гудрону, т/м<sup>3</sup>

$$V_{\Gamma} = \frac{62,2 \cdot 103}{995} = 62,5 \text{ м}^3/\text{год}$$

Пропан, який подається на екстракцію має такий склад, % об.:



Колона працює під тиском 4 МПа.

Визначаємо середню молекулярну масу пропану за формулою:

$$M_{\text{сер}} = \sum M_i \cdot y \quad (4.2)$$

де  $M_i$  – молекулярна маса компонентів

$y$  – об'ємна частка  $i$ -го компоненту

$$M_{\text{сер}} = 30 \cdot 0,025 + 44 \cdot 0,97 + 58 \cdot 0,005 + 34 \cdot 0,00002 = 43,7$$

Кількість пропану складає:

$$N = \frac{248,8 \cdot 10^3}{43,7} = 5,69 \cdot 10^3 \text{ кг/год}$$

Об'єм пропану визначаємо за формулою:

$$V_{np} = \frac{N}{M} \cdot \frac{22,4 \cdot P}{\Pi} \cdot \frac{t + 273}{273}, \quad (4.3)$$

де  $N$  – маса парів, кг/год

$M$  – молекулярна маса

$\Pi$  – тиск в системі МПа

$P$  – атмосферний тиск МПа

$t$  – температура процесу, °С

$$V_{np} = \frac{5,69 \cdot 10^3}{43,7} \cdot \frac{22,4 \cdot 0,1}{4,0} \cdot \frac{50 + 273}{273} = 86,27 \text{ м}^3/\text{год}$$

Загальний об'єм сировинної суміші складає:

$$V_{c.c.} = V_r + V_{np} = 62,5 + 86,27 = 148,77 \text{ м}^3/\text{год}$$

Площа перерізу колони визначається за формулою:

$$F_k = \frac{V_{c.c.}}{U}, \quad (4.4)$$

де  $F_k$  – площа перерізу колони, м;

$U$  – питома навантаження, приймаємо за практичними даними  $32 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{год}$

$$F_k = \frac{148,77}{32} = 4,65 \text{ м}^2$$

Діаметр колони складає:

$$D_k = \sqrt{\frac{4F_k}{\pi}} \quad (4.5)$$

$$D_k = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,65}{3,14}} = 2,43 \text{ м}$$

Приймається діаметр колони 2,8 м.

Розрахунок висоти нижньої і верхньої відстійних зон колони деасфальтизації визначаємо за формулою:

$$h = \frac{V_p \cdot \tau}{F_k} \quad (4.6)$$

де  $h$  – висота відповідної відстійної зони, м;

$\tau$  – тривалість відстоювання, год;

$V_p$  – об'єм розчину, який проходить через відповідну зону,  $\text{м}^3/\text{год}$

Тривалість перебування розчину деасфальтизату в верхній відстійній зоні складає від 4 до 8 хвилин, в даному випадку приймаємо 5 хвилин. Об'єм розчину деасфальтизату складає 78,3 % від загального об'єму та дорівнює  $116,3 \text{ м}^3/\text{год}$

$$h_v = \frac{116,3 \cdot 5}{4,65 \cdot 60} = 2,08 \text{ м}$$

Об'ємна кількість суміші складає  $148,77 - 116,3 = 32,5 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Тоді, висота нижньої відстійної зони з урахуванням, що тривалість перебування в зоні приймається 15 хвилин (інтервал 10-40 хв), складає:

$$h_n = \frac{32,5 \cdot 25}{4,65 \cdot 60} = 1,75 \text{ м}$$

Загальна висота колони розраховується за умови припустимої швидкості суміші  $< 0,14^M/w$  (w)

$$H_{\text{заг}} = \frac{V_{\text{с.с}}}{w \cdot 60} \quad (4.7)$$

$$H_{\text{заг}} = \frac{148,77}{0,14 \cdot 60} = 17,7 \text{ м}$$

Приймаємо висоту колони 18 м.

#### 4.2.4 Розрахунок деасфальтизації II ступеню

Сировина – бітумний розчин I-го ступеню.

Коксівність 20,5 % мас.

Вихід деасфальтизату II-го ступеня:

$$y = 94 - 4 \cdot 20,5 + 0,1(20,5 - 10)^2 = 23,03 \%$$

Вихід деасфальтизату II-го ступеня:

$$G_{g,a,r} = 44,54 \cdot 0,23 = 10,24 \text{ Т/год}$$

Вихід бітуму II ступеню:

$$G_b = 44,54(1 - 0,23) = 34,3 \text{ т/год}$$

Загальна витрата пропану за умови кратності 8:1 по масі з урахуванням пропану, що надійшов з I-го ступеня  $G_{\text{пр}}$

$$G_{\text{пр}} = 44,54 \cdot 8 = 356,32 \text{ Т/год}$$

Приймаємо що вміст пропану в бітумному розчині, складає 34% мас.

Витрати пропану з нижнім розчином:

$$34,3 \cdot 0,34 / (1 - 0,34) = 17,67 \text{ т/год}$$

Витрати пропану з верхнім розчином:

$$356,32 - 17,67 = 338,65 \text{ т/год}$$

Загальна кількість розчину деасфальтизату складає:

$$17,67 + 34,3 = 51,97 \text{ т/год}$$

Загальна кількість розчинів деасфальтизату та бітуму складає:

$$348,89 + 51,97 = 400,86 \text{ т/год}$$

Таблиця 4.4 – Матеріальний баланс другого ступеня деасфальтизації

Статті балансу	Витрата	
	т/год	%мас.
<u>Прихід:</u>		
бітум I-го ступеню	44,54	11,1
пропан	356,32	88,9
Всього:	400,86	100,0
<u>Вихід:</u>		
а) розчин деасфальтизату:		
деасфальтизат	10,24	2,9
пропан	338,65	97,1
Всього:	348,89	100,0
б) бітумний розчин		
бітум	34,3	65,8
пропан	17,67	34,2
Всього:	51,97	100,0
Сума:	400,86	100,0

#### 4.2.5 Розрахунок розмірів деасфальтизатору II ступені

Об'єм бітуму, що надходить в колону II ступені:

$$V_{\bar{o}} = \frac{44,54 \cdot 10^3}{1050} = 42,4 \cdot \text{м}^3 / \text{год}$$

де 1050 – густина бітуму, кг/м<sup>3</sup>

Кількість пропану складає:

$$N = \frac{356,32 \cdot 4,51}{43,7} = 8,15 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{год}$$

Об'єм пропану:

$$V_{np} = \frac{8,15 \cdot 10^3 \cdot 22,4 \cdot 0,1}{43,7 \cdot 3,5} \cdot \frac{50 + 273}{273} = 141,22 \cdot \text{м}^3 / \text{год}$$

Загальний об'єм сировинної суміші складає:

$$V_{cc} = V_{\bar{o}} + V_{np} = 42,4 + 141,22 = 183,62 \text{ м}^3 / \text{год}$$

Площа перерізу колони:

$$F_k = \frac{183,62}{32} = 5,7 \text{ м}^2$$

Діаметр колони:

$$D_k = \sqrt{\frac{4 \cdot 5,7}{3,14}} = 2,69 \text{ м}$$

Діаметр колони приймається 2,8 м.



Розрахунок висоти нижньої і верхньої відстійних зон.

Об'єм розчину деасфальтизату II складає 87,3% від загального об'єму та дорівнює  $159,7 \text{ м}^3/\text{год}$

$$h_{\text{в}} = \frac{159,7 \cdot 5}{5,7 \cdot 60} = 2,33 \text{ м}$$

Кількість суміші складає:

$$183,62 - 159,7 = 23,92 \text{ м}^3/\text{год}$$

Висота нижньої відстійної зони:

$$h_{\text{н}} = \frac{23,92 \cdot 15}{5,7 \cdot 60} = 1,05 \text{ м}$$

Загальна висота колони:

$$H_{\text{заг}} = \frac{183,62}{0,14 \cdot 60} = 21,9 \text{ м}$$

Висота колони приймається 22 м.

### **4.3 Очищення гудрону парними розчинниками**

Очищення розчину деасфальтизату парними розчинниками розглянуто як варіант протитечійної ступінчастої екстракції, яка здійснюється в семи відстійниках – змішувачах горизонтального типу (екстракторах) E-1 ÷ E-7, зображених на рис. 4.3.

У кожному екстракторі здійснюється змішування і розділення екстрактного і рафінованого розчинів. Відбувається обмін компонентами, що видаляються: з

екстрактного розчину в рафінатний переходять цінні вуглеводні оливи, з рафінатного в екстрактний – небажані компоненти.

Як розчинники використовують рідкий пропан, який добре екстрагує цінні вуглеводні з сировини і сприяє осадженню небажаних компонентів (смола, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів). Інший розчинник – суміш фенолу і крезолу (ФКС), яка добре розчиняє ці небажані компоненти.

Деасфальтизат поступає в екстрактор через центральний вхід і прямує в колектор, що розподілює (рис. 4.3). Від колектора відходять п'ять камер (труб) змішувачів, що розташовані горизонтально. Кожна камера змішувача, обладнана кожухом – труб, які заглушені з боку виходу продукту із змішувача. На виході зі змішувача потік розвертається в протилежний напрямок і рухається по кільцевому зазору між стінками змішувача і кожуха. За рахунок різниці густини відбувається розділення продукту на рафінатний і екстрактний розчини з перерозподілом вуглеводнів.

Після виходу з кожуху рафінатний розчин підіймається вгору, а екстрактний опускається вниз і, ще раз змінивши напрям руху на протилежний, продукти рухаються уздовж корпусу екстрактора. Відбувається додатковий перерозподіл вуглеводнів між розчинами.

#### 4.3.1 Схема блоку очищення гудрону парними розчинниками

Сировина блоку очищення (рис. 4.4) розчин деасфальтизату з К-1 – перед змішувачем З-1 змішується з розчином екстракту, насосом Н-4, що подається, з екстрактора Е-4, охолоджується оборотною водою в

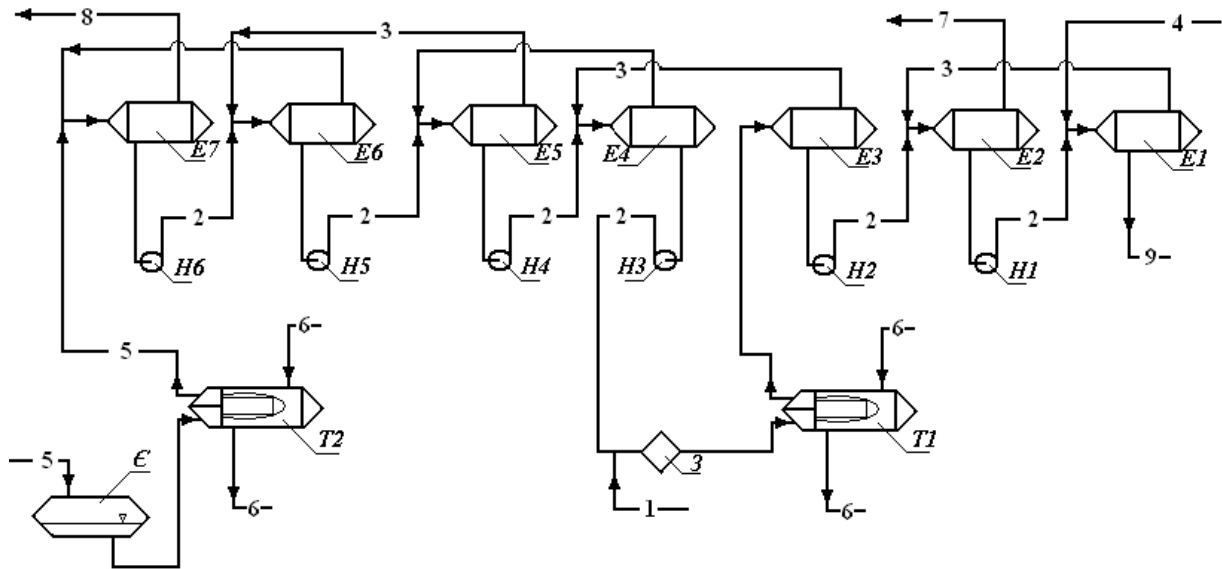
холодильниках Т-1, до температури  $45 \div 60^{\circ}\text{C}$  та потрапляє в екстрактор Е-3.

В екстрактор Е-1 надходить суміш розчину екстракту з Е-2, що відкачується насосом Н-6, і рідкого пропану з ємкості Є-2.

Пропан з температурою в межах від  $35^{\circ}\text{C}$  до  $55^{\circ}\text{C}$  змішується з розчином екстракту з Е-2 і подається в екстрактор Е-1. В екстрактор Е-7 подається селективний розчинник – фенол-крезольна суміш (ФКС) – і розчин рафінату з екстрактора Е-6. ФКС з ємкості Є-3 насосом Н-7 прокачується через занурений холодильник Т-2, де охолоджується оборотною водою до температури  $40 \div 60^{\circ}\text{C}$ , після чого змішується з розчином рафінату з екстрактора Е-6 і поступає в екстрактор Е-7.

В екстракторах Е-2, Е-4÷Е-6 відбувається змішування рафінатного розчину попереднього ступеня і екстрактного розчину подальшого ступеня і розділення на два нові розчини з перерозподілом вуглеводнів.

Рафінатний розчин рухається з Е-1 в Е-2 і, починаючи з Е-3, послідовно до Е-7 за рахунок перепаду тиску. Рафінатний розчин з екстрактора Е-2 складається майже з чистого пропану і використовується як розчинник в процесі деасфальтизації, який повертається з деасфальтизатором в змішувач З-1. Рафінатний розчин з екстрактора Е-7 виводиться на блок регенерації розчинників. Екстрактний розчин перекачується по ланцюжку в зворотному порядку, починаючи з Е-7 до Е-1 відповідними насосами. Екстрактний розчин з Е-4 насосом Н-4 подається в З-1, де змішується з деасфальтизатором з К-1.



1 – розчин деасфальтизату; 2 – суміш деасфальтизату і екстракту;  
 3 – суміш рафінованого і екстрактного розчинів; 4 – рідкий пропан;  
 5 – фенол-крезольна суміш; 6 – вода; 7 – суміш рафінованого розчину і пропану;  
 8 – рафінований розчин на блок регенерації; 9 – екстрактний розчин на блок регенерації; E1-7 – екстрактори;  
 T1-2 – теплообмінники; H1-6 – насоси; З – змішувач; Є – ємність фенол-крезольної суміші

Рисунок 4.4 – Схема селективного очищення деасфальтизату парними розчинниками

#### 4.4 Технологічні розрахунки блоку селективного очищення парними розчинниками (екстракції)

##### 4.4.1 Матеріальні баланси по ступенях екстракційної установки

Вихідні дані для розрахунку базуються на показниках експлуатації установки Г-36/37 в умовах підприємства ПАТ «Укртатнафта»: витрата деасфальтизату, який надходить до установки 53000 кг/год, кількість рафінованого розчину, що отримують 24900 кг/год; екстрактного розчину 27041 кг/год (46,98 і 51,62 мас.%, відповідно. 2% під час розрахунків відносять до втрат).

### **Екстрактор Е-1**

Масова витрата екстракту, що виходить з установки з Е-1:

$$G_{E1} = 7,51 \text{ кг/с} = 27040 \text{ кг/год};$$

$$\text{густиною } \rho_{E1} = 830 \text{ кг/м}^3;$$

Об'ємна витрата екстракту Е-1:

$$V_{E1} = G_{E1} / \rho_{E1}, \quad (4.8)$$

$$V_{E1} = 0,009 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Масова витрата пропану, що надходить в екстрактор Е-1:

$$G_{\text{пр}} = 0,058 \text{ кг/с}$$

$$\text{з густиною } \rho_{\text{пр}} = 0,463 \text{ кг/м}^3;$$

Об'ємна витрата пропану:

$$V_{\text{пр}} = G_{\text{пр}} / \rho_{\text{пр}} = 0,0058 / 0,463 = 0,0125 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата екстракту, що надходить в екстрактор Е-1 з екстрактора Е-2,:

$$G_{E2} = 7,65 \text{ кг/с}$$

$$\text{густиною } \rho_{E2} = 825 \text{ кг/м}^3$$

Об'ємна витрата екстракту Е-2:

$$V_{E2} = G_{E2} / \rho_{E2} = 7,65 / 855 = 0,00927 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-1:

$$V_{\text{суміші}} = V_{\text{пр}} + V_{E2} \quad (4.9)$$

$$V_{\text{суміші}} = 0,0125 + 0,00927 = 0,0218 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату, яка надходить з Е-1 в Е-2 з густиною  $\rho_{R1} = 790 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R1} = G_{\text{пр}} + G_{E2} - G_{E1} \quad (4.10)$$

$$G_{R1} = 0,058 + 7,65 - 7,51 = 0,198 \text{ кг/с.}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R1} = G_{R1} / \rho_{R1} = 0,00025 \text{ м}^3/\text{с}$$

### **Екстрактор Е-2**

Масова витрата екстракту, який надходить із екстрактора Е-3 в Е-2,  $G_{E3} = 7,51 \text{ кг/с}$  з густиною  $\rho_{E3} = 920 \text{ кг/м}^3$

Об'ємна витрата:

$$V_{E3} = G_{E3} / \rho_{E3} = 29,83 / 920 = 0,0364 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-2:

$$V_{\text{сум3}} = V_{R1} + V_{E3} = 0,00025 + 0,0364 = 0,03663 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату, який направляєтся з екстрактора Е-2 на регенерацію пропану з густиною  $\rho_{R2} = 795 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R2} = G_{E3} + G_{R1} = 29,83 + 0,198 = 30,028 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R2} = G_{R2} / \rho_{R2} = 30,128 / 795 = 0,0395 \text{ м}^3/\text{с}$$

### **Екстрактор Е-3**

Масова витрата суміші деасфальтизату і екстракту з Е-4 з густиною  $\rho_{\text{сум}} = 983 \text{ кг/м}^3$ , яка надходить в Е-3:

$$G_{\text{сум.}} = G_{\text{д.а.}} + G_{E4} = 14,7 + 23,93 = 38,63 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{\text{сум.}} = G_{\text{сум.}} / \rho_{\text{сум.}} = 38,63 / 983 = 0,0393 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату, що переходить з Е-3 в Е-4 густиною  $\rho_{R3} = 800 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R3} = G_{\text{сум.}} - G_{E3} = 38,63 - 29,83 = 8,8 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R3} = G_{R3} / \rho_{R3} = 8,8 / 800 = 0,011 \text{ м}^3/\text{с}$$

#### **Екстрактор Е-4**

Масова витрата екстракту, що надходить з Е-5 в Е-4 з густиною  $\rho_{E5} = 915 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{E5} = 23,33 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R5} = G_{R5} / \rho_{R5} = 23,33 / 915 = 0,0286 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-4:

$$V_{\text{сум4}} = V_{R3} + V_{E5} = 0,011 + 0,0286 = 0,0396 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату, який переходить із Е-4 в Е-5, густиною  $\rho_{R4} = 890 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R4} = G_{E5} + G_{R3} - G_{E4} = 23,33 + 8,8 - 23,93 = 8,2 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R4} = G_{R4} / \rho_{R4} = 8,2 / 890 = 0,00921 \text{ м}^3/\text{с}$$

#### **Екстрактор Е-5**

Масова витрата екстракту із Е-6 в Е-5 густиною  $\rho_{E6} = 930 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{E6} = 22,73 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{E6} = G_{E6} / \rho_{E6} = 22,73 / 930 = 0,0364 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-5:

$$V_{\text{сум}5} = V_{R4} + V_{E6} = 0,00921 + 0,028 = 0,0372 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату з Е-5 в Е-6 густиною  $\rho_{R5} = 874 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R5} = G_{E6} + G_{R4} - G_{E5} = 22,73 + 8,2 - 23,33 = 7,6 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R5} = G_{R5} / \rho_{R5} = 7,6 / 874 = 0,0087 \text{ м}^3/\text{с}$$

### **Екстрактор Е-6**

Масова витрата екстракту із Е-7 в Е-6 з густиною  $\rho_{E7} = 940 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{E7} = 22,15 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{E7} = G_{E7} / \rho_{E7} = 22,15 / 940 = 0,027 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-6:

$$V_{\text{сум}6} = V_{R5} + V_{E7} = 0,0087 + 0,027 = 0,0357 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масова витрата рафінату, що переходить з Е-6 в Е-7 з густиною  $\rho_{R6} = 866 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{R6} = G_{E7} + G_{R5} - G_{E6} = 22,15 + 7,6 - 22,3 = 7,02 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{R6} = G_{R6} / \rho_{R6} = 7,02 / 866 = 0,00811 \text{ м}^3/\text{с}$$



### **Екстрактор Е-7**

Масова витрата фенол-крезольної суміші, що надходить в Е-7, густиною  $\rho_{\text{ф.к.с.}} = 1050 \text{ кг/м}^3$ , із співвідношенням деасфальтизат : ФКС = 1 : 1,5

$$G_{\text{ф.к.с.}} = 1,5 G_{\text{д.а.}} = 1,5 \cdot 14,7 = 22,05 \text{ кг/с}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{\text{ф.к.с.}} = G_{\text{ф.к.с.}} / \rho_{\text{ф.к.с.}} = 22,05 / 1050 = 0,021 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'ємна витрата екстракційної суміші в Е-7:

$$V_{\text{сум7}} = V_{\text{ф.к.с.}} + V_{\text{R6}} = 0,021 + 0,00811 = 0,0291 \text{ м}^3/\text{с}$$

Масовий вихід кінцевого рафінату  $G_{\text{R7}}$  густиною  $\rho_{\text{R7}} = 870 \text{ кг/м}^3$ :

$$G_{\text{R7}} = G_{\text{ф.к.с.}} + G_{\text{R6}} - G_{\text{E7}} = 22,05 + 7,02 - 22,15 = 6,92 \text{ кг/с} = 24900 \text{ кг/год}$$

Об'ємна витрата:

$$V_{\text{R7}} = G_{\text{R7}} / \rho_{\text{R7}} = 6,92 / 870 = 0,0079 \text{ м}^3/\text{с}$$

### **Змішувач З**

Об'ємна витрата деасфальтизату та екстракту Е-4:

$$V_{\text{З-1}} = V_{\text{д.а.}} + V_{\text{E4}} = 0,0153 + 0,024 = 0,0393 \text{ м}^3/\text{с}$$

4.4.2 Конструктивні розрахунки апаратів екстракційної установки

Під час визначення конструктивних розмірів екстракторів (діаметра і висоти) враховують технологічні вимоги, які обумовлені експлуатацією відповідних

установок та рекомендацій літературних джерел. Серед них слід враховувати наступні дані:

Сумарну швидкість екстракційної суміші в апараті, яка повинна бути в межах

$$W_{\text{сум}}(15 \div 40) \text{ см/хв} = (2,5 \div 6,5) \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$$

час перебування екстракційної суміші в апараті, який складає:

$$\tau_{\text{екстр}} = (30 \div 60)\text{хв} = 1800 \div 3600\text{с}$$

в'язкість суміші та її густина, особливо в місцях вводу вихідних компонентів.

Діаметр екстрактора розраховується за формулою, яка витікає із рівняння об'ємної витрати рідини:

$$d_E = \sqrt{\frac{0,785 \cdot V_{\text{сум}}}{W_{\text{сум}}}} \text{ м} \quad (4.11)$$

де  $V_{\text{сум}}$  – об'ємна витрата суміші у відповідному екстракторі,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$W_{\text{сум}}$  – лінійна швидкість рідини в інтервалі рекомендованих значень;

### **Діаметр екстрактора Е-1**

$$V_{\text{сум}1} = 0,0218 \text{ м}^3/\text{с}$$

з урахуванням невеликої густини пропану приймаємо швидкість:

$$W_{\text{сум}1} = 0,0025 \text{ м/с};$$

$$d_1 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0218}{0,0025}} = 2,62 \text{ м}$$

### **Діаметр екстрактора Е-2**

Приймаємо швидкість суміші:

$$W_{\text{сум}2} = 0,0045 \text{ м/с};$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0395}{0,0045}} = 2,62 \text{ м}$$

### **Діаметр екстрактора Е-3**

З урахуванням вводу в Е-3 суміші, яка містить вихідний деасфальтизат, що характеризується підвищеною в'язкістю, рекомендується швидкість:

$$W_{\text{сум}3} = 0,0035 \text{ м/с}$$

$$d_3 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0393}{0,0035}} = 2,98 \text{ м}$$

### **Діаметр екстрактора Е-4**

Рекомендована швидкість суміші:

$$W_{\text{сум}4} = 0,0045 \text{ м/с}$$

$$d_4 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0396}{0,0045}} = 2,63 \text{ м}$$

### **Діаметр екстрактора Е-5**

Приймаємо швидкість суміші:

$$W_{\text{сум}5} = 0,0045 \text{ м/с}$$

$$d_5 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0372}{0,0045}} = 2,55 \text{ м}$$

### Діаметр екстрактора Е-6

Приймаємо швидкість суміші:

$$W_{\text{сум6}} = 0,0045 \text{ м/с}$$

$$d_6 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0357}{0,0045}} = 2,55 \text{ м}$$

### Діаметр екстрактора Е-7

Приймаємо швидкість суміші:

$$W_{\text{сум7}} = 0,0045 \text{ м/с}$$

$$d_7 = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0291}{0,0045}} = 2,3 \text{ м}$$

Приймаємо стандартні значення діаметрів екстракторів і уточнюємо розрахункові середні швидкості руху екстракційної рідини у відповідних апаратах. Дані заносимо в таблицю 4.5.

Таблиця 4.5 – Діаметри екстракторів та середні швидкості руху екстракційної суміші

Параметри	Номер екстрактора						
	Е-1	Е-2	Е-3	Е-4	Е-5	Е-6	Е-7
Розрахунковий діаметр $d_p$ , м	2,62	2,62	2,98	2,63	2,55	2,55	2,3
Стандартне значення діаметра $d_{\text{ст.}}$ , м	2,6	2,6	3,0	2,6	2,6	2,6	2,6
Значення середньої швидкості після уточнення $W_{\text{сер.ум.}}$ м/с	0,00248	0,00447	0,00352	0,00475	0,00459	0,00459	0,00509
см/хв	14,9	26,8	21,1	26,7	27,5	27,5	30,5

Уточнення швидкості рідини проводиться за формулою:

$$W_{сер.ум.} = W_{сум.} \left( \frac{d_{ст.}}{d_{р.}} \right) м / с, \quad (4.12)$$

де  $d_{ст.}$ ,  $d_{р.}$  – розмір діаметра екстрактора стандартний і розрахунковий, відповідно;

$W_{сум.}$  – швидкість, яка приймається у розрахунках діаметрів

#### 4.4.3 Визначення розмірів екстракційних апаратів

Висота залежить від середньої швидкості екстракційної суміші і необхідного часу перебування рідини в екстракторі і визначається за формулою:

$$L_E = W_{сер.ум.} \cdot \tau_{пер} \quad (4.13)$$

##### **Довжина екстрактора Е-1**

Для вводу пропану, рекомендований час перебування  $\tau_{пер} = 60 \div 75$  хв, приймаємо  $\tau_{пер1} = 4300$  с (71,67 хв)

$$L_{E1} = 0,00248 \cdot 4300 = 10,66 \text{ м.}$$

##### **Довжина екстрактора Е-2**

Час перебування в умовах видалення рафінованої частини, яка містить значну частку пропану в Е-2, скорочується практично вдвоє  $\tau_{пер} = 35 \div 40$  хв, приймаємо  $\tau_{пер2} = 2400$  с.  $L_{E2} = 0,00447 \cdot 2400 = 10,7$  м.

##### **Довжина екстрактора Е-3**

В екстрактор вводиться суміш вихідного деасфальтизату і екстракту з Е-4. Для більш повного

розділення час перебування складає близько  $\tau_{\text{пер}} = 90$  хв, приймаємо  $\tau_{\text{пер}3} = 5400$  с.

$$L_{E3} = 0,00352 \cdot 5400 = 19,1 \text{ м}$$

#### **Довжина екстрактора E-4**

В екстракторах E-4÷E-6 час перебування коливається в межах

$$\tau_{\text{пер}} = 45 \div 55 \text{ хв, приймаємо } \tau_{\text{пер}4} = 3000 \text{ с}$$

$$L_{E4} = 0,00445 \cdot 3000 = 13,4 \text{ м}$$

#### **Довжина екстрактора E-5**

$$\tau_{\text{пер}5} = 3000 \text{ с}$$

$$L_{E5} = 0,00459 \cdot 3000 = 13,8 \text{ м}$$

#### **Довжина екстрактора E-6**

$$\tau_{\text{пер}6} = 3000 \text{ с}$$

$$L_{E6} = 0,00459 \cdot 3000 = 13,8 \text{ м}$$

#### **Довжина екстрактора E-7**

Необхідний час перебування рідини в E-7 складає  $\tau_{\text{пер}} = 35$  хв, приймаємо  $\tau_{\text{пер}7} = 2100$  с

$$L_{E7} = 0,00509 \cdot 2100 = 10,67 \text{ м}$$

Приймаємо наступні значення довжини екстракторів, із деякою уніфікацією розмірів:

$$L_{E1} = L_{E2} = L_{E7} = 10,6 \text{ м};$$

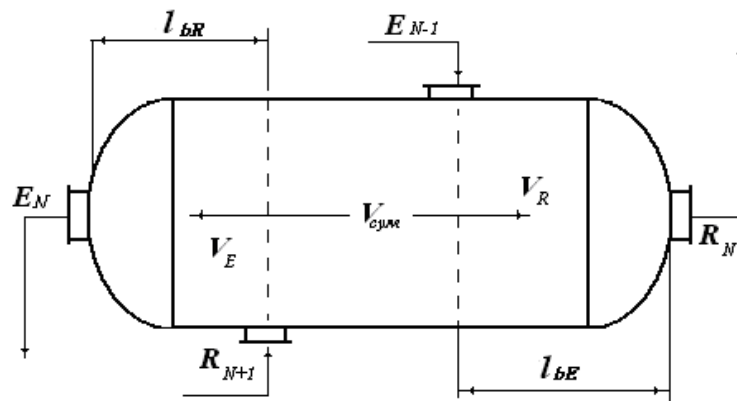
$$L_{E3} = 19,6 \text{ м};$$

$$L_{E4} = L_{E5} = L_{E6} = 14 \text{ м}$$

#### 4.4.4 Розрахунок відстійних зон для рафінованого та екстрактного розчинів

Згідно рекомендацій літературних джерел час перебування для рафінованої рідини повинен складати 60÷95 хв (3600÷5700 с, для екстрактної рідини – 30 ÷ 45 хв (1800 ÷ 2400с).

Діаметри екстракторів визначено, відомі витрати (виходи) рафінованого і екстрактного розчинів в кожному апараті.



$V_{сум}$  – об'ємна витрата суміші у відповідному екстракторі, м<sup>3</sup>/с;  $E_N$ ,  $E_{N-1}$  – кількість екстрактного розчину з N-го та N-1-го екстрактору, відповідно;  $R_N$ ,  $R_{N+1}$  – кількість рафінованого розчину з N-го та N+1-го екстрактору, відповідно;  $V_E$  – об'ємна витрата екстрактного розчину, м<sup>3</sup>/с;  $V_R$  – об'ємна витрата рафінованого розчину, м<sup>3</sup>/с;  $l_{bR}$  – ширина відстійної зони рафінованого розчину;  $l_{bE}$  – ширина відстійної зони екстрактного розчину

Рисунок 4.3 – Схема розміщення відстійних зон в екстракторі

Довжина відстійної зони може бути розрахована за формулою:

$$l_s = W_p \cdot \tau_{пер} = \left( \frac{V_p}{S_E} \right) \cdot \tau_{пер}, \text{ м} \quad (4.14)$$

де  $W_p$  – середня швидкість руху відповідної рідини по колоні м/с;

$t_{пер}$  – необхідний час перебування;

$V_P$  – об'ємна витрата рафінованої або екстрактної рідини, відповідної колони.

### **Екстрактор Е-1**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE1} = \frac{0,009}{6,15} \cdot 1800 = 2,6 м$$

Довжина відстійної зони рафінованої рідини, за умови  $t_{пер} = 3600$  с

$$l_{eR1} = \frac{0,00025}{6,15} \cdot 3600 = 0,15 м$$

### **Екстрактор Е-2**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE2} = \frac{0,00927}{6,15} \cdot 1800 = 2,7 м$$

Довжина відстійної зони рафінованої рідини з урахуванням вмісту пропану, за умови  $t_{пер} = 420$  с

$$l_{eR2} = \frac{0,00395}{6,15} \cdot 420 = 2,7 м$$

### **Екстрактор Е-3**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE3} = \frac{0,0364}{7,065} \cdot 1800 = 9 м$$



Довжина відстійної зони рафінавної рідини, за умови  $t_{пер} = 3600$  с

$$l_{eR3} = \frac{0,011}{7,065} \cdot 3600 = 5,6 м$$

#### **Екстрактор Е-4**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE4} = \frac{0,024}{6,15} \cdot 1800 = 7 м$$

Довжина відстійної зони рафінавної рідини, за умови  $t_{пер} = 3600$  с

$$l_{eR4} = \frac{0,00921}{6,15} \cdot 3600 = 5,4 м$$

#### **Екстрактор Е-5**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE5} = \frac{0,0286}{6,15} \cdot 1800 = 8,3 м$$

Довжина відстійної зони рафінавної рідини, за умови  $t_{пер} = 3600$  с

$$l_{eR5} = \frac{0,0087}{6,15} \cdot 3600 = 5 м$$

#### **Екстрактор Е-6**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $t_{пер} = 1800$  с

$$l_{eE6} = \frac{0,028}{6,15} \cdot 1800 = 8,2 м$$

Довжина відстійної зони рафінатної рідини, за умови  $\tau_{пер} = 3600$  с

$$l_{eR6} = \frac{0,00812}{6,15} \cdot 3600 = 4,7 м$$

### **Екстрактор Е-7**

Довжина відстійної зони екстракційної рідини, за умови  $\tau_{пер} = 1800$ с

$$l_{eE7} = \frac{0,027}{6,15} \cdot 1800 = 7,9 м$$

Довжина відстійної зони рафінатної рідини, за умови  $\tau_{пер} = 3600$ с

$$l_{eR7} = \frac{0,0079}{6,15} \cdot 1800 = 2,3 м$$

#### 4.4.5 Визначення конструктивних розмірів екстракційної колони

Під час застосування екстракційних колон вертикального типу, в яких у верхній та нижній частинах розташовані вільні зони для відстоювання рафінатного і екстрактного розчинів, в основі розрахунку покладено визначення її діаметру і висоти.

Для насадкових, тарілчастих та комбінованих колон, які застосовують в промисловості, порядок розрахунку наступний:

– діаметр колони ( $D$ , м) визначається за формулою:

$$D = 2 \cdot \sqrt{\frac{G_c + G_{np}}{\pi \cdot W}}, \quad (4.15)$$

де  $G_c$  – об'ємна витрата сировини, що потрапляє в колону,  $м^3 / год$  ;

$G_{np}$  – об’ємна витрата розчинника (пропану),  $\text{м}^3/\text{год}$ ;

$W$  – умовна швидкість потоку суміші в колоні,  $\text{м}^3/\text{м}^2\text{год}$ ,  
приймається за практичними даними в межах 35-40  $\text{м}^3/\text{м}^2\text{год}$ .

– висота екстракційної колони визначається за формулою:

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4, \quad (4.16)$$

де  $h_1$  – відстань між верхнім днищем і верхньою тарілкою (висота відстойної зони розчину деасфальтизату).

Визначається за формулою:

$$h_1 = \tau_1 \cdot V_1, \quad (4.17)$$

де  $\tau_1$  – час відстоювання розчину деасфальтизату, приймається на рівні 570-670с.

$V_1$  – лінійна швидкість розчину у відстійній зоні, приймається на рівні 0,006-0,007м/с.

$h_2$  – висота відстійної зони екстрактного розчину. Визначається аналогічно  $h_1$  за формулою:

$$h_2 = \frac{V_{EP} \tau_2}{F}, \quad (4.18)$$

де  $V_{EP}$  – витрата екстрактного розчину,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;

$\tau_2$  – час перебування екстрактного розчину в колоні, приймається в межах 0,5-1 год;

$F$  – площа перерізу колони,  $\text{м}^2$ ;

$h_2$  приймається в межах 3,3-3,5 м.

– висота, яка зайнята контактними пристроями,  $h_3$  м.

Визначається за формулою:

$$h_3 = \tau_2 \cdot V_2, \quad (4.19)$$

де  $\tau_2$  – час контакту сировини і пропану в екстракційній зоні, приймається в межах 110-130 с;

$V_2$  – лінійна швидкість розчину у зоні екстракції, приймається рівною 0,046-0,056 м/с.

– відстань між тарілками,  $h_4$  м;

$h_4$  – приймається в межах 3,0-3,2 м.

#### 4.4.6 Приклад розрахунку конструктивних розмірів екстракційної колони

*Вихідні дані:*

В екстракційну колону надходить  $G_c = 60000$  кг/год гудрону густиною  $\rho_4^{20} = 0,965$ . Масове співвідношення пропан: сировина складає 4:1. Середня температура в екстракційній зоні  $55^\circ\text{C}$ . Умовна швидкість потоку сировинної суміші  $36 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$ . Визначити діаметр колони.

*Рішення:*

Масова витрата пропану дорівнює:

$$G_{np} = 60000 \cdot 4 = 240000 \text{ кг/год}$$

Густина сировини за температури  $55^\circ\text{C}$  визначається за формулою Д.І. Менделєєва:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20) = \rho_4^{55} = 965 - 0,554(55 - 20) = 945,6$$

Густина пропану за температури  $55^\circ\text{C}$ , враховуючи температурну поправку  $\alpha = 0,001$ :

$$\rho_4^{55}_{np} = 444$$

Об'ємна витрата сировини і пропану визначається за формулою:

$$\dot{G}_c = G_c / \rho_{4c}^{55} = \dot{G}_{np} = \frac{G_{np}}{\rho_{4np}^{55}}, \text{ звідки}$$

$$\dot{G}_c = 60000 / 945,6 = 63,45 \text{ кг/год}$$

$$\dot{G}_{np} = 240000 / 444 = 540,5 \text{ кг/год}$$

Діаметр колони:

$$D = 2 \cdot \sqrt{\frac{63,45 + 540,5}{3,14 \cdot 36}} = 4,6 \text{ м}$$

Висота відстійної зони розчину деасфальтизату:

$$h_1 = 600 \cdot 0,006 = 6 \text{ м};$$

Висота відстійної зони екстрактного розчину приймається, як

$$h_2 = 3,4 \text{ м}$$

Висота, яка зайнята контактними пристроями:

$$h_3 = 120 \cdot 0,05 = 6 \text{ м}$$

Відстань між тарілками приймається  $h_4 = 3 \text{ м}$ .

Загальна висота екстракційної колони складає:

$$H = 3,6 + 3,4 + 6 + 3 = 16 \text{ м}$$

Конструктивні розміри екстракційної колони становлять:

діаметр 4,6 м

висота 16 м.

#### 4.4.7 Визначення конструктивних розмірів змішувача З-1

Запропоновано змішувач горизонтального типу з внутрішнім турбулізатором рідини у вигляді нерухомого спірального шнека з кроком  $2d_{зм}$ . Використання шнека забезпечує додаткове, більш повне однорідне змішування деасфальтизату з екстрактом, який надходить з екстрактора Е-4. Для зменшення енерговитрат оптимальна середня швидкість в'язкої рідини приймається до розрахунку в межах 0,1-0,5 м/с. Приймаємо  $W_{сум.} = 0,15$  м/с тоді, діаметр змішувача визначиться наступним чином:

$$d_{зм} = \sqrt{\frac{0,785 \cdot V_{ссу}}{W_{ссу}}} \text{ м}, \quad (4.20)$$

$$d_{зм} = \sqrt{\frac{0,785 \cdot 0,0393}{0,15}} = 0,454 \text{ м}$$

Приймаємо стандартне значення:

$$d_{зм.ст.} = 0,5 \text{ м},$$

тоді крок спіралі складає:

$$h_{сп.} = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ м}.$$

Загальна довжина змішувача (м) з урахуванням необхідного часу перебування  $\tau_{пер} = 15 \div 25$  с і фактичної швидкості рідини  $W_{ф} = 0,2$  м/с, складе:

$$L_{зм} = \left( \frac{V_{сум.}}{S_{зм}} \right) \cdot \tau_{пер.} \quad (4.21)$$

$$L_{зм} = \left( \frac{0,0393}{0,196} \right) \cdot 15 = 3,008 \text{ м}$$

Приймаємо довжину змішувача

$$L_{зм} = 3764 \text{ мм}.$$

### **Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. Сформулюйте призначення деасфальтизації нафтових залишків.
2. Охарактеризуйте головні домішки до гудронів, яким чином вони впливають на якість продукту.
3. В чому полягає особливість використання пропану, як розчинника в процесі деасфальтизації.
4. Наведіть головні фактори процесу деасфальтизації (температура, тиск, співвідношення розчинника до сировини).
5. Наведіть перелік головної апаратури процесу деасфальтизації.
6. Охарактеризуйте особливості технологічної схеми двоступеневого процесу деасфальтизації.
7. Надайте характеристику сировини та деасфальтизатів.
8. Наведіть вихідні дані для розрахунку та який порядок розрахунку виходу деасфальтизату.
9. Який склад статей матеріального балансу колон деасфальтизації першого та другого ступенів.
10. Наведіть алгоритм конструктивного розрахунку колон деасфальтизації.
11. Розрахувати вихід деасфальтизату з сировини, коксівність якого складає 16,5 % мас.
12. На установці деасфальтизації переробляють 18 кг/с гудрону, коксівність якого прийнято 11% мас. Розрахувати масу деасфальтизату, що отримують на установці за одну годину.
13. Установа деасфальтизації виробляє 45000 кг/год деасфальтизату. Знайти річну потужність по сировині, якщо відомо, що коксівність сировини 9 % мас. та час безперервної роботи обладнання складає 340 днів на рік.

14. Скласти матеріальний баланс процесу деасфальтизації гудрону кількістю 40 тис./год з коксівністю 11,2 % мас. Коксівність деасфальтизату, що виробляють, – 1,3 % мас. Співвідношення гудрон:пропан прийняти як 6:1.

15. Визначити діаметр екстракційної колони деасфальтизації сировини густиною  $d = 945 \text{ кг/м}^3$  потужністю 400 т/добу. Співвідношення маси пропану до гудрону складає 5:1. Температура верху екстракційної колони 50°C, низу 44°C. Тиск в колоні 3,2 МПа. Прийняти вихід деасфальтизату 60 % мас. на сировину. Склад розчину: 15% мас. деасфальтизату та 85 % мас. пропану. Витрату пропану прийняти 912 кг/м<sup>3</sup>.

16. Визначити висоту колони деасфальтизації гудрону, в яку подається 50000 кг/год. Співвідношення пропану до сировини прийняти 8:1. Витрата гудрону = 985 кг/м<sup>3</sup>, витрата пропану = 495 кг/м<sup>3</sup>. Швидкість руху сировинної суміші прийняти 35–40 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год), вихід деасфальтизату 60 % мас. Склад розчину деасфальтизату містить: 20% мас. деасфальтизату та 80% мас. пропану. Висота відстійної зони розчину деасфальтизату в межах 3,0-3,5 м, висота відстійної зони екстрактного розчину 3,0-3,2 м. Час відстоювання розчинів – деасфальтизату 570-670 с, екстрактного – 110-130 с. Лінійна швидкість руху розчину деасфальтизату 0,006-0,007, розчину екстракту – 0,046-0,056 м/с .

17. Визначити потужність установки деасфальтизації гудрону за умов: діаметр колони – 3 м, температура верха колони 70°C, низу колони – 60°C. Густина сировини 965 кг/м<sup>3</sup>. Співвідношення пропан:гудрон прийняти як 4:1.



## Розділ 5 СЕЛЕКТИВНЕ ОЧИЩЕННЯ ОЛИВ

### 5.1 Загальні положення

Сучасні базові оливи повинні відрізнятися повною прозорістю, високою температурою спалаху і, відповідно, низькою випаровуваністю, високим індексом в'язкості, гарною прийомистістю до присадок та стабільністю під час зберігання. Крім того, до базових оливи можуть пред'являтися додаткові вимоги, зумовлені специфікою їх застосування.

Екологічні вимоги, поряд із загальним характером, містять і конкретні норми, наприклад, гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин, межі вибухо- та пожежонебезпеки.

Екологічні властивості мастильних матеріалів (токсичність, канцерогенність, випаровуваність, біорозкладання та ін.) визначаються їх хімічним складом. За ступенем впливу на організм людини речовини поділяють на високонебезпечні, помірно небезпечні та малонебезпечні.

Низьку токсичність мають базові оливи, значно більшу – товарні оливи з присадками, і найбільшою – відпрацьовані оливи.

Токсичність базових оливи дещо підвищується зі збільшенням їх молекулярної маси, кислотності, вмісту аренів, смол та сірчистих сполук.

Сильними канцерогенами є арени, починаючи з тетрациклічних сполук, далі йдуть олефіни, сірчисті, азотисті та кисневмісні сполуки. Присадки, що вводяться в базові оливи, можуть підвищувати їх токсичність.

#### 5.1.1 Технологія очищення виробництва оливи

Технологія очищення базових нафтових оливи заснована на вибіркового видаленні з оливних фракцій небажаних компонентів за максимально можливому збереженні

вуглеводнів, що забезпечують необхідні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості товарних олив. Базові оливи, що відповідають досить високим технічним та екологічним вимогам, одержують із застосуванням класичної схеми, яка включає екстракційні процеси – деасфальтизацію, очищення селективними розчинниками та депарафінізацію.

Зазвичай спочатку проводять селективне очищення дистилятів і деасфальтизатів, а потім їх депарафінізацію. Таким чином, на знеоливлення надходять гачі та петролатуми з меншим вмістом смол, барвників та інших небажаних домішок, що полегшує виробництво товарних парафінів та церезинів. Часто на установці депарафінізації проводять і знеоливлення гачів або петролатумів. За таким варіантом (робота за «сумісною схемою», з дво- або триступневим фільтруванням) здешевлюється виробництво парафінів та церезинів.

Очищення оливної сировини вибірковыми розчинниками відіграє важливу роль у комплексній схемі сучасного нафтопереробного заводу.

Застосування селективних розчинників дозволило розширити ресурси оливної сировини та включити в переробку важкі смолисті нафти, оливні дистиляти, які важко піддаються очищенню сірчаною кислотою. У зв'язку з необхідністю проведення економічно виправданого процесу селективного очищення та з метою виробництва високоякісних олив, до виборчих розчинників висуваються жорсткі та різнобічні вимоги. Тому з величезної кількості селективних розчинників, вивчених та запропонованих для очищення оливних фракцій, практичне застосування знайшла невелика їх кількість.

Використання селективних розчинників у виробництві олив базується на різниці розчинності в них вуглеводнів оливної сировини, що дає можливість виділяти небажані компоненти.

Розчинники застосовуються в процесах деасфальтизації, селективного очищення, депарафінзації, адсорбції та ін. В кожному випадку підбирається спеціальний склад, умови проведення процесу для досягнення виконання поставленої задачі.

Селективне очищення займає одне з важливих місць у виробництві олив, його задачею є зниження в'язкості, густини, показника заломлення, покращення кольору; підвищення стабільності проти окиснення, зниження коксівності.

Регулювання хімічного складу відбувається за рахунок видалення небажаних компонентів за допомогою розчинників. Використання селективних розчинників базується на різниці розчинності вуглеводнів оливної сировини. Процес розділення нафтових фракцій шляхом обробки їх рідкими розчинниками називається **екстракцією**. Під час екстракції оливної сировини одержують дві рідкі фази. Одна складається з оливи і певної кількості розчинника, інша – з розчинника, що містить небажані компоненти оливи. Значна різниця в густині фаз, що одержують, забезпечує можливість їх легкого відділення одна від одної та лежить в основі цього процесу.

Фаза, яка складається з оливи і розчинника називається **рафікатним** розчином. Після відгону розчинника утворюється цільовий продукт (очищена олива) – **рафінат**. Фаза, що містить розчинник з небажаними компонентами – **екстрактний** розчин, після відгонки розчинника – **екстракт**.

Для розчинення однієї речовини в іншій необхідним є орієнтаційна взаємодія між молекулами речовини, що розчинюється, і розчинником, яка обумовлена силами Ван-дер-Ваальса. До складу оливних фракцій входять полярні і неполярні сполуки. Між молекулами сировини і розчинника виникає взаємодія наступних типів:

– *орієнтаційний* взаємозв'язок виникає між полярними молекулами, внаслідок взаємодії постійних диполів (степені

здвиження електронів в електронній парі. Сила орієнтаційного взаємозв'язку залежить від температури: чим вона вище, тим інтенсивніший тепловий рух молекул і тим важче їм взаємно зорієнтуватись. Цій взаємодії більш за всіх піддаються гетероатомні сполуки;

– *індукційний* взаємозв'язок має місце у розчиненні двох речовин (оливи і розчинника), одна з яких полярна (розчинник), а друга неполярна (олива). Під дією електростатичного поля полярних молекул відбувається зміна електронної структури неполярних молекул. Центр тяжіння зсувається, виникає індукційний наведений дипольний момент. В результаті чого відбувається притягування молекул, яке залежить від їх хімічної природи і полярності.

– *дисперсійна* взаємодія виникає, якщо молекула оливної сировини і розчинника неполярні. Дисперсійні сили тяжіння викликаються взаємними короткими диполями, які виникають періодично і це відбувається безперервно. Дисперсійний взаємозв'язок не залежить від температури;

– *водневий* зв'язок між молекулами обумовлений здатністю атома водню, який зв'язаний в молекулі з атомом електронегативного елемента (O, N, F, Cl), утворювати ще один зв'язок з подібним атомом іншої молекули.

Утворення водневого зв'язку є найбільш вірогідним за знижених температур, оскільки з її підвищенням водневий зв'язок послаблюється або руйнується внаслідок посилення теплового руху молекул.

## **5.2 Класифікація розчинників**

За здатністю розчиняти вуглеводні розчинники поділяють на дві групи. До першої відносяться неполярні розчинники, які не мають дипольного моменту, міжмолекулярна взаємодія яких відбувається за рахунок

дисперсійних сил. Неполлярними розчинниками є рідкі або зріджені алкани, бензол, толуол, чотирихлористий вуглець та ін. До другої групи відносяться неполярні розчинники з високим дипольним моментом. Взаємодія їх з вуглеводнями несе змішаний характер та складається з дисперсійного та орієнтаційного ефектів. Полярними розчинниками є фенол, фурфурол, крезолі, N- метилпірролідон (N-МП), ацетон, метилетилкетон та ін. Фізико-хімічні властивості розчинників представлено в таблиці 5.1.

Для оцінки розчинників вводяться поняття **здатність до розчинення і вибірковість**.

Під **здатністю до розчинення** розчинника розуміють його здатність найбільш повно розчиняти компоненти сировини, які підлягають вилученню. Вибірковість розчинника характеризує його здатність чітко відділяти одні компоненти від інших. Ці характеристики взаємопов'язані.

Для підвищення цих показників часто використовують змішані розчинники або добавки (наприклад, воду), які знижують здатність до розчинення і підвищують вибірковість. Промислові розчинники повинні задовольняти наступним вимогам:

- оптимальна здатність до розчинення і висока вибірковість в достатньо широкому діапазоні температур (ці показники обумовлюють вихід і якість цільових продуктів);
- регенеруватись з мінімальними втратами;
- більш низька теплота випаровування і температура кипіння порівняно з сировиною, що є важливим під час регенерації розчинника;
- погана розчинність в небажаному компоненті;
- достатньо висока різниця в густині порівняно з вихідною сировиною.

Таблиця 5.1 – Фізико-хімічні властивості розчинників

Розчинник	Формула	Молекулярна маса	Густина, г/см <sup>3</sup> (температура виміру)	Температура, °С (під атмосферним тиском)		Критичні		В'язкість кінематична, мм/с <sup>2</sup>
				кипіння	плавлення	Температура, °С	Тиск, МПа	
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	0,582(-42)	-42,07	-187,6	96,85	4,21	0,35(-40)
н-Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	0,579(20)	-0,5	-138,3	152	3,87	0,345(0)
н-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	0,626(20)	36,1	-129,7	196,9	3,35	0,382 (20)
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	0,879(20)	80,1	5,53	289,4	4,93	0,740 (20)
Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92	0,867(20)	110,6	-94,99	320,4	4,23	0,680 (20)
Ацетон	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58	0,791(20)	56,2	-95,5	235,6	4,75	0,735 (20)
Метилетилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	0,805(20)	79,6	-86,4	-	-	0,520(20)
Фурфурол	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	1,16(20)	161,7	-38,6	396	5,43	0,907 (38)
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94	1,07(25)	181,2	40,97	419	6,05	3,80 (45)
N-МП	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CON	99	1,03(20)	204	-24	451	4,78	-

Досвід експлуатації зарубіжних установок показав незаперечні переваги N-МП перед фенолом та фурфуролом: висока розчинна здатність і вибірковість, легке розшарування фаз, відсутність утворення азеотропних сумішей (характерних для фенолу), менші енерговитрати на регенерацію розчинника. Важливою перевагою є і низька токсичність N-МП, значно менша, ніж у фенолу та фурфуролу корозійна агресивність. Все це покращує техніко-економічні показники роботи установок селективного очищення N-МП, вирішує чи пом'якшує екологічні проблеми і в цілому забезпечує високий рівень якості рафінатів із сировини різного складу. У таблиці 5.1 наведено порівняльну характеристику розчинників селективного очищення:

- низька в'язкість для розділення дисперсійної системами, що утворюється;
- відносна нетоксичність, вибухо- і пожежобезпечність;
- некорозійність;
- не дефіцитність, порівняно низька вартість, екологічна безпечність.

До кожного з процесів очищення оливної сировини висуваються специфічні вимоги до розчинників.

В світовій нафтопереробці для селективного очищення олив застосовують в основному фенол, фурфурол та N-метилпірролідон (N-МП).

**Фенол** достатньо повно вилучає поліциклічні вуглеводні з короткими боковими ланцюгами. Значно гірше вилучаються смолисті сполуки, особливо асфальтени. У зв'язку з цим, фенольному очищенню піддаються залишкові фракції тільки після попередньої деасфальтизації.

Фенол здатний одночасно розчиняти сірчані і азотвмісні сполуки, має високу здатність до розчинення. До недоліків фенолу відносять порівняно низьку густину, високу температуру плавлення, в'язкість, токсичність та схильність до утворення азеотропної суміші з водою.

**Фурфурол** має високу селективність і порівняно низьку здатність до розчинення. В процесі фурфурольного очищення видаляються низькоіндексні компоненти, підвищується вихід рафінату, але витрата розчинника вища, ніж під час використання фенолу, тобто продуктивність установок нижча по сировині.

Недолік фурфуролу – це його хімічна нестабільність, схильність до окиснення, забруднення навколишнього середовища.

**N-метилпірролідон** – це малотоксична сполука, схильна до біорозкладання. Вона має більш високі селективність та здатність до розчинення порівняльно з фенолом і фурфуролом. У N-МП менша густина, він не утворює азеотропну суміш. В результаті очищення N-метилпірролідонем індекс в'язкості дистилатів збільшується до 90-130, а для залишкових фракцій до 80-90 одиниць.

Для підвищення ефективності N-МП використовують спеціальні добавки (присадки).

Недоліком N-МП вважається його висока вартість.

### **5.3 Основні фактори процесу селективного очищення**

Процес екстракції вуглеводнів вибірково розчинниками є багатофакторним. На результати очищення впливають хімічний і фракційний склад сировини, природа і кількість розчинника, температурний режим і апаратне оформлення процесу. Кількість сировини визначає здебільшого вибір інших чинників процесу.

Важливою задачею є підвищення в'язкості сировини та зниження коксівності.

У фракціях олив парафіно-нафтеневих нафт міститься більше вуглеводнів, що забезпечують більш високий індекс в'язкості, ніж у фракціях важких високоароматизованих нафт.

Якщо можливість вибору сировини відсутня, то цей фактор необхідно враховувати в ході підбору інших факторів процесу.



Суттєво впливає якість базових олів на техніко-економічні показники процесу. Важливим фактором процесу є фракційний склад сировини – чим вузчі температурні межі кипіння дистилятних фракцій, тим більш ефективно проходить їх очищення селективними розчинниками.

Природа і кількість розчинника відіграють важливу роль. В ході змішування сировини з розчинником за постійної температури спочатку відбувається часткове його розчинення в сировині. За умови подальшого збільшення кратності розчинника утворюється дисперсійна (гетерогенна) система, яка складається з двох фаз: одна з них – дисперсійне середовище, яке представляє собою розчинник з розчиненими компонентами, а інша – дисперсійна фаза – нерозчинені компоненти з розчинником. Підвищення кратності розчинника супроводжується повним розчиненням сировини в розчиннику.

За незмінної кратності розчинника з підвищенням температури збільшується вміст розчинних компонентів сировини і після досягнення певної температури, яка є **критичною температурою розчинення** (КТР), і вище цієї температури, сировина повністю змішується з розчинником, і як наслідок – система стає однофазною.

Особливе значення КТР має для полярних розчинників, оскільки вуглеводні розчиняються в них по-різному. За постійних умов краще за всіх розчиняються полярні компоненти сировини (смоли, неуглеводневі сполуки). Вуглеводні є неполярними сполуками. Найнижче значення КТР мають ароматичні вуглеводні, за ними йдуть нафтенароматичні та нафтенові вуглеводні.

Найбільше значення КТР у парафінових вуглеводнів нормальної будови. Із збільшенням числа кілець в молекулі, значення КТР різко знижується, із збільшенням довжини алкільного ланцюгу – підвищується.

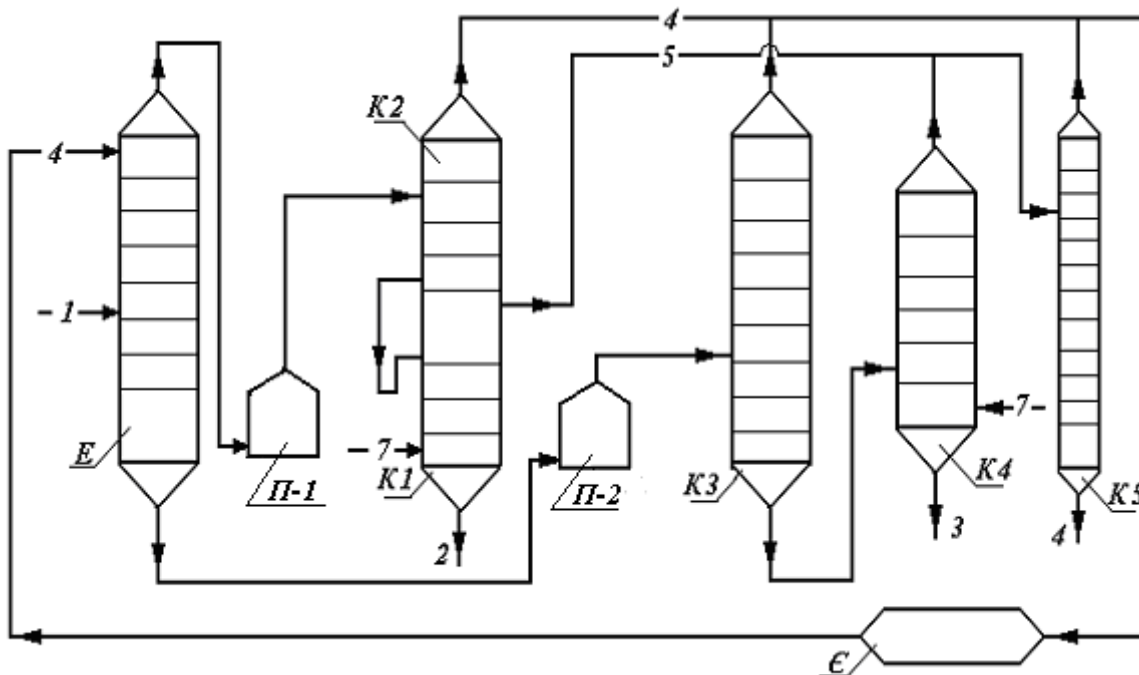
Для ефективного очищення нафтової фракції необхідно підібрати для неї відповідний розчинник, співвідношення його до сировини, а також оптимальну температуру обробки.

#### 5.4 Загальна принципова схема установки селективного очищення

Процес селективного очищення складається з ряду послідовних стадій:

- екстракція компонентів сировини розчинником з утворенням двох фаз в апаратах безперервної дії;
- регенерація розчинника з рафінатного і екстрактного розчинів шляхом відгонки та відпарювання розчинника;
- зневоднення розчинника.

Схему процесу селективного очищення представлено на рис. 5.1



*E* – екстракційна колона; *П* – печі для підігріву рафінатного і екстрактного розчинів; *K-1, K-2* – колони для відгону розчинника з рафінатного розчину; *K-3, K-4* – колони для відгону розчинника з екстрактного розчину; *K-5* – колони для відгону розчинників з води;

*Є* – ємкість; 1 – сировина; 2 – рафінат; 3 – екстракт; 4 – сухий розчинник; 5 – суміш води і розчинника; 6 – вода; 7 – водяна пара

Рисунок 5.1 – Принципова схема установки селективного очищення

Вихідну сировину 1 обробляють розчинником в екстракційній колоні Е. Рафінатний розчин з верху колони направляється в трубчасту піч П-1, після неї в колону для випарювання К-2, де відганяється основна частина розчинника. В наступній колоні К-1 відбувається відокремлення залишків розчинника. Рафінат 2 виводиться на подальшу переробку.

Екстракційний розчин нагрівається в печі П-2, направляється для виділення розчинника відповідно в колону для випарювання К-3 та колону для відгонки К-4. Екстракт 3 виводиться з установки.

Водяні розчини розчинника регенеруються в колоні К-5. Розчинник, який циркулює в системі, збирається в ємкості Є.

Секція екстракції розчинника в конкретних випадках відрізняється розчинниками, що використовуються, і технологічними параметрами, але підпорядковується загальним закономірностям масообмінних процесів та відбувається в типових апаратах, що називаються **екстракторами**.

Екстрактори повинні забезпечувати контактування вихідної сировини і розчинника, а також чіткість розділення гетерогенної суміші, що одержано. Вони повинні мати високу питому продуктивність, просту та надійну конструкцію, низьку витрату енергії та ін.

Процес екстракції відбувається за принципом протитоку. Як критерій її ефективності використовують, як і в ректифікаційних колонах, число теоретичних тарілок, які визначають шляхом порівняння кривих залежності різниці показників якості вихідної сировини і продукту екстракції (коксівність, густина, показник заломлення, в'язкість, анілінова точка та ін.)

Порівняно з ректифікацією екстракційні процеси потребують значно меншого числа теоретичних тарілок для

досягнення необхідної якості продукту, воно складає для фракцій олів 5-7 тарілок.

Залежно від типу розчинника його подача в екстрактор можлива зверху та низу. Якщо густина розчинника більша, ніж сировини, що піддається очищенню, то розчинник подають у верхню частину колони, а більш легка сировина – в нижню. Обидві рідини рухаються безперервно та протитечійно у середині апарату. Зверху колони виводиться рафінатний розчин, що містить очищений продукт з відносно невеликою кількістю розчинника, знизу виходить екстрактний розчин, що складається з видалених компонентів і основної частини розчинника. До таких розчинників відносять фенол, фурфурол, N-МП.

Якщо розчинник легший за нафтову фракцію, то його подають в нижню частину колони, а сировину в верхню.

Основним апаратом установки є екстрактор, який представляє собою колону *тарілчастого, насадкового або комбінованого* типу.

**Тарілчасті** колони в верхній та нижній частинах мають вільні зони для відстоювання рафінатного і екстрактного розчинів, відповідно. Висота колон від 12 до 35 м, діаметр від 2 до 5 м залежно від продуктивності установки.

В процесах очищення дистилятних фракцій олів фурфуролом на ряді підприємств застосовують **роторно-дисккові контактори** (РДК). Приблизні розміри контактора: діаметр 2,4-3,0 м; висота 13-14 м.

Регенерація розчинника з рафінатного та екстрактного розчинів ведеться його відгонкою. Внаслідок великої різниці між температурами кипіння розчинника і рафінату або екстракту, основна маса розчинника з обох розчинів відганяється за таких температур, коли нафтопродукт ще не відганяється, але частина легкокиплячих олівних фракцій частково випаровується. Однократним випарюванням

неможливо повністю видалити розчинник, і тому залишок розчинника відганяють водяною парою у колонах відпарювання. Залишковий вміст розчинника складає 0,02-0,05% мас.

Розчинники не стабільні за високих температур або мають високу температуру кипіння і відганяються під вакуумом. Розчинники, що знаходяться в рідкому стані в умовах підвищеного тиску, відганяють під тиском.

В умовах регенерації суміші низько- та висококиплячих розчинників в першу чергу під тиском відганяють низькокиплячий розчинник, а потім, після підвищення температури, під атмосферним тиском – висококиплячий.

В рафінованому розчині міститься всього 10-30% розчинника, в екстрактному 70-90%, і тому регенерація розчинника з рафінованого розчину відбувається у 2 ступеня, а з екстрактного в 3-4.

Регенерація розчинників із суміші з водою залежить від їх здатності утворювати азеотропні суміші. В цьому випадку застосовується *підігрів, конденсація, сепарація, відстоювання, сушіння*. Ця стадія процесу важлива, як з економічної точки зору (зниження втрати розчинника), так і з екологічної (забруднення стічної води).

## **5.5 Очищення фракцій олив фенолом**

**Фенол** застосовується для очищення дистилятів олив та деасфальтизатів. Реагент представляє собою безкольорові кристали з характерним запахом. Фенол токсичний, потрапляння на шкіру викликає опік. Фенол легко розчиняється в спирті, бензолі, сірчаному ефірі та інших розчинниках. З водою фенол утворює дві рідини, що не змішуються, крім того, результатом є азеотропна суміш з температурою кипіння 98°C під тиском 101 кПа. Фенол добре розчинює смолисті, поліциклічні та частково сірку-, азот-, кисень- вмісні сполуки.

Внаслідок високої здатності до розчинення фенолу критична температура розчинення (КТР) його суміші із сировиною достатньо низькі, що заважає його застосуванню для очищення малов'язких фракцій, так як низька температура екстракції лімітується високою температурою кристалізації фенолу.

Для зниження здатності фенолу розчинятися до нього додають воду, але це знижує його вибірковість. Зі збільшенням обводнення фенолу підвищується вихід рафінатів, але погіршеної якості. Воду вводять в кількох точках по висоті екстракційного апарату. Вода, практично вся, виводиться разом з екстрактом.

Для вдосконалення фенольного очищення рекомендується застосування другого розчинника (65%-ного етилового спирту) в кількості до 10%. Під час очищення залишкової сировини це супроводжується підвищенням відбору смолисто-асфальтенових речовин, що погіршує якість рафінату і його вихід збільшується на 4-6 % мас.

Екстракцію сировини фенолом здійснюють в колонах. Для більш чіткого виділення із сировини небажаних компонентів необхідно встановити різницю температур між верхом і низом колони – *температурний перепад*.

Сутність температурного перепаду у фенольному очищенні полягає у наступному: за більш низької температури фенолу притаманна найбільша селективність, і задля цього в середній частині колони відбувається розділення основної маси сировини на бажані і небажані компоненти. Після підйому рафінату у верхню частину колони, де температура вища, і як наслідок, вища здатність фенолу до розчинення, відбувається його очищення та відстоювання.

Температурний перепад, який рекомендується для очищення дистилятних фракцій, становить 10-15°C, а у випадку очищення деасфальтизатів – 15-20°C. Практично він встановлюється залежно від якості сировини, але чим він

менший, тим гірше якість рафінату, що одержується. Температура екстракції залежно від сировини складає 45-115°C.

Співвідношення фенол:сировина змінюється в широких межах не тільки залежно від якості сировини, але і від вимог до якості рафінату, і складає 2:1 для очищення дистилятних фракцій, і 3,5:1 для очищенні деасфальтизатів. Для одержання високоіндексних олив підвищується до 4,5:1.

Основними секціями очищення олив фенолом є:

- абсорбція сировиною фенолу з пари азеотропної суміші фенол-вода;
- екстракція;
- регенерація фенолу з рафінатного розчину;
- регенерація фенолу з екстрактного розчину.

Технологічну схему процесу представлено на рис. 5.2.

Вихідна сировина насосом Н-1 подається через теплообмінник Т-1, де нагрівається до температури близько 90°C, проходить паровий підігрівач ПП-1 та потрапляє на верхню тарілку абсорбера А з температурою 110-115°C. Під нижню тарілку абсорбера вводиться пара азеотропної суміші. Потік сировини зустрічається з паром, що піднімається та абсорбує з неї фенол. Пара води з абсорбера поступає в конденсатор-холодильник ХК-1.

Сировина з абсорбованим в ньому фенолом з низу абсорбера насосом Н-2, через холодильник Х-1 направляється в середню частину екстракційної колони Е. Температура верху колони підтримується не вище 115°C для залишкової сировини, і не вище 50°C для дистилятної сировини.

На верх колони Е насосом Н-5 зі збірника З-2 подається фенол, попередньо нагрітий в паровому підігрівачі ПП-2 до температури на 4-8°C вище температури рафінатного розчину, що виходить.

В нижню частину колони Е вводиться зі збірника З-3 фенольна вода. Кількість фенольної води складає 2-10 % мас. на фенол. Для підтримки температури низу

колони та покращення процесу екстракції використовується екстрактний розчин (рециркулянт) в кількості не більше 30 % мас. загального завантаження колони.

В колоні Е утворюються 2 шари: рафінатний і екстрактний. Рафінатний розчин містить до 20 % мас. фенолу, накопичується в збірнику 3-4 і направляється насосом Н-6 в секцію регенерації розчинника через теплообмінник Т-2 і трубчасту піч ПТ-1, де підігрівається до температури 270-290°C. Регенерація розчинника відбувається у колоні випарювання К-2 і колоні відпарювання К-1. Вміст фенолу після випарювання близько 2-3% мас., після відпарювання не більше 0,005 % мас.

Пара води і фенолу з вершу колони К-1 потрапляють в апарат повітряного охолодження АПО-2, конденсат надходить у збірник 3-3. Рафінат насосом Н-7 направляється в теплообмінник Т-2 і відкачується в резервуар. Екстрактний розчин насосом Н-4 через теплообмінники Т-4 і Т-3 направляється в колону сушіння К-3 з температурою 150-160°C.

З колони К-3 зверху виходить пара азеотропної суміші 11 (91% мас. води і 9% мас. фенолу), а знизу – безводний розчин екстракту і основної маси фенолу частина пари азеотропної суміші направляється в абсорбер А, а залишок в апарат повітряного охолодження АПО-1, після якого фенольна вода потрапляє в збірник 3-1. Екстрактний розчин з колони К-3 насосом Н-8 направляється в піч ПТ-2 і нагрівається до 250-280°C. Частина розчину повертається як рециркулянт і підвищує температуру низу екстракційної колони К-4 до 320-330°C. Як зрошення на верхню тарілку колони подають фенол. З низу колони екстрактний розчин з вмістом фенолу 2-5% мас. поступає у колону відпарювання К-5.

Регенерований фенол охолоджується і надходить у збірник сухого фенолу 3-2. Екстракт з колони К-5 охолоджується і направляється в резервуар.



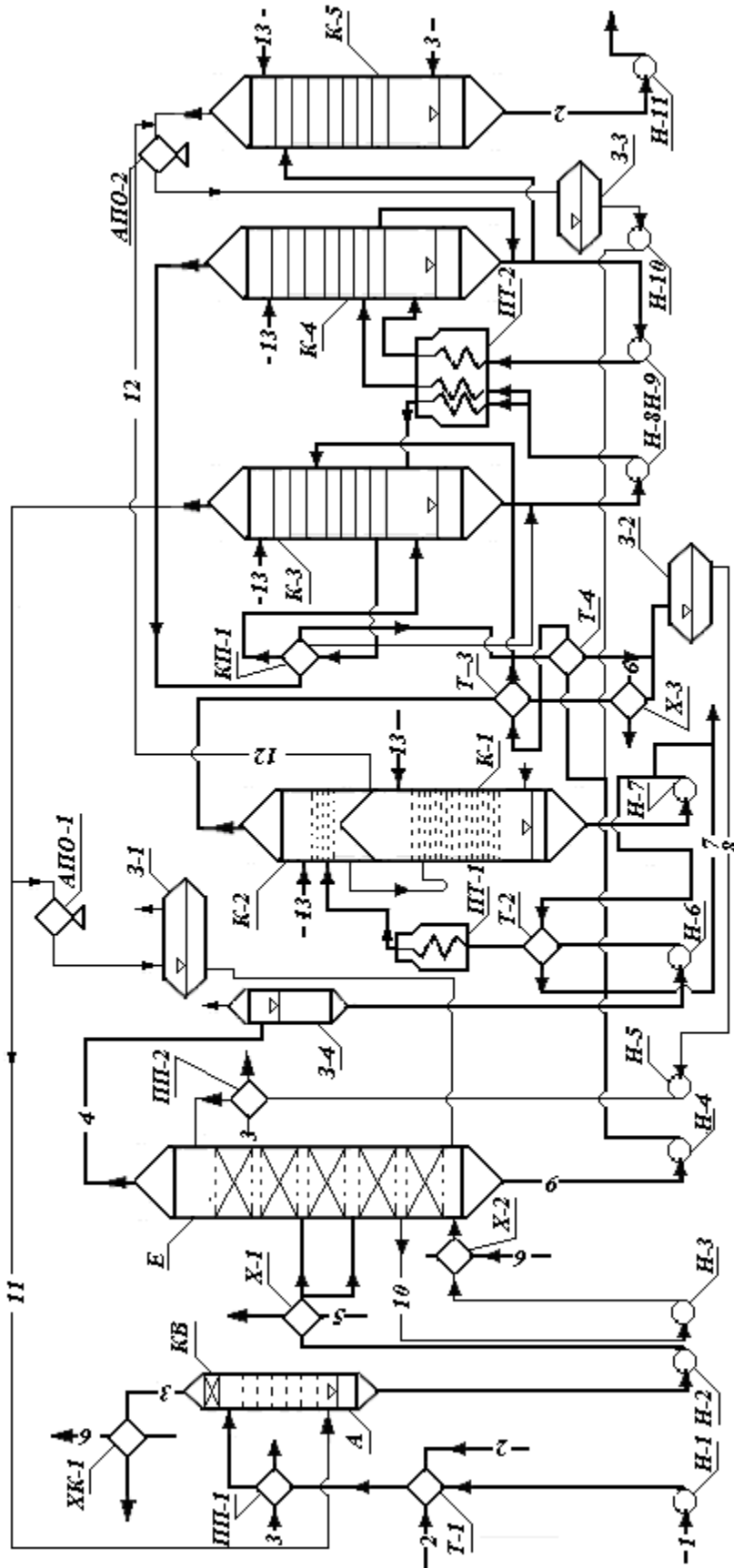
В табл. 5.2 представлено матеріальний баланс установки очищення дистильованих фракцій олив фенолом. Таблиця 5.3 дає характеристику якості олив після застосування фенолу.

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс установки очищення фракцій олив, фенолом

Статті балансу	Фракція 350-420°С	Фракція 420-500°С	Деасфальтизат
<u>Надійшло,</u>			
% мас.:	100,0	100,0	100,0
Сировина	150,0	220,0	450,0
Фенол			
Всього:	250,0	320,0	550,0
<u>Отримано,</u>			
% мас.:			
Рафінат	66,7	63,0	66,5
Екстракт	32,8	36,5	33,0
Фенол	149,8	219,7	449,5
Витрати:			
Сировина	0,5	0,5	0,5
Фенол	0,2	0,3	0,5
Всього:	250,0	320,0	550,0

Таблиця 5.3 – Показники якості олив після очищення фенолом

Показник	Сировина		Деасфальтизат
	Фр. 350-420°С	Фр. 420-500°С	
Сировина/рафінат, % мас.			
Густина за температури 20°С, кг/м <sup>3</sup>	885/838	924/867	911/876
В'язкість за температури 100°С, мм <sup>2</sup> /с	8,9/7,7 (за 50°С)	9,2/6,8	20,6/15,4
Коксівність, % мас.	–	–	0,9/0,2
Вміст сірки, % мас.	1,7/0,3	1,8/0,4	1,5/-
Індекс в'язкості (готової оливи)	–/104	–/97	–/95



Н-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 – насоси; Т-1, 2, 3, 4 – теплообмінники; ПП-1, 2 – парові підігрівачі;

ХК-1 – конденсатор-холодильник; АПО-1, 2 – апарати повітряного охолодження; А – абсорбер; Х-1, 2,

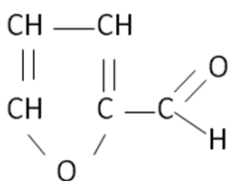
3 – холодильники; Е – екстракційна колона; З-1, 2, 3, 4 – збірники; ПП-1, 2 – печі трубчасті; К-1 – рафінажна колона відпарення К-2 – рафінажна колона випарювання; КП-1 – кип'ятильник; К-3 – сушильна колона; К-4 – екстракційна колона; К-5 – екстракційна колона відпарення; КВ – краплевідбійник; 1- сировина 2 – екстракт; 3 – водяна пара; 4 – рафінажний розчин; 5 – фенольна вода; 6 – вода; 7 – рафінат; 8 – фенол; 9 – екстракційний розчин; 10 – рециркулянт; 11 – пара азеотропної суміші; 12 – пара водяного фенолу; 13 – зрошення.

Рисунок 5.2 – Технологічна схема установки очищення оливної сировини

## 5.6 Очищення фракцій олив фурфуролом

Фурфурол застосовують для очищення дистилатів олив і попередньо деасфальтизованих гудронів нафт з середньою смолистістю. В теперішній час його застосовують також для очищення дизельного палива і газойлей каталітичного крекінгу.

Фурфурол – гетероциклічний альдегід фуранового ряду  $C_5H_4O_2$ . Структурна формула фурфуролу



Він є безколірною рідиною з приємним запахом житнього хлібу. Температура плавлення мінус  $38,7^{\circ}C$ , кипіння –  $161,7^{\circ}C$ , густина –  $1,16 \text{ кг/м}^3$ . На повітрі і під дією світла і температури фурфурол поступово осмолюється, змінює колір до жовтого, коричневого і навіть чорного. Зберігати фурфурол необхідно в темноті, атмосфері інертного газу, під шаром оливи.

Отримують фурфурол з продуктів рослинного походження (рисового, вівсяного, бавовняного лущиння, соломи злакових рослин, кукурудзяного качану та ін.).

Фурфурол та вода за нормальних температур мають обмежену взаємну розчинність, із підвищенням температури вона зростає. Температура кипіння азеотропної суміші фурфуролу з водою під атмосферним тиском дорівнює  $97,45^{\circ}C$ , вміст фурфуролу в цій суміші 35% (мас).

Фурфурол токсичний, місцеве враження порушує координацію рухів. Гранична допустима концентрація фурфуролу в повітрі не повинна перевищувати  $0,01 \text{ мг/л}$ .

Фурфурол є вибірконим розчинником, який має високу селективність та невелику розчинну спроможність. Найбільш розчинні в фурфуролі ароматичні вуглеводні,

гірше парафінові і найгірше смолисто-асфальтенові речовини. Здатність до розчинення зростає з підвищенням температури. Так, за температури 30-40°C розчиняються краще ароматичні вуглеводні фракції 350-400°C, за температур вище 60-80°C розчиняються і більш високомолекулярні поліциклічні вуглеводні. Смолисті сполуки навіть у випадку нагрівання розчиняються значно гірше. Розчинну спроможність фурфуролу можливо збільшити за рахунок додавання або бензолу, або води. Проте, вміст води не має перевищувати 1%, оскільки більш високий її вміст погіршує такі показники якості як в'язкість, індекс в'язкості, коксівність.

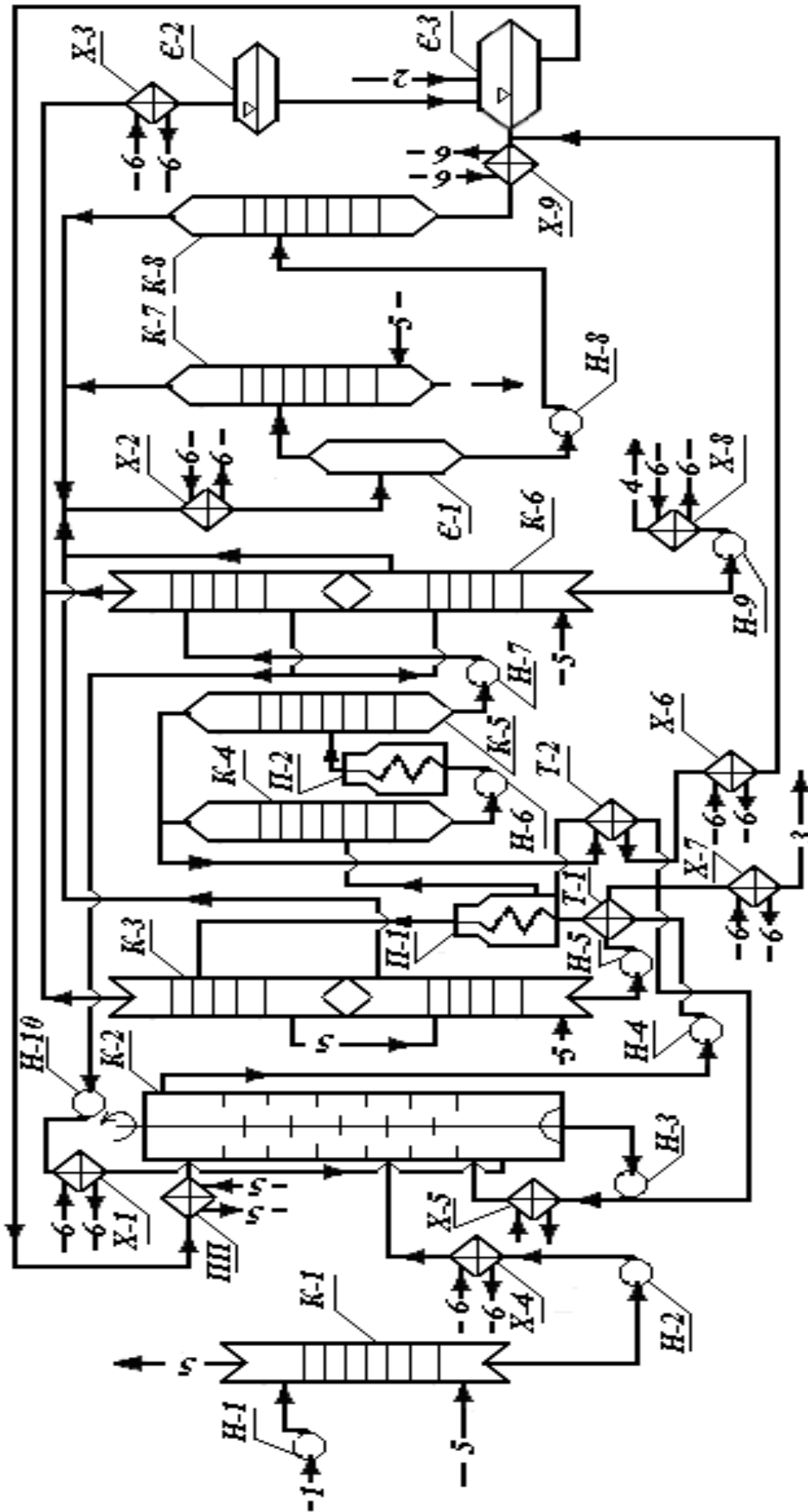
Важливим параметром селективного очищення є співвідношення розчинника і сировини. Залежно від в'язкості сировини і вмісту в ньому небажаних компонентів кратність фурфуролу до сировини складає для дистилятних олівних фракцій – 130-350, для залишкових – 250-500% (об).

Крім вибору оптимальних умов очищення, для покращення чіткості розділення і збільшення виходу рафінату застосовують рециркуляцію частини екстракту в нижню секцію екстракційної колони, що створює внутрішню циркуляція в колоні і підвищує чіткість розділення на рафінат і екстракт. Кількість рециркуляту може складати 30-50% на сировину.

Технологічні установки очищення фурфуролу можуть бути однопоточними потужністю 1000-1500 т/добу та двопоточними потужністю до 300 т/добу.

В якості екстрактних апаратів використовують екстракційні колони або роторно-дисккові контактори.

Установка складається із наступних секцій: деаерації сировини, екстракції сировини фурфуролом; регенерації розчинника з рафінатного розчину; регенерації розчинника з екстрактного розчину; регенерації фурфуролу із суміші його з водою.



Н-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 – насоси; К-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – колони; ПП – паропідігрівач; Х-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 – холодильники; Е-1, 2, 3 – емності; П-1, 2 – печі; Т-1, 2 – теплообмінники; 1 – сировина; 2 – фурфурол; 3 – рафінат; 4 – екстракт; 5 – водяна пара; 6 – вода

Рисунок 5.3 – Технологічна схема установки селективного очищення оливи фурфуролом

На рис. 5.3 представлено технологічну схему процесу фурфурольного очищення.

Оливна фракція насосом Н-1 подається в деаератор К-1, де олива за допомогою водяної пари звільняється від розчиненого повітря. З деаератора через холодильник Х-4 олива направляється в середню частину екстракційного апарату К-2. Зверху вводиться нагрітий в паропідігрівачі ПП фурфурол. В нижній частині екстрактора відбувається відстоювання екстрактного розчину. Частина екстрактного розчину повертається як рециркулянт.

Температура верху і низу екстрактора підтримується за рахунок потоків сировини і фурфуролу, а також за рахунок рециркулянту. Крім того, передбачено подача в апарат з колони К-6 екстракту, вільного від розчинника. Рафінатний розчин з верху апарату К-2 насосом Н-4 подається через теплообмінник Т-1 і піч П-1 на відділення розчинника послідовно в колони К-3 та К-9. В колону К-9 вводиться водяна пара. Рафінат з низу колони К-9 насосом Н-5 після охолодження в теплообміннику Т-1 і холодильника Х-7 виводиться з установки.

Екстрактний розчин знизу колони К-2 відкачується насосом Н-3. Частина розчину через холодильник Х-5 повертається в низ екстрактора, а інша частина направляється на регенерацію розчинника через теплообмінник Т-2 і піч П-1 в колону К-5. Далі екстрактний розчин з низу колони К-4 подається насосом Н-6 через піч П-2 в колону К-5 і з низу колони К-5 насосом Н-7 в колону К-6, перетікає в колону К-10, з низу якої екстракт насосом Н-9 відводиться з установки. В колону К-9 вводиться водяна пара. Рафінат з низу колони К-9 насосом Н-5 після охолодження в теплообміннику Т-1 і холодильника Х-7 виводиться з установки. Екстрактний розчин з низу колони К-2 відкачується насосом Н-3. Частина розчину через холодильник Х-5 повертається в низ екстрактора, а інша частина направляється на регенерацію розчинника через

теплообмінник Т-2 і піч П-1 в колону К-5. Далі екстрактний розчин з низу колони К-4 подається насосом Н-6 через піч П-2 в колону К-5 і з низу колони К-5 насосом Н-7 в колону К-6, перетікає в колону К-10, з низу якої екстракт насосом Н-9 відводиться з установки.

Таким чином, регенерація фурфуролу з екстрактного розчину відбувається в 4 ступені: в колонах К-4 і К-5 під тиском, в колонах К-6 і К-10 під вакуумом. В колону К-10 подається водяна пара. Пара сухого фурфуролу з колон К-3, 6, 4 і 5 конденсується і накопичується в ємкості Є-3, звідки фурфурол подається в екстрактор К-2. З колони К-9 і 10 пара фурфуролу і води направляється в ємність Є-1, де розділяються на 2 шари: верхній розчин фурфуролу у воді і нижній – розчин води у фурфуролі. Верхній шар вводиться в колону К-7 для відокремлення пари води зі слідами фурфуролу, знизу колони відбирається фурфурол із залишками води і направляється в колону К-8, сухий фурфурол поступає в ємність Є-3.

Азеотропна суміш води і фурфуролу з верху колон К-7 і К-8 направляється в ємність Є-1.

Таблиця 5.4 – Матеріальний баланс фурфурольного очищення дистилятних фракцій олив

Статті балансу	Сировина	
	фр.300-400°C	фр. 400-500°C
<i>Надійшло, % мас.:</i>		
Сировина	100,0	100,0
фурфурол	150,0	150,0
Всього:	250,0	250,0
<i>Отримано, % мас.:</i>		
Рафінат	73,85	75,85
Екстракт	25,95	23,95
Фурфурол	149,80	149,80
Втрати	0,40	0,40
	250,0	250,0

Таблиця 5.5 – Показники якості сировини і рафінатів, що отримані після очищення олив фурфуролом

Показники	деасфальтизат		фр. 350-420°С	
	сировина	рафінат	сировина	рафінат
Густина за температури 20°С, кг/м <sup>3</sup>	916	896	890	850
В'язкість за температури 100°С, мм <sup>2</sup> /с	20,0	16,7	14,5	12,3
Індекс в'язкості	25	50	77	108
Коксівність, % мас.	0,94	0,17	0,62	0,12

### 5.7 Очищення фракцій олив N-метилпірролідонем

В зв'язку зі скороченням сировинної бази і підвищенням вимог до якості змащувальних матеріалів, підвищенням ролі екологічних питань в процесі виробництва та застосування олив виникла необхідність удосконалення процесів селективного очищення на базі застосування в першу чергу N-метилпірролідону (N-МП) замість фенолу і фурфуролу.

Така зміна розчинників підвищує якість базових олив, покращує техніко-економічні показники роботи технологічних установок, вирішує ряд екологічних проблем.

N-МП можна застосовувати для очищення будь-якої сировини, має більш високу розчинну здатність та селективність, характеризується термічною та хімічною стабільністю. N-МП здатний на біологічне розкладання і є малотоксичною сполукою.

Аналіз даних таблиці 5.2 дозволяє зробити висновки, що N-МП має ряд переваг у порівнянні з фенолом і фурфуролом. Він має меншу густина, проте різниця густин N-МП і оливної



сировини достатня для чіткого і швидкого їх розділення.

Менші в'язкість та здатність до емульгування сумішей N-МП-олива забезпечує більш швидке розшарування фаз порівняно з подібними процесами в умовах фенольного очищення, що підвищує продуктивність екстракційних колон.

N-МП не утворює азеотропних сумішей з водою, що спрощує його регенерацію і зменшує енерговитрати. Не зважаючи на більше значення теплоти випаровування, N-МП вимагає менше тепла для відгону його із рафінатних та екстрактних розчинів у порівнянні з фенолом і фурфуролом. Останні розчинники більш схильні до сольватації і утворення водневих зв'язків з молекулами сировини. Більш висока температура конденсації парів N-МП підвищує ефективність теплообмінного устаткування і зменшує теплове навантаження печей.

Важливою перевагою N-МП є його низька токсичність. Поряд із цим N-МП притаманні деякі недоліки та особливості. Вартість N-МП вища за фенол та фурфурол. Термічна стабільність N-МП нижча ніж у фенолу, але вища, ніж у фурфуролу. Допустима температура нагрівання N-МП – 300°C, це вимагає проведення регенерації під вакуумом. В ємностях і резервуарах під час зберігання N-МП необхідно утворювати шар інертного газу. Не зважаючи на те, що корозійна активність N-МП нижча, ніж фенолу і фурфуролу, для значного зменшення корозії рекомендується проводити сушіння вологого N-МП та періодично його залужнювати та застосовувати обладнання із легованих хімічно стійких сталей.

Установка екстракції з використанням N-метилпірролідону складається екстракційної колони, колони для відпарювання розчинника з розчинів рафінату та екстракту і секції сушіння N-МП.

Підвищення ефективності селективного очищення N-МП можливе шляхом використання спеціальних добавок до розчинника.

В якості активуючих добавок використовують поверхнево-активні речовини, миючі та диспергуючі присадки. Використання цих присадок дозволяє збільшити вихід рафінату на 1,5-3,0%, підвищити індекс в'язкості на 3 пункти.

В дійсності впровадження N-МП здійснюється за двома напрямками:

- заміна розчинника на установках фенольного і фурфурольного очищення з реконструкцією обладнання;
- спорудження нових установок з використанням N-МП.

Характеристика оливного дистилату після очищення N-метилпірролідом представлено в табл. 5.6

Таблиця 5.6 – Характеристика фракції 420-490°C і рафінату після очищення N-МП

Показники	Сировина	Рафінат
В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		
- за температури 50°C	87,8	46,0
- за температури 100°C	12,7	9,4
Індекс в'язкості	59	105
Показник $n^{20}$ заломлення	1,4987	1,4820
Температура плавлення °C	41,0	45,1
Густина за температури 70°C, кг/м <sup>3</sup>	898	861
Груповий хімічний склад, % мас.		
-алкани та циклоалкани	49,4	79,5
арени:		
- моноциклічні	29,5	13,5
- біциклічні	10,0	3,1
- поліциклічні	8,5	2,6
- смоли	2,6	1,3

## **5.8 Розрахунок екстракційного очищення оливних фракцій фурфуролом**

Матеріальний баланс колони складається на основі обраної потужності установки. Виходи рафінату та екстракту приймаються на основі практичних або літературних даних для сировини близької до них за властивостями.

Кількість та процентний склад розчинів визначають виходячи із співвідношення розчинника до сировини, що очищується, і від складу рафінатного розчину (приймається на основі літературних даних), а склад екстрактного розчину розраховується.

Під час складання теплового балансу екстракційної колони враховують наступне:

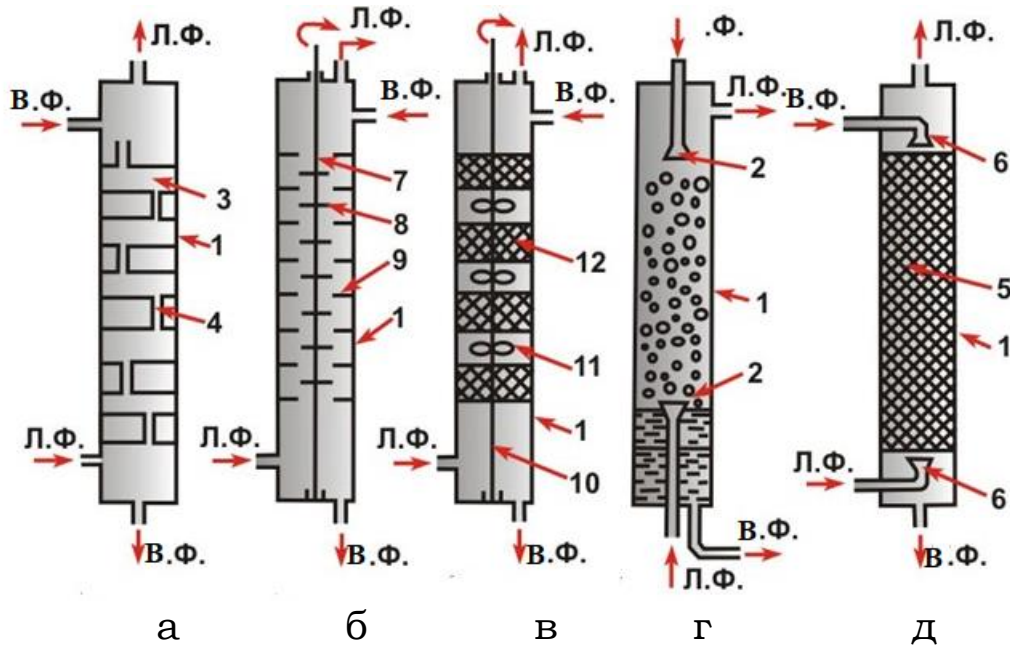
- температуру верху колони, яка регулюється температурою розчину, що подається в колону, зазвичай на 5-8°C вище температури рафінатного розчину, що виходить з колони;

- температуру низу колони, яка регулюється температурою сировини і циркуляційної частини екстракційного розчину, який проходить через водяний холодильник.

Кількість циркулюючого екстрактного розчину визначається з теплового балансу і в матеріальному балансі не враховується.

Регенерація розчинника з розчинів рафінату та екстракту в процесі селективного очищення фурфуролом складається з 3 етапів: регенерація розчинника з рафінатного розчину; регенерація розчинника з екстрактного розчину; регенерація розчинника з водяних розчинів.

На рис. 5.4 наведено схеми варіантів, конструкційні особливості та напрямки руху потоків екстракційних колон.



а – колона з сітчастими тарілками; б – роторно-дисковий екстрактор;  
в – колона зі змішувальними і відстійними насадковими секціями, що чергуються; г – розпилювальна колона; д – насадкова колона;  
1 – колона; 2, 6 – розпилювачі; 3 – сітчаста тарілка; 4 – переливні трубки; 5, 12 – насадки; 7, 10 – вали; 8 – плоский ротор; 9 – кільцеві перегородки; 11 – мішалки; Л.Ф. – легка фаза; В.Ф. – важка фаза  
Рисунок 5.4 – Схеми екстракційних колон

### 5.8.1 Приклад розрахунку екстракційної колони

*Вихідні дані:*

Кількість оливної сировини – 30000 кг/год ( $G_C$ );

Кількість робочих днів на рік (приймається) – 335;

Густина сировини ( $\rho_4^{20}$ ) – 920 кг/м<sup>3</sup>;

Співвідношення фурфуролу до сировини – 2:1 (по масі);

Густина фурфуролу ( $\rho_4^{20}$ ) – 1160 кг/м<sup>3</sup>;

Масовий вихід рафінату приймається 75% мас.;

Масова доля рафінату від масової витрати оливної сировини в рафінатному розчині складає – 0,85.

Рекомендована швидкість потоку суміші оливної сировини і фурфуролу в екстракційній колоні знаходиться в межах 6,5-13,0 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>год ( $W$ ). Для розрахунку приймається швидкість 9 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>год. За практичними даними температура

верху колони – 90°C , низу колони – 60°C. Час відстоювання рафінованого розчину ( $\tau_1$ ) коливається в межах 1,2-1,5 год, приймається 1,2 год. Час відстоювання екстрактного розчину ( $\tau_2$ ) коливається в межах 0,1-1,0 год, приймається 0,5 год.

1. Середня температура потоку в екстракційній колоні:

$$t_{\text{сер}} = \frac{90 + 60}{2} = 75^\circ\text{C}$$

2. Густина оливної сировини за температури 75°C визначається за формулою Менделєєва:

$$\rho_4^{75} = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20), \quad (5.1)$$

де  $\alpha$  – поправочний коефіцієнт, який визначається за даними довідника:

$$\rho_4^{75} = 920 - 0,6(75-20) = 887 \text{ кг/м}^3$$

3. Кількість фурфуролу на очищення:

$$G_{\text{ф}} = 2 \cdot 30000 = 60000 \text{ кг/год}$$

4. Густина фурфуролу за 75°C:

$$\rho_4^{75} = 1050 \text{ кг/м}^3$$

5. Годинна об'ємна витрата оливного дистиляту, що подається в колону:

$$V_1 = \frac{G_c}{\rho_c^{75}} = \frac{30000}{887} = 33,8 \text{ м}^3/\text{год}$$

6. Годинна об'ємна витрата фурфуролу, що подається в колону:

$$V_2 = \frac{G_\phi}{\rho_\phi^{75}} = \frac{60000}{1050} = 57,2 \text{ м}^3/\text{год}$$

7. Загальний об'єм суміші, яка рухається по колоні:

$$V = V_1 + V_2 = 33,8 + 57,2 = 91 \text{ м}^3/\text{год}$$

8. Маса рафінатного розчину:

$$G_p = 30000 \cdot 0,75 = 22500 \text{ кг/год}$$

9. Маса екстрактного розчину:

$$G_E = 30000 \cdot 0,25 = 7500 \text{ кг/год}$$

10. Об'ємна витрата рафінатного та екстрактного розчинів визначається за формулами:

$$V_p = \frac{G_p}{\rho_p} + \frac{G_p(1-x)}{x\rho'_p},$$

$$V_E = \frac{G_E}{\rho_E} + \frac{G_\phi}{\rho_\phi} - \frac{G_{p-ка}}{x\rho''_{p-ка}}, \quad (5.2)$$

де  $G_p$ ,  $G_E$ ,  $G_{p-ка}$  – масова витрата рафінату, екстракту, розчиннику, відповідно;

$V_p$ ,  $V_E$  – об'ємна витрата рафінатного та екстрактного розчинів, відповідно;

$\rho_p$  – густина рафінату за температури верха колони, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_E$  – густина екстракту за температури низу колони, кг/м<sup>3</sup>

$$\rho_E = 957;$$

$\rho'_{p-ка}, \rho''_{p-ка}$  – густина розчинника за відповідних температур верха і низу колони, відповідно, кг/м<sup>3</sup>;

$x$  – масова доля рафінату в рафінатному розчині.

$$V_p = \frac{22500}{887} + \frac{22500(1 - 0,85)}{0,85 \cdot 1050} = 29 \text{ м}^3/\text{год}$$

$$V_E = \frac{7500}{957} + \frac{60000}{1050} - \frac{22500(1 - 0,85)}{0,85 \cdot 1050} = 61,6 \text{ м}^3/\text{год}$$

$$V = V_p + V_E = 29 + 61,6 = 90,6 \text{ м}^3/\text{год}$$

11. Конструктивні розрахунки колони.

Площа перерізу колони:

$$F = \frac{V}{W} = \frac{90,6}{9} = 10,1 \text{ м}^2$$

Діаметр колони:

$$D = \sqrt{4F/\pi} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10,1}{3,14}} = 3,6 \text{ м}$$

Загальна висота колони визначається згідно формули:

$$H_{\text{заг.}} = h_1 + h_2 + h_3 \quad (5.3)$$

де  $h_1$  – відстань між верхнім днищем і верхньою тарілкою (висота відстійної зони рафінатного розчину), час перебування приймаємо 1,2 год;

$h_2$  – відстань між верхньою і нижньою тарілкою, приймаємо 6 тарілок з відстанню 2,2 м, час перебування приймаємо 0,5 год;

$h_3$  – відстань між нижньою тарілкою і нижнім днищем (висота відстійної зони екстрактного розчину), час перебування приймаємо 2 год;

Висота відстійних зон для  $h_i$  визначається в залежності від об'ємної витрати відповідних розчинів  $G'_p$ ,  $G'_E$ , площі перерізу колони  $F$  та часу перебування продуктів  $\tau_i$  необхідного для розшарування фаз за формулою:

$$h_i = \frac{G'_i}{F} \cdot \tau_i \quad (5.4)$$

$$h_1 = \frac{29,1 \cdot 1,2}{10,1} = 3,46 \text{ м}$$

$$h_2 = \frac{61,6 \cdot 0,5}{10,1} = 3,05 \text{ м}$$

$$h_3 = (6 - 1) \cdot 2,0 = 12,0 \text{ м}$$

$$H_{\text{зат.}} = 3,46 + 3,05 + 12 = 18,51 \text{ м}$$

### 5.8.2 Розрахунок роторно-дискового контактору

На деяких промислових установках селективного очищення фурфуролом, який не утворює стійкої емульсії з сировиною, як екстракційний апарат використовується роторно-дискові контактори (РДК).

РДК являє собою вертикальну циліндричну колону з нерухомими кільцевими перегородками і дисками, які закріплені на загальному валу (роторі). Кожний диск знаходиться між перегородками.

Нижня і верхня частина апарату служать відстійними зонами, які відокремлені від зони екстракції сітчастими тарілками.



Діаметр РДК в залежності від потужності установки складає 1,0-3,0 м. Висота колони від 12 до 20 м. Допустима швидкість обертання ротору від 12 до 50 об/хв Припустима швидкість руху розчинів в апараті коливається від 8 до 15 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>год.

### 5.8.3 Схема розрахунку РДК

Розрахунок роторно-дискового контактору починається зі складання матеріального і теплового балансів. За результатом яких визначаються конструктивні розміри РДК, а саме, його діаметр та висота.

### 5.8.4 Схема розрахунку колони регенерації розчинника з рафінатного розчину

Відгін фурфуролу від рафінатного розчину відбувається зазвичай в 2 ступені (відгонка та відпарювання водяною парою).

Колона регенерації розчинника з рафінатного розчину складається з двох секцій: верхня – відгінна, і нижня – відпарювання. Склад рафінатного розчину, що поступає в колону визначається за формулою:

$$P_1x_1 + P_2(1 - x_1) = P \quad (5.5)$$

де  $P_1$  – пружність пари фурфуролу за температури  $t_0$  (на вході в колону);

$x_1$  – мольна частка фурфуролу в рафінатному розчині;

$1 - x_1$  – мольна частка рафінату в рафінатному розчині;

$P_2$  – пружність пари оливи в рафінатному розчині за температури  $t_0$ ;

$P$  – загальний тиск в рафінатній колоні.

За температури  $t_0$  пружність пари оливи незначна, і нею можна знехтувати, тоді формула буде мати вигляд:

$$P_1 x_1 = \Pi \quad x_1 = \frac{\Pi}{P_1} \quad (5.6)$$

Масова концентрація фурфуролу в рафінованому розчині визначається з формули перерахунку масових і молекулярних концентрацій:

$$x_1 = \frac{M_p x_1}{M_p x_1 + M_{раф} (1 - x_1)} \quad (5.7)$$

де  $M_p$  – молекулярна маса фурфуролу;

$M_{раф}$  – молекулярна маса рафінаду.

Секундна об'ємна витрата фурфуролу і водяної пари за робочих умовах в колоні визначається за формулою:

$$V = \left( \frac{G_p}{M_p} + \frac{z}{18} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_0}{273} \cdot \frac{760}{\Pi}, \quad (5.8)$$

де  $G_p$  – масова витрата фурфуролу, що виходить з верху колони, кг/год;

$z$  – масова витрата водяної пари, що вводиться в колону, кг/год;

$t_0$  – температура верху колони, °С;

$\Pi$  – абсолютний тиск на верху колони ( $\Pi = 800$  мм рт.ст.).

Густина суміші пари фурфуролу і води на верху колони:

$$\rho_n = \frac{G_p + z}{3600 \cdot V} \quad (5.9)$$

Допустима швидкість пари у вільному перерізі колони:

$$w = 0,0334 \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_n}} \quad (5.10)$$

де  $\rho_p$  і  $\rho_n$  – густина рідкого та парового потоків, кг/м<sup>3</sup>.

Діаметр колони:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi w}} \quad (5.11)$$

Розрахунок висоти колони проводиться за схемою аналогічною в прикладі 5.9.1 за формулами (5.3) і (5.4).

5.8.5 Приклад розрахунку колони регенерації розчинника з рафінатного розчину

Визначити діаметр рафінатної колони установки очищення оливної фракції за даними попереднього прикладу розрахунку екстракційної колони (розд. 5.9.1).

*Вихідні дані:*

- продуктивність по сировинній суміші: фурфурол+олива (в умовах збереження співвідношення розчинник: сировина 2:1) –  $G_\phi = 90000$  кг/год;
- вихід рафінату – 75 % мас. на сировину;
- вміст рафінату (оливної фракції) у рафінатному розчині – 85 % мас.;
- густина рафінату  $\rho_{20}^{\text{раф.}} = 904$  кг/м<sup>3</sup>;
- молекулярна маса рафінату  $M_{\text{раф.}} = 420$ ;
- кількість водяної пари, що вводиться в колону – 4% мас. на рафінат;

- температура підігріву рафінатного розчину в печі – 225°C;
- тиск на верху колони 800 мм рт.ст.;
- температура верху колони – 170°C;
- вміст фурфуролу в рафінаті – 0,01 % мас.

*Розрахунок:*

Абсолютний тиск насиченої пари фурфуролу за температури 225°C дорівнює 4,5 ат (додаток Е). Мольна концентрація фурфуролу в рафінатному розчині на вході в колону, з урахуванням припущення, що у паровій фазі розчину концентрація пари оливи незначна:

$$x_1 = \frac{800}{4,5 \cdot 760} = 0,234$$

Масова концентрація фурфуролу в рафінатному розчині за формулою (5.7):

$$\bar{x}_1 = \frac{96 \cdot 0,234}{96 \cdot 0,234 + 420(1 - 0,234)} = 0,065 \text{ або } 6,5 \% \text{ мас.}$$

Концентрація фурфуролу в рафінатному розчині знижується з 6,5 до 0,01% в результаті випарювання і відгонки водяною парою.

Кількість рафінатного розчину:

$$G_{\text{раф.р.}} = 90000 \cdot 0,75 = 68400 \text{ кг/год}$$

Кількість рафінату (оливи після очищення):

$$G_{\text{раф.}} = 68400 \cdot 0,85 = 58140 \text{ кг/год}$$

Кількість фурфуролу в рафінатному розчині на вході в колону:

$$G'_{\phi} = 68400 - 58140 = 10260 \text{ кг/год}$$

Кількість залишкового фурфуролу в рафінації, на виході з колони:

$$G''_{\phi} = \frac{G_{\text{раф}} \cdot \bar{x}_k}{1 - \bar{x}_k} \quad (5.12)$$

де  $\bar{x}_k$  – кінцева масова частка фурфуролу, що залишилась в рафінації.

$$G''_{\phi} = \frac{58140 \cdot 0,0001}{1 - 0,0001} = 5,8 \text{ кг/год}$$

Кількість пари фурфуролу, що виводиться з верху колони:

$$G_{\phi} = G'_{\phi} - G''_{\phi} = 10260 - 5,8 = 10254,2 \text{ кг/год}$$

Витрата водяної пари, що вводиться в колону:

$$z = G_{\text{раф}} \cdot 0,04 = 2325,6 \text{ кг/год}$$

Секундна об'ємна витрата пари фурфуролу і води в верхній частині колони за формулою (5.6):

$$V = \left( \frac{10254,2}{96} + \frac{2325,6}{18} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273+170}{273} \cdot \frac{760}{800} = 2,18 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Густина суміші пари фурфуролу і води на верху колони за формулою (5.9):

$$\rho_n = \frac{10254,2 + 2325,6}{3600 \cdot 2,18} = 1,6 \text{ кг/м}^3$$

Густина рафінаду за температури 170°C:

$$\rho_{170}^p = 809 \text{ кг/м}^3$$

Допустима швидкість пари у вільному перерізі колони:

$$w = 0.0334 \cdot \sqrt{\frac{809}{1,6}} = 0,75 \text{ м/с}$$

Приймаємо  $\omega = 0,6 \text{ м/с}$  та визначаємо діаметр колони за формулою (5.11):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2.18}{3,14 \cdot 0.6}} = 2,15 \text{ м}$$

Приймаємо  $D=2,2 \text{ м}$ .

Розрахунок висоти колони проводиться за схемою аналогічною в прикладі 5.9.1 за формулами (5.3) і (5.4).

## **5.9 Регенерація розчинника з екстрактного розчину**

В екстрактних розчинах, що одержують після селективного очищення олів, містяться від 5 до 15% екстракту і 85-95% розчинника.

У зв'язку з цим відгін розчинника з екстрактного розчину відбувається в три стадії. На першій стадії під атмосферним тиском відганяється 40-50% всього розчинника, на другій стадії під підвищеним тиском – аналогічна кількість. Залишки розчинника відганяються у колоні відпарювання.

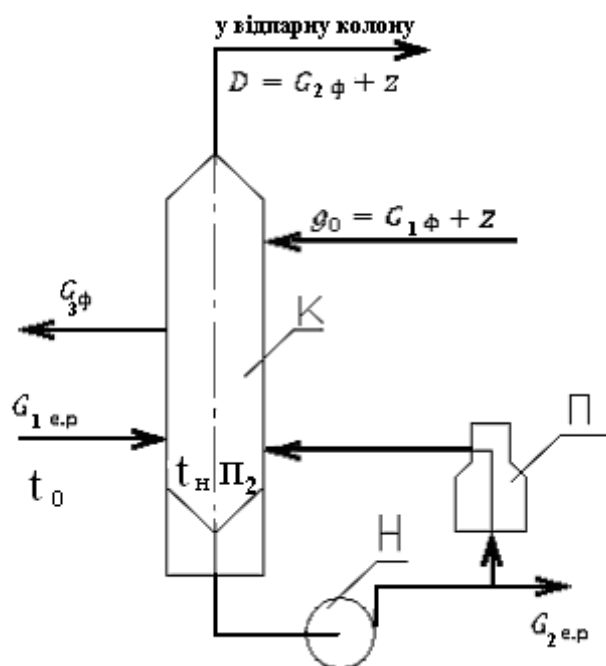
Екстрактний розчин підігрівається до температури 140-150°C і направляється у фурфурольну колону. У верхню частину колони як зрошення подається водний розчин фурфуроли з водовідділювача, для вилучення фурфуроли з його водного розчину. В нижню частину колони вводиться необхідна кількість тепла, для чого здійснюється циркуляція частини екстрактного розчину через трубчасту піч.

У вигляді бокового погону (з 4-ої або 5-ої тарілки) з колони відводиться рідкий фурфурол.

З верху колони пари фурфуролу і води через холодильник надходять на охолодження і у водовідділювач для сепарації. Нижній водяний шар фурфуролу, який містить 8-9% води і 91-92% фурфуролу, повертається в колону регенерації в якості рефлюксу, а верхній шар (8-9% фурфуролу і 91-92% води) направляється в колону регенерації.

З низу колони відбирається екстрактний розчин на заключну стадію регенерації.

### 5.9.1 Схема розрахунку колони регенерації екстрактного розчину



К – колона; П – піч; Н – насос;  $G_{1 е.р.}$  – кількість екстрактного розчину, що надходить в колону;  $G_{3 ф}$  – кількість фурфуролу, що виводиться у вигляді рідкого бокового погону;  $g_0$  – кількість водяного фурфуролу, що подається в колону;  $G_{1 ф}$  і  $z$  – кількість фурфуролу і води у водяному розчині рефлюксу;  $D$  – загальна кількість пари, що відводиться з верху колони;  $G_{2 ф}$  – кількість фурфуролу в парах;  $G_{2 е.р.}$  – кількість екстрактного розчину, що виводиться з низу колони

Рисунок 5.5 – Схема потоків колони до розрахунку

Кількість водяного фурфуролу, що подається в колону як зрошення:

$$g_0 = \frac{G_{1\phi}}{\bar{x}}, \text{кг/год} \quad (5.13)$$

Кількість води у водяному фурфуролі, що подається в колону, кг/год:

$$z = g_0(1 - \bar{x}) \quad (5.14)$$

Спільне розв'язання формул (5.13) і (5.14) дає вираз:

$$z = G_{1\phi} \cdot \frac{1 - \bar{x}}{\bar{x}} \quad (5.15)$$

Молекулярна концентрація фурфуролу в паровій фазі:

$$y = \frac{P_\phi}{\Pi} \quad (5.16)$$

де  $P_\phi$  – пружність пари фурфуролу за температури верху колони  $t_B$ .

Масова концентрація фурфуролу в паровій фазі:

$$\bar{y} = \frac{M_\phi \cdot y}{M_\phi \cdot y + 18(1 - y)} \quad (5.17)$$

Кількість фурфуролу в суміші пари, що відводиться з верху колони:

$$G_{2\phi} = D \cdot \bar{y}, \text{кг/год} \quad (5.18)$$



Кількість водяної пари в потоці  $D$ , що виходить з верху колони дорівнює:

$$z = D \cdot (1 - \bar{y}), \text{кг/год} \quad (5.19)$$

Після спільного розв'язання формул (5.15) і (5.19) отримуємо, кг/год:

$$D \cdot (1 - \bar{y}) = G_{1\phi} \cdot \frac{1 - \bar{x}}{\bar{x}}, \text{кг/год}$$

звідки:

$$G_{2\phi} = D \cdot y = \frac{G_{1\phi} (1 - \bar{x})}{\bar{x} (1 - \bar{y})}, \text{кг/год} \quad (5.20)$$

Молекулярна концентрація фурфуролу в екстрактному розчині, що виходить з низу колони за температури  $t_n$ , визначається за формулою:

$$x_1 = \frac{P}{P_1}, \quad (5.21)$$

де  $P_1$  – пружність пари фурфуролу на вході в колону за температури  $t_0$ ;

$x_1$  – мольна частка фурфуролу в екстрактному розчині;

$P$  – загальний тиск системи, мм рт.ст.

Масова концентрація фурфуролу:

$$\bar{x}_n = \frac{M_\phi \cdot x_n}{M_\phi \cdot x_n + M_e (1 - x_n)}, \quad (5.22)$$

де  $M_e$  – молекулярна маса екстракту;

$1 - x_n$  – молекулярна концентрація екстракту в розчині.

Кількість екстрактного розчину, що виводиться з низу колони:

$$G_{2ep} = \frac{G_{0e}}{1 - x_n}, \text{ кг / год} \quad (5.23)$$

Кількість фурфуролу, що виводиться з низу колони з екстрактним розчином:

$$G_{3\phi} = G_{2e.p} \cdot \bar{x}_n, \text{ кг / год} \quad (5.24)$$

Кількість фурфуролу, що відводиться з колони у вигляді рідкого бокового погону:

$$G_{3\phi} = G_{0\phi} + G_{1\phi} - G_{2\phi} - G_{4\phi}, \text{ кг / год} \quad (5.25)$$

Секундна об'ємна витрата пари на верху колони:

$$V_{\epsilon} = \left( \frac{G_{0\phi}}{96} + \frac{z}{18} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_{\epsilon}}{273} \cdot \frac{760}{\Pi}, \text{ м}^3 / \text{с} \quad (5.26)$$

Секундна об'ємна витрата пари низу колони:

$$V_n = \left( \frac{G_{3\phi} + G_{2\phi} - G_{1\phi}}{96} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + t_n}{273} \cdot \frac{760}{\Pi}, \text{ м}^3 / \text{с} \quad (5.27)$$

$t$  приймається  $175 \div 180^{\circ}\text{C}$ .

Діаметр колони визначається по максимальній секундній об'ємній витраті пари за формулою (5.11).

Розрахунок висоти колони проводиться за схемою аналогічною в прикладі 5.9.1 за формулами (5.3) і (5.4).

Тепловий баланс колони

В колону надходить тепло:

- 1) з екстрактним розчином:

$$Q_1 = G_{ep} \cdot q_{t_0}^{p_1} + G_{\phi}^0 \cdot q_{t_0}^{p_2}, \text{кДж/год}, \quad (5.28)$$

де  $q_{t_0}^{p_1}, q_{t_0}^{p_2}$  – ентальпії рідинних компонентів екстрактного розчину за температури входу в колону  $t_0$ , відповідно;

- 2) з рефлюксом:

$$Q_2 = G_{1\phi} \cdot q_{t_1}^p + z \cdot c \cdot t_1, \text{кДж/год}, \quad (5.29)$$

де  $q_{t_1}^p$  – ентальпія фурфуролу за температури  $t_1$ , кДж/кг;  
 $c$  – теплоємність води за температури  $t_1$ , кДж/кг·К;

- 3) з трубчастої печі  $Q_3$ :

Витрати тепла:

- 1) з парою фурфуролу і води:

$$Q'_1 = G_{2\phi} \cdot q_{t_6}^{II_1} + z \cdot q_{t_6}^{II_2}, \text{кДж/кг}, \quad (5.30)$$

де  $q_{t_6}^{II_1}, q_{t_6}^{II_2}$  – ентальпії пари фурфуролу і води за температури виходу з колони  $t_6$ , відповідно, кДж/кг;

- 2) з рідким фурфуролом бокового погону:

$$Q'_2 = G_{3\phi} \cdot q_{t_2}^p, \text{кДж/кг}, \quad (5.31)$$

де  $q_{t_2}^p$  – ентальпія рідинного фурфуролу за температури  $t_2$ , кДж/кг;

3) з екстрактним розчином:

$$Q'_3 = G_{4\phi} \cdot q_{t_n}^{p_1} + G_{ep}^0 \cdot q_{t_n}^{p_2}, \text{кДж/кг}, \quad (5.32)$$

де  $q_{t_n}^{p_1}, q_{t_n}^{p_2}$  – ентальпії рідинних компонентів екстрактного розчину за температури низу колони  $t_n$ ;

4) витрата тепла в навколишнє середовище через бокову поверхню колони:

$$Q'_4 = \lambda \cdot F \cdot \frac{t_1 - t_2}{\delta}, \text{кДж/кг}, \quad (5.33)$$

де  $F$  – площа покриття стінки,  $\text{м}^2$ ;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності матеріалу стінки,  $\text{Вт/м}\cdot\text{град.}$ ;

$\delta$  – товщина стінки,  $\text{м}$ ;

$t_1$  і  $t_2$  – температури на внутрішній та зовнішній поверхнях стінки апарата,  $^{\circ}\text{C}$ ;

Тепловий баланс колони представлено наступним рівнянням:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4$$

З теплового балансу колони визначається необхідна кількість тепла для вводу в колону з трубчастої печі,  $\text{кДж/год}$ :

$$Q_3 = Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 - Q_1 - Q_2$$

### 5.9.2 Приклад розрахунку колони регенерації екстрактного розчину

Вихідні дані аналогічні попередньому прикладу. Молекулярна маса сировини  $M_c = 440$ . Температура конденсату у водовідділювачі –  $35^\circ\text{C}$ , екстрактного розчину на вході в піч –  $135^\circ\text{C}$ . Температура верха колони –  $125^\circ\text{C}$ , низу колони –  $200^\circ\text{C}$ , абсолютний тиск на верху колони  $800 \text{ мм рт.ст.}$  Вміст фурфуролу в екстракті, що виходить  $0,01 \%$  мас. Молекулярна маса рафінату –  $M_{\text{раф.}} = 400$ .

Кількість екстрактного розчину:

$$G_e = G_c - G_p, \quad (5.34)$$

де  $G_c$  – кількість суміші сировини (оливної фракції) і фурфуролу  $90000 \text{ кг/год}$ ;

$G_{\text{раф.}}$  – кількість рафінату (оливи після очищення)  $58140 \text{ кг/год}$  (за даними попереднього розрахунку).

$$G_e = 90000 - 58140 = 31860 \text{ кг/год}$$

Кількість фурфуролу, що входить в екстракційну колону –  $60000 \text{ кг/год}$ . Кількість фурфуролу в рафінатному розчині  $G_{\text{ф.р.}}^p = 10260 \text{ кг/год}$ . Кількість фурфуролу в екстрактному розчині:

$$G_{\text{ф.р.}}^e = 60000 - 10260 = 49470, \text{ кг/год}$$

Кількість екстрактного розчину  $G_{\text{1ep}}$ ,  $\text{кг/год}$ :

$$G_{\text{1ep}} = 31680 + 49470 = 81600 \text{ кг/год}$$

Молекулярна маса екстракту визначається за формулою:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{x_p}{M_p} + \frac{x_e}{M_e} \quad (5.35)$$

$$\frac{1}{440} = \frac{0,75}{400} + \frac{0,25}{M_e} = 500$$

$$M_e = 500$$

Молекулярна концентрація фурфуролу в екстрактному розчині, що поступає у колону відпарювання за температури  $t=215^\circ\text{C}$ :

$$x'_1 = \frac{P}{P_1} = \frac{800}{3,625 \cdot 760} = 0,29$$

$P_1$  для фурфуролу при  $t=215^\circ\text{C}$  дорівнює 3,625 атм [Додаток Є].

Масова концентрація фурфуролу в екстрактному розчині, що поступає у колону відпарювання:

$$x_1 = \frac{M_\phi \cdot x'_1}{M_\phi \cdot x'_1 + M_e(1 - x'_1)} = \frac{96 \cdot 0,29}{96 \cdot 0,29 + 500 \cdot 0,71} = 0,0072 \text{ або } 7,2\%$$

Кількість екстрактного розчину, що надходить у колону відпарювання:

$$G'_e = G_e \cdot \frac{1}{1 - x_1}, \text{ кг/год} \quad (5.36)$$

Кількість фурфуролу в екстрактному розчині, що надходить у колону відпарювання:

$$g'_\phi = G_e \cdot \frac{x_1}{1 - x_1}, \text{ кг/год} \quad (5.37)$$

Кількість фурфуролу у екстракті, що виходить з верху колони відпарювання:

$$g''_\phi = G_e \cdot \frac{x_E}{1 - x_E}, \text{ кг/год} \quad (5.38)$$

Кількість пари фурфуролу, що виходить з верху колони відпарювання:

$$G_{\phi 1} = G_e \left( \frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x_H}{1-x_H} \right) = 31680 \left( \frac{0,072}{1-0,072} - \frac{0,0001}{1-0,0001} \right) = 1989,5 \text{ кг/год}$$

Кількість фурфуролу в рафінаті, що виходить з рафінатної колони – 5,8 кг/год.

Кількість пари фурфуролу, що надходить в конденсатор-холодильник з рафінатної колони – 10254,2 кг/год.

Молекулярна концентрація фурфуролу в суміші пари, що виходить з верху фурфурольної колони за температури  $t_E=125^\circ\text{C}$ :

$$y'_1 = \frac{P_\phi}{\Pi} = \frac{228}{800} = 0,285$$

значення  $P_\phi$  приймається за даними довідника.

Масова концентрація фурфуролу в суміші з водяною парою, що відводиться з верху колони:

$$y_1 = \frac{M_\phi \cdot y'_1}{M_\phi \cdot y'_1 + 18(1-y)} = \frac{96 \cdot 0,285}{96 \cdot 0,285 + 18 \cdot (1-0,285)} = 0,682$$

Масова концентрація фурфуролу в водяному розчині за температури  $t=35^\circ\text{C}$   $x=0,94$ .

Кількість пари фурфуролу, що надходить в конденсатор-холодильник з фурфурольної колони:

$$G''_\phi = (G_{\phi 1} + G_{\phi 2}) \cdot \frac{(1-x_1) \cdot y_1}{(1-y_1) \cdot x_1} + \frac{(1-x_1) \cdot y_1}{(1-y_1) \cdot x_1} \cdot G''_\phi \quad (5.39)$$

$$\text{Звідки } G''_\phi = \frac{(1-x_1) \cdot y_1}{x_1 - y_1} \cdot (G_{\phi 1} + G_{\phi 2})$$

$$G''_\phi = \frac{(1-0,94) \cdot 0,682}{0,94 - 0,682} \cdot (1989,5 + 10260) = 1942,8 \text{ кг/год}$$

Кількість фурфуролу у водяному фурфуролі, що подається в колону в якості зрошення:

$$G'_{\phi} = G_{\phi_1} + G_{\phi_2} + G''_{\phi} = 1989,5 + 10260 + 1942,8 = 14192,3 \text{ кг/год}$$

Кількість води у водяному фурфуролі, що подається в колону:

$$z = G'_{\phi} \cdot \frac{1 - x_1}{x_1} = 14192,3 \cdot \frac{1 - 0,94}{0,94} = 905,9 \text{ кг/год}$$

Кількість пари суміші, що виходить з верху колони:

$$D = G''_{\phi} + z = 1942,8 + 905,9 = 2848,7 \text{ кг/год}$$

Молекулярна концентрація фурфуролу в екстрактному розчині, що виводиться з фурфурольної колони ( $t_n = 200^{\circ}\text{C}$ ):

$$x'_n = \frac{P}{P_1} = \frac{850}{2,5 \cdot 760} = 0,45$$

$P_1$  – приймається за даними довідника.

Масова концентрація фурфуролу в цьому розчині:

$$x_n = \frac{M_p \cdot x'_n}{M_p \cdot x'_n + M_e(1 - x'_n)} = \frac{96 \cdot 0,45}{96 \cdot 0,45 + 500 \cdot (1 - 0,45)} = 0,136$$

Кількість екстрактного розчину, що відводиться з низу колони:

$$G'_{e.p.} = \frac{G_e}{1 - x_n} = \frac{31680}{1 - 0,136} = 36667 \text{ кг/год}$$

Кількість фурфуролу, що відводиться з низу колони:

$$G'''_{\phi} = 36667 - 31680 = 4987 \text{ кг/год}$$



Кількість фурфуролу, що виводиться в якості бокового погону:

$$G_{\Phi}''' = G_{\Phi}^e + G_{\Phi}' - G_{\Phi}'' - G_{\Phi}'''' = 49470 + 14192,3 - 1942,8 - 4987 = 56732,5 \text{ кг/год}$$

Об'єм пари на верху колони:

$$V_{\text{в}} = \left( \frac{1942,8}{96} + \frac{944}{18} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + 125}{273} \cdot \frac{760}{800} = 0,63 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'єм пари в низу колони:

$$V_{\text{н}} = \frac{56732,5 + 1942,8 - 14192,8}{96 \cdot 3600} \cdot 22,4 \cdot \frac{273 + 200}{273} \cdot \frac{760}{850} = 4,47 \text{ м}^3/\text{с}$$

За прийнятим значенням швидкості пари у вільному перерізі колони знаходимо діаметр колони ( $v = 0,7 \text{ м/с}$ ):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,47}{3,14 \cdot 0,7}} = 2,85 \text{ м}$$

Висота колони складає:

$$H = 1,2 + 21 \cdot 0,6 + 1,4 + 4,0 = 19,2 \text{ м}$$

*Тепловий баланс колони:*

*(Для зручного користування показниками, що наведені у довіднику, для розрахунку теплових навантажень виконуються у ккал/год)*

Прихід тепла:

1) з екстрактним розчином:

$$Q_1 = G_e \cdot q_{35}^{P_1} + G_{\Phi}^0 \cdot q_{35}^{P_2} = 31680 \cdot 61,79 + 49470 \cdot 56,4 = 4766615 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

2) з водяним фурфуролом:

$$Q_2 = G'_\phi \cdot q_{35}^p + z \cdot c \cdot t_1 = 14787 \cdot 13,25 + 944 \cdot 1 \cdot 35 = 228968 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

3) з трубчастої печі ( $Q_3$ );

Всього потрапляє в колону тепла:

$$4746615 + 228968 + Q_3 = 4975583 + Q_3$$

Витрата тепла:

1) з паром фурфуролу і води:

$$Q'_1 = G''_\phi \cdot q_{125}^{п_1} + z \cdot q_{125}^{п_2} = 2024 \cdot 165,8 + 944 \cdot 648,1 = 947385 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

2) з рідким боковим погоном фурфуролу:

$$Q'_2 = G'''_\phi \cdot q_{170}^p = 57246 \cdot 73,7 = 4219030 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

3) з екстрактним розчином:

$$Q'_3 = G''''_\phi \cdot q_{200}^{p_1} + G_e \cdot q_{200}^{p_2} = 4987 \cdot 88 + 31680 \cdot 96,8 = 3505480 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

4) витрата тепла в навколишнє середовище:

$$Q'_4 = \lambda \cdot F \cdot \frac{t_1 - t_2}{\delta} = 0,7 \cdot 3,14 \cdot 2,85 \cdot 19,2 \cdot \frac{200 - (-10)}{0,1} = 252576 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

$\lambda=0,7$  ккал/м.год.град.;  $t_1=200^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = -10^\circ\text{C}$ ; товщина ізоляції  $\delta=0,1$ м.

Всього тепла, що виходить з колони:

$$947385 + 4219030 + 3505480 + 252576 = 8924471 \frac{\text{ккал}}{\text{год}}$$

Звідки:

$$4975583 + Q_3 = 8924471$$

$$Q_3 = 8924471 - 4975583 = 3948888 \frac{\text{ккал}}{\text{год}} \cdot 1,1630 = 4592557 \text{ Вт/год}$$

### **Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. Наведіть загальну характеристику екстракційних процесів, що застосовуються у виробництві нафтових оливо.

2. Представити фізико-хімічні основи дії селективних розчинників та взаємодії між компонентами сировини та розчинниками.

3. Класифікуйте розчинники та наведіть головні показники їх якості.

4. Які головні вимоги висуваються до селективних розчинників.

5. Надайте характеристику та аналіз факторам процесів селективного очищення, таких як вплив якості сировини, природи та кількості розчинника, співвідношення сировина:розчинник та інші.

6. Наведіть принципову схему установки селективного очищення, що є головними стадіями процесу.

7. Надайте характеристику основної апаратури процесів селективного очищення оливої сировини.

8. Призначення та технологія регенерації розчинників з рафінованого та екстрактного розчинів, які вимоги висуваються до якості регенованих розчинників.

9. В чому полягають особливості очищення оливої фракцій фенолом, роботи екстракційного апарату, проаналізуйте технологічний режим блоку екстракції.

10. Порівняйте характеристики якості сировини та рафінатів очищення фенолом.

11. В чому полягають особливості очищення оливних фракцій фурфуролом, наведіть його характеристики.

12. Наведіть загальні параметри процесу фурфурольного очищення, яку отримують якість рафінатів.

13. Які вам відомі переваги та недоліки очищення олів в умовах використання в якості розчинника N- метилпірролідону.

14. Наведіть вихідні дані для розрахунку екстракційної колони.

15. Надайте порядок розрахунку секундної об'ємної витрати реагентів в процесі екстракції.

16. Наведіть основи розрахунку матеріальних балансів процесів селективного очищення.

17. Які основи покладено до розрахунків теплових балансів процесів селективного очищення.

18. Потужність установки селективного очищення по сировині складає 700000 т/рік. Вихід рафінату – 76% мас. Визначити годинний вихід рафінату за умови, що установка працює 340 діб на рік.

19. З екстракційної колони виходить 14 кг/с рафінатного розчину, масова частка рафінату в ньому складає 0,80. Вихід рафінату на сировину – 75 % мас. Розрахувати масову витрату сировини.

20. Визначити діаметр екстракційної колони, що призначено для очищення 50 м<sup>3</sup>/год дистиляту оливи. В якості селективного розчинника використовується фенол в об'ємному співвідношенні до сировини 1,8:1. Умовна швидкість потоку сировини в колоні – 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год).

21. На установку селективного очищення надходить 39750 кг/год оливної фракції густиною 928 кг/м<sup>3</sup>. Співвідношення фенол:сировина складає 1,8:1. Температура низу колони – 56°C, верху – 82°C. Масовий вихід рафінату густиною 907 кг/ м<sup>3</sup> складає 76 % мас., його масова частка в рафінатному розчині – 0,86. Тривалість відстоювання

рафінатного розчину – 1,2 години, екстрактного розчину – 0,5 годин. Густина екстракту –  $985 \text{ кг/м}^3$ , густина фенолу за температури  $56^\circ\text{C}$  –  $1043 \text{ кг/м}^3$ , за температури  $82^\circ\text{C}$  –  $1021 \text{ кг/м}^3$ . Умовна швидкість потоку суміші в колоні –  $9,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . В колоні встановлено 20 тарілок, відстань між ними – 0,7 м. Знайти діаметр та висоту колони.

22. В екстракційну колону надходить 40000 кг/год оливної фракції. Масовий вихід рафінату густиною  $890 \text{ кг/м}^3$  – 70% мас., його масова частка в рафінатному розчині 0,79. Густина розчинника в верхній частині колони за температури  $90^\circ\text{C}$  –  $1010 \text{ кг/м}^3$ . Розрахувати об'єм рафінатного розчину у відстійній зоні. Кількість розчинника 1,85 кг на кг сировини.

23. В екстракційну колону надходить 35000 кг/год сировини. Вихід рафінату складає 75 % мас., масова частка його в рафінатному розчині 0,75. Маса розчинника становить 2 кг на 1 кг сировини. Густина екстракту  $990 \text{ кг/м}^3$ . Температура низу колони –  $55^\circ\text{C}$ , густина розчинника за цієї температури –  $1088 \text{ кг/м}^3$ . Розрахувати об'єм екстрактного розчину.

24. Визначити діаметр колони установки селективного очищення оливного дистиляту фурфуролом потужністю 1000 т/добу. Температура верху колони –  $85^\circ\text{C}$ , низу –  $55^\circ\text{C}$ . Співвідношення фурфурол:сировина 2:1, густина дистиляту  $925 \text{ кг/м}^3$ , вихід рафінату 75% на сировину. Густина рафінату  $905 \text{ кг/м}^3$ . Масова концентрація рафінату в рафінатному розчині 84%, густина екстракту  $983 \text{ кг/м}^3$ .

## **Розділ 6 ДЕПАРАФІНІЗАЦІЯ ОЛИВНОЇ СИРОВИНИ**

Важливою вимогою до якості змащувальних олив є їх низькотемпературні властивості, а саме здатність до збереження рухомості за низьких температурах.

Втрата рухомості олив пов'язана із здатністю твердих вуглеводнів парафінового ряду, що в них містяться, в умовах зниження температури утворювати структуровану систему, що зв'язує рідинну фазу.

З метою одержання олив з необхідною температурою застигання, в потокову схему блоків виробництва олив входить процес депарафінізації. В процесі депарафінізації видаляються тверді вуглеводні, які, в свою чергу, знаходять кваліфікаційне застосування в різних напрямках.

В якості сировини для процесів депарафінізації використовують дистилятні та залишкові рафінати після селективного очищення. Тверді вуглеводні цих фракцій являють собою складну суміш парафінових вуглеводнів нормальної будови, ізопарафінів, нафтенових, ароматичних та нафтенно-ароматичних сполук з довгими боковими ланцюгами як нормального, так і ізобудови. Хімічний склад твердих вуглеводнів залежить від температурних меж википання фракцій. В низькокиплячих рафінатах містяться в основному парафіни нормальної будови. З підвищенням температури википання їх вміст зменшується, а зростає концентрація ізопарафінових і циклічних сполук гібридної будови. В залишкових фракціях в основному містяться ізопарафіни (церезини) і знижується вміст інших вуглеводнів.

Вуглеводневі компоненти, що входять до складу сировини депарафінізації, за характером їх застигання розподіляють на дві основні групи:

– компоненти, що застигають за низьких температур, не здатних до кристалізації, що втрачають свою рухомість

аїд час охолодження внаслідок в'язкого застигання та називаються як **в'язкісно-застигаючі компоненти**;

– компоненти, що кристалізуються, під час охолодження тверднуть та утворюють кристалічну масу, називаються як **структурно-застигаючі компоненти**.

В'язкісне застигання пов'язане з високою в'язкістю або з крутою в'язкісно-температурною кривою, тобто низьким індексом в'язкості.

Найменший індекс в'язкості мають високомолекулярні поліциклічні ароматичні вуглеводні з короткими боковими ланцюгами і смолисто-асфальтенові речовини.

Температура в'язкісного застигання компонентів оливи, що не кристалізуються, є межею, до якої можливо знизити температуру їх застигання шляхом депарафінізації. Після структурного застигання можливо видалити сполуки, що кристалізуються, оскільки вони здатні переходити у твердий стан з утворенням кристалізаційної фази.

Встановлено, що вуглеводні симетричної малорозгалуженої структури більш схильні до кристалізації, ніж вуглеводні інших структур. Більш високі температури плавлення мають парафіни нормальної будови і всі вони відносяться до компонентів, що кристалізуються.

Температуру структурного застигання можна знизити додаванням присадок-депресаторів.

У випадку в'язкісного застигання депресатори не діють на температуру застигання, тобто після глибокої депарафінізації застосування депресаторів неефективне.

**Призначенням процесу депарафінізації є видалення з рафінатів високоплавких парафінових вуглеводнів**, тобто покращення низькотемпературних властивостей олив.

Розрізняють процеси:

– **звичайної депарафінізації** з одержанням олив з температурою застигання від -10 до -15°C;

– **глибокої депарафінізації** з одержанням олив з температурою застигання  $-30^{\circ}\text{C}$  та нижче.

Депарафінізація може здійснюватися різними методами:

- кристалізацією твердих вуглеводнів охолодженням сировини;
- кристалізацією під час охолодження сировини у вибіркового розчиннику;
- комплексоутворенням з карбамідом;
- каталітичним перетворенням твердих вуглеводнів в продукти, що застигають за низьких температур;
- адсорбційним розділенням на цеолітах;
- біологічною дією.

Найбільш широке застосування в промисловості отримали методи кристалізації із застосуванням вибірових розчинників.

Цей процес заснований на різниці розчинності вуглеводнів в деяких розчинниках за низьких температур, він може застосовуватися для оливної сировини будь-якого фракційного складу.

За впливом якості сировини на ефективність процесу депарафінізації встановлені наступні закономірності:

- чим вище температура кипіння і в'язкість сировини, тим менша повнота виділення твердих парафінів і тим нижча швидкість фільтрації та вище температура застигання депарафінізату;
- процес депарафінізації залишкових рафінатів характеризується меншими швидкостями фільтрації і більш низькою продуктивністю установок;
- чим вища в'язкість сировини і вміст компонентів, що кристалізуються, тим більшим є значення кратності розчинника до сировини;
- чим вужчий фракційний склад сировини, тим вище швидкість фільтрації і менший вміст оливи в гачі;



– кристали твердих вуглеводнів, що утворені з різних гомологічних рядів, розрізняються за розмірами; в першу чергу, виділяються кристали найбільш високоплавких вуглеводнів, на кристалічній решітці яких послідовно кристалізуються вуглеводні з більш низькими температурами плавлення; найкрупніші кристали утворюють парафіни нормальної будови, більш дрібні – ізопарафіни, нафтеніві і нафтенно-ароматичні вуглеводні.

Процес депарафінізації рафінатів кристалізацією у вибіркового розчинника представляє собою екстрактивну кристалізацію і заснований на різній розчинності вуглеводневих компонентів олив в деяких розчинниках за низьких температурах.

Запропоновано та випробувано різні полярні і неполярні розчинники та їх суміші.

Найбільшу розповсюдженість у сучасних виробництвах олив отримали кетон-ароматичні вуглеводні: суміші метилетилкетону (МЕК) або метилізобутилкетону (МІБК), або ацетону з толуолом.

Розчинники в процесах депарафінізації виконують дві функції:

– *зниження в'язкості сировини* для наступного розділення твердої і рідинної фаз, тому сам розчинник повинен мати достатньо низьку в'язкість в широкому діапазоні температур;

– *вибірковості розчинення*, тобто за температури депарафінізації добре та повністю розчинити оливні вуглеводні, які застигають за низьких температур і не розчинити компоненти, що кристалізуються.

В неполярних розчинниках тверді вуглеводні розчиняються тільки після глибокого охолодження. Неполярні розчинники (зріджений пропан, бутан, легкий бензин, бензол, толуол) мають невелику вибіркковість, потребують невеликі швидкості охолодження розчину і як

наслідок, знижується продуктивність установки, спостерігається високий вміст оливи в твердій фазі. Крім того, зріджений пропан потребує високого тиску в системі.

В полярних розчинниках тверді вуглеводні розчиняються тільки за підвищених температур.

У зв'язку з цим більша частина розчинників, що застосовуються для депарафінізації та розбавлення олив, є сумішшю полярних і неполярних розчинників, в яких перший є осаджувачем твердих парафінів, а другий – розчинником в'язкісно-застигаючих компонентів оливи.

Найбільше розповсюдження набули **суміші кетонів з толуолом**.

Важливим параметром є співвідношення розчинників кетон-толуол в суміші і знаходиться в межах 60 : 40 і 40 : 60% відповідно

До розчинників депарафінізації висуваються наступні вимоги:

- за температури процесу розчинити рідинні і не розчинити тверді вуглеводні сировини;
- забезпечувати мінімальну різницю між температурами депарафінізації (кінцевого охолодження) і застигання депарафінованої оливи, що є **температурним ефектом депарафінізації (ТЕД)**; чим він нижчий, тим краще проходить процес (для МЕК-толуол складає  $\approx -7^{\circ}\text{C}$ );
- сприяти утворенню крупних кристалів, що забезпечують добре фільтрування суспензії;
- мати оптимальну температуру кипіння, оскільки висока температура кипіння призводить до підвищення енергетичних витрат на регенерацію розчинника, а низька – потребує проведення процесу під підвищеним тиском;
- мати температуру застигання нижчу, ніж температура депарафінізації;
- бути корозійно-неагресивними;

– бути доступними, за можливості не вартісними і екологічно безпечними.

Важливим показником процесу є співвідношення сировини і розчинника. Воно залежить від фракційного і хімічного складів сировини, її в'язкості і природи розчинника.

Ступінь розбавлення сировини розчинником впливає на кристалізацію твердих вуглеводнів, а розмір кристалів – на вихід депарафінованої оливи, чіткість розділення фаз, ТЕД, кінцеву температуру охолодження, швидкість охолодження і фільтрування.

У випадку малої кратності розчинника до сировини утворюються дрібні кристали, що важко фільтруються. Завелике розбавлення сировини розчинником знижує концентрацію твердих вуглеводнів у розчині.

Чим вищі температурні межі википання оливної фракції, тим вище її в'язкість і тим більша кратність розбавлення сировини розчинником. На основі практичних даних кратність розбавлення в процесах депарафінації дистилятних фракцій складає 3:1, для залишкових фракцій – до 5:1.

Вибір оптимальної кратності розчинника до сировини залежить і від кінцевої температури охолодження розчину – чим нижче ця температура, тим вища степінь розбавлення сировини розчинником. Порційна подача розчинника являється ефективним способом створення сприятливих умов для зростання кристалів парафінів шляхом регулювання в'язкості і концентрації фаз дисперсійної системи в процесах депарафінації та видалення олив з твердої фази. Дозована подача розчинника створює умови для розподільної кристалізації високо- та низькоплавких парафінів.

В умовах першого розбавлення сировини розчинником його кількість достатня для утворення первинних найбільш крупних кристалів з парафінів нормальної будови.

Подальша подача порцій розчинника і охолодження супроводжується кристалізацією на первинних кристалах більш низькоплавких компонентів (ізопарафінів, циклічних вуглеводнів).

Важливим фактором процесу депарафінізації є кількість розчинника, що подається в систему, тобто **кратність розчинник-сировина**. В умовах недостатньої кратності розчинника до сировини в'язкість розчину знижується не сутєво, що призводить до утворення додаткових центрів кристалізації і, як наслідок, утворення дрібних кристалів, що важко фільтруються. Однак і надмірне розбавлення сировини недоцільне, оскільки підвищується витрата енергоресурсів на перекачування і регенерацію розчинника, а також знижується концентрація твердих вуглеводнів в розчині. Виникає можливість підвищення температури застигання олив внаслідок більшої розчинності парафінів в розчиннику.

Оптимальна величина кратності розчинника залежить від його фракційного і хімічного складу, в'язкості, хімічної природи та вимог до якості депарафінізату.

Під час депарафінізації дистилятної сировини співвідношення розчинник : сировина приймається **2-3:1**, для залишкової сировини **2,5-4,0:1**.

Одним з важливих показників процесу є швидкість охолодження розчину, тобто кількість градусів, на які охолоджується суміш сировини з розчинником в одиницю часу (зазвичай за 1 год.). Даний показник визначається за формулою:

$$\omega = \frac{t_2 - t_1}{V_{кр} / V_{сум}} \quad (6.1)$$

де  $\omega$  – швидкість охолодження суміші, °С/год;

$t_2, t_1$  – температура суміші на вході і на виході з кристалізатора, відповідно, °С;

$V_{кр}$  – об'єм кристалізатора, м<sup>3</sup>;

$V_{сум}$  – об'єм суміші, що проходить через кристалізатор, м<sup>3</sup>/год.

В умовах високої швидкості охолодження розчину утворюються дрібні кристали, що знижують швидкість фільтрування і вихід депарафінізату. Крім того, підвищується вміст оливи в гачі або петролатумі.

Зниження швидкості охолодження розчину викликає утворення агрегатів кристалів, що розділені рідинною фазою та вільно переміщуються в дисперсійному середовищі. Це дозволяє проводити процес депарафінізації з високою швидкістю фільтрування.

Вибір оптимальної швидкості охолодження визначається фракційним складом сировини, його природою і кратністю розчинника.

Зазвичай, швидкість охолодження дистильованої сировини вище, ніж залишкового розчину і знаходиться в межах 30-100°С/год.

Як холодоагенти на установках депарафінізації використовують пропан або аміак, застосування яких дозволяє одержувати оливу з температурою застигання до мінус 20°С. В умовах глибокої депарафінізації для виробництва олив з температурою застигання мінус 30°С і нижче додатково застосовується охолодження пропаном, етаном або етиленом.

Температура кінцевого охолодження (фільтрування) повинна бути нижче заданої температури застигання депарафінізату на величину, яка дорівнює ТЕД (5-10°С) для розчинників, що містять кетон.

### **6.1 Принципова схема установки депарафінізації із застосуванням розчинників**

Установка депарафінізації у виробництві олив є найбільш складною, багатостадійною і коштовною. Витрати на цей процес складають від 30 до 50% від загальної схеми виробництва базових олив.

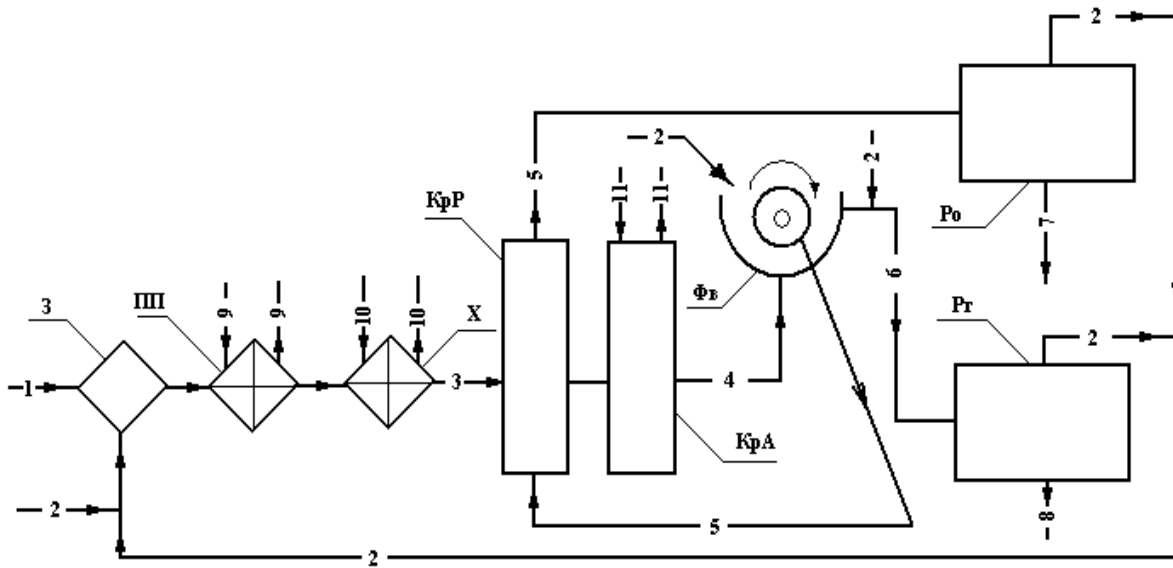
Процес депарафінізації здійснюється безперервно і складається з наступних стадій:

- змішування сировини з розчинником;
- термічна обробка суміші; поступове охолодження розчину сировини до заданої температури, в результаті чого з розчину виділяються кристали твердих вуглеводнів;
- відділення твердої фази від рідинної;
- регенерація розчинників з розчинів депарафінованої оливи, гачу або петролатуму.

Принципова схема процесу представлена на рис. 6.1

Сировина 1 і розчинник 2 змішується у певному співвідношенні в змішувачі 3. Далі розчин піддається термообробці у паровому підігрівачі ПП. Термообробка проводиться за температури 50-70°C для плавлення твердих вуглеводнів, які можуть опинитись в рафінаті. Якщо температура сировини, що подається на установку вище 60°C, то термообробку не проводять. Розчин сировини 3 охолоджується спочатку у водяному холодильнику X, потім в регенеративних кристалізаторах КрР, де хладоагентом служить холодний розчин депарафінованої оливи (фільтрат) 5, і потім в аміачних (етанових, пропанових) кристалізаторах КрА.

Холодна суспензія твердих вуглеводнів в розчині оливи 4 поступає через приймальник (на схемі не зображено) у вакуумні фільтри Фв для відділення твердої фази від рідинної.



3 – змішувач; ПП – паровий підігрівач; X – холодильник;  
 КрР – кристалізатор регенеративний; КрА – кристалізатор аміачний;  
 Фв – фільтр вакуумний; Ро – відділення регенерації розчинника з  
 розчину депарафінованої оливи; Рг – відділення регенерації  
 розчинника з розчину гачу або петролатуму; 1 – сировина;  
 2 – розчинник; 3 – розчин сировини; 4 – суспензія твердих  
 вуглеводнів; 5 – розчин депарафінованої оливи; 6 – розчин гачу або  
 петролатуму; 7 – депарафінована олива; 8 – тверді вуглеводні (гач або  
 петролатум); 9 – конденсат водяної пари; 10 – вода; 11 – аміак.

Рисунок 6.1 – Принципова схема депарафінації з використанням  
 вибіркового розчинника

Осад твердих вуглеводнів на фільтрі промивають холодним розчинником 2 і поступає в шнековий пристрій, куди також додають деяку кількість розчинника 2, що забезпечує переміщення осаду.

В результаті фільтрування отримують розчин депарафінованої оливи 5, що містить 75-80% розчинника, і розчин твердих вуглеводнів (гача або петролатуму) 6 з невеликим вмістом оливи.

Обидва розчини направляють в секції регенерації розчинника Ро і Рг.

Депарафінована олива 7, яка отримується після регенерації надходить на доочищення, а тверді вуглеводні 8 (гач у випадку переробки дистилятної сировини та петролатум із залишкової сировини) – на подальшу переробку з одержанням парафіну або церезину.

Регенерований розчинник повертається в систему.

## 6.2 Основні апарати установки депарафінації олив

**Кристалізатори** призначені для проведення процесу кристалізації компонентів з охолоджених розчинів рафінатів у вибіркових розчинниках. В апаратах утворюються кристали твердих вуглеводнів, а також забезпечується їх зростання по мірі зниження температури. Перемішування розчину поліпшує дифузію речовини, що кристалізується, до поверхні кристалів і прискорює їх зростання. Одночасно з цим вирівнюються температури розчину в усьому об'ємі і на поверхні охолодження. Кристали, які осідають на внутрішніх поверхнях кристалізаторів, знімають скребковими пристроями, які обертаються з невеликою швидкістю.

На установках депарафінації застосовують *кристалізатори з поверхневими пристроями теплопередачі і з безпосереднім змішуванням середовищ.*

Скребкові кристалізатори виготовляються у вигляді горизонтальних багатосекційних апаратів, які схожі на теплообмінники типу «труба в трубі».

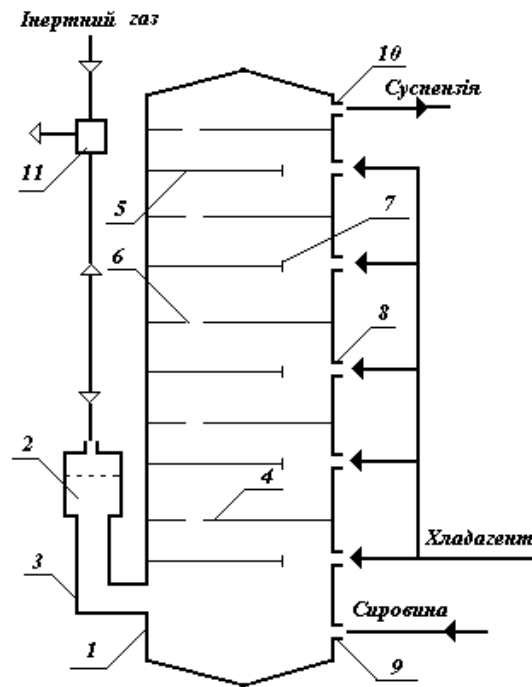
Кристалізатори поділяються на **регенеративні**, в міжтрубних середовищах яких рухається в якості холодоагенту холодильний фільтрат, і на **аміачні, пропанові, етанові**, в яких охолодження здійснюється за рахунок випарювання аміаку, пропану чи етану, відповідно.

**Кристалізатор пульсаційного змішування** (КПЗ) розроблено для процесу депарафінації олив. Застосування



пульсаційного кристалізатора дозволяє поліпшити якість розділення фаз фільтруванням, підвищує вихід депарафінової оливи для рафінату фракції 420-490°C на 3,8-4%, для залишкового рафінату на 4,7-5% одночасно з підвищенням швидкості фільтрування на обох ступенях депарафінізації.

Кристалізатор – це послідовно з'єднані спільні секції (рис. 6.2); він функціонує під атмосферним тиском; в ньому відсутні рухомі частини і пристрої для їх ущільнення, що в значній мірі спрощує його конструкцію і підвищує надійність в експлуатації.



- 1 – корпус кристалізатора 2 – пульсаційна камера; 3 – трубопровід;  
 4, 5 – перегородки; 6 – перетоки; 7 – сопла; 8 – штуцери входу  
 холодагенту; 9 – штуцер входу сировини; 10 – штуцер виходу  
 суспензії; 11 – пульсатор

Рисунок 6.2 – Схема кристалізатора пульсаційного змішування

Внутрішня порожнина барабану поділена радіальними перегородками на секції, які не мають сполучення між собою.

Кристалізатор працює в безперервному режимі з багатопорційною подачею холодоагенту, в якості якого використовується фільтрат другої ступені депарафінізації і охолоджений розчинник. Сировинний потік, рух якого вверх від секції до секції обумовлено надходженням в апарат сировини і холодоагенту, охолоджується по мірі розбавлення. Суспензія, що утворюється, перетікає в приймальну ємність, звідки насосом подається у випарювальні скребкові кристалізатори для доохолодження до температури фільтрування.

На виході із КПЗ температура суспензії складає 2-5°C, що відповідає вимогам процесу.

У випадку реконструкції діючих традиційних установок депарафінізації один КПЗ може замінити шість регенеративних скребкових кристалізаторів, що помітно знижує експлуатаційні витрати, пов'язані з їх обслуговуванням.

На діючих установках частина регенеративних кристалізаторів використовується в якості резерву, а інша частина після відключення приводів скребкових валів служить теплообмінниками для охолодження вологого розчинника фільтрату першої ступені.

**Фільтри.** Для відділення кристалів парафіну і церезину від розчинів оливи використовують барабанні фільтри, які працюють або під вакуумом, або під підвищеним тиском.

Вакуумні фільтри складаються із перфорованого барабану, який вкритий фільтрувальною тканиною, і розподільчого пристрою. Швидкість обертання барабана складає 0,2-0,5 хв<sup>-1</sup>. Барабан вмонтовано в корпус фільтру.

Кожна секція з'єднана з розподільним пристроєм, за допомогою якого здійснюється зміна циклів фільтрування. В середині секцій підтримується вакуум.

Фільтри, які працюють під підвищеним тиском, мають будову аналогічну до вакуумних. Але їх використовують лише для депарафінізації оливних фракцій в пропані.

### **6.3 Варіанти технологічних схем процесу депарафінізації олив**

В процесах депарафінізації олив можуть використовуватися декілька варіантів технологічних схем, які відрізняються ступенями фільтрування і будовою кристалізаторів.

#### **6.3.1 Установа депарафінізації з двоступеневим фільтруванням**

На установці депарафінізації з двоступеневим фільтруванням на першій ступені одержують оливи з низькою температурою застигання – депарафіновану оливу. На другій ступені додатково вилучають оливу з гачу або з петролатуму (фільтрат другої ступені).

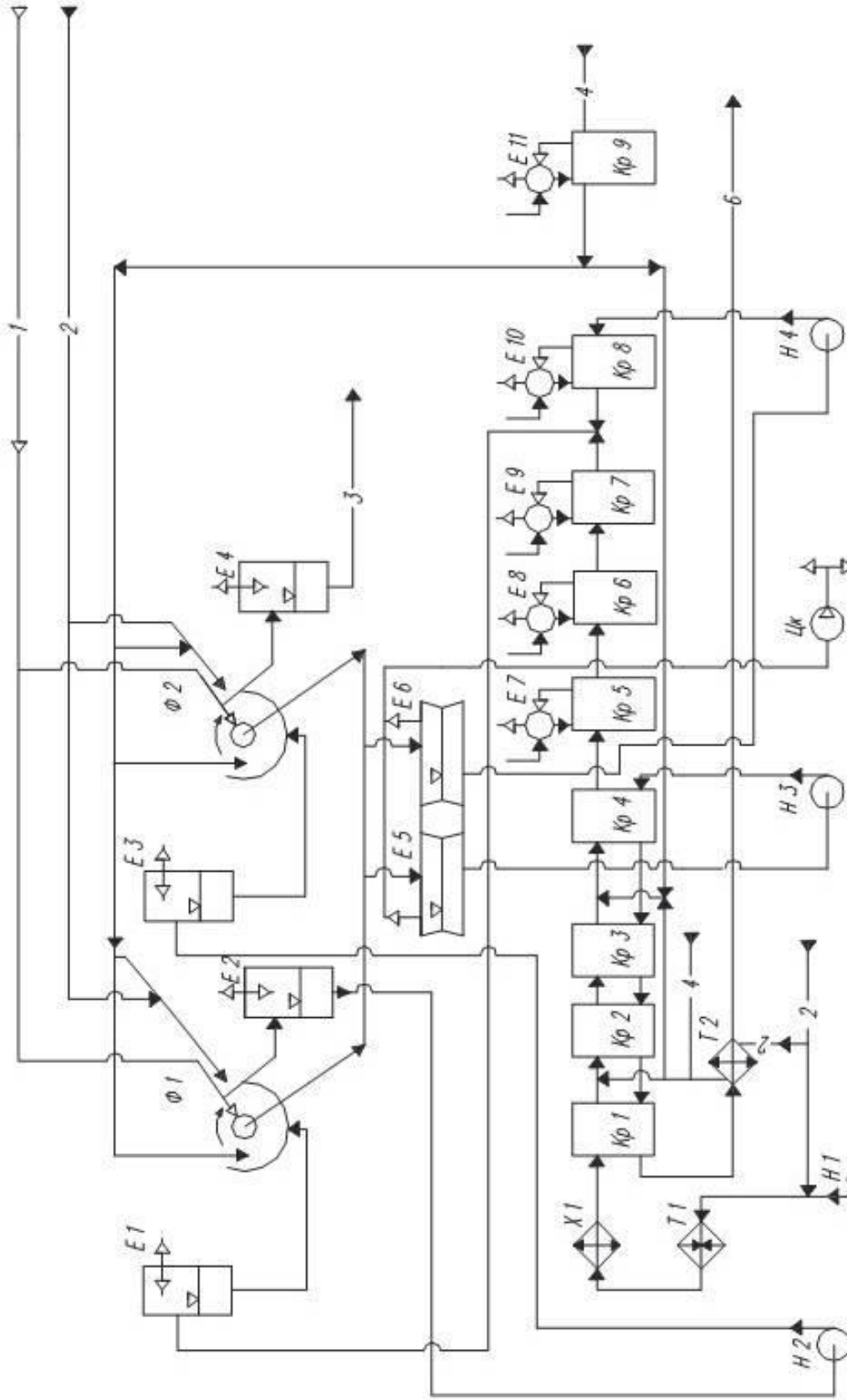
Сировиною є рафінації селективного очищення; цільовий продукт – депарафінована олива. Вихід депарафінованої оливи складає 55-80%.

Орієнтовні температури фільтрування для дистильованої і залишкової сировини, °С:

Дистильована сировина	Залишкова сировина
I ступінь від мінус 25 до мінус 28	від мінус 23 до мінус 25
II ступінь від мінус 15 до мінус 18	від мінус 13 до мінус 15

Основні блоки установки депарафінізації:

- **термообробка;**
- **кристалізація;**
- **фільтрування;**
- **регенерація розчинника із розчинів депарафінованої оливи, гачу або петролатуму.**



**E-1, E-3, E-7-11 – приймачі; E-2, E-4 – збірники; E-5, E-6 – вакуум - приймачі; Ф-1, Ф-2 – вакуум-фільтри; Кр1-Кр4 – регенеративні кристалізатори; Кр5-Кр9 – аміачні кристалізатори; X-1 – водяний холодильник; T-1 – паропідігрівач; T-2 – теплообмінник; H-1 – H-4 – насоси; Цк – вакуумний компресор**  
**Рисунок 6.3 – Технологічна схема установок депарафінації з двоступеневим фільтруванням (відділення кристалізації і фільтрування)**

Технологічна схема установки депарафінації з двоступеневим фільтруванням (відділення кристалізації і фільтрування) представлена на рис. 6.3

Сировина (рафінат) насосом Н1 через паровий підігрівачТ1, водяний холодильник Х1 подається в регенеративні кристалізатори, де охолоджується фільтратом, який надходить з I ступені фільтрування.

*Число кристалізаторів залежить від пропускної здатності установки.*

Сировина змішується з холодним розчинником в двох точках: на виході з кристалізаторів Кр-1 та Кр-3. Розчинник подається насосом із приймачів Е-7–Е-9, охолоджується до температури фільтрування. Охолоджена суспензія твердих вуглеводнів в розчині оливи надходить в приймач Е-1, а звідти самопливом – в вакуумні фільтри Ф-1 першої ступені. Рівень суспензії в вакуумних фільтрах регулюється регулятором рівня, який зв'язаний з лінією її подачі. Фільтрат I ступені (розчин депарафінованої оливи) збирається у вакуум-приймачі Е-5, звідки насосом Н-2 подається протитечією до розчину сировини через регенеративні кристалізатори і теплообмінник Т-2 для охолодження вологого розчинника і направляється в секцію регенерації розчинника. Осад промивається холодним розчинником, який попередньо охолоджується в кристалізаторі Кр-9.

Осад, який знімають з фільтрів I ступені, розбавляється розчинником і одержана суспензія направляється у збірник Е-2.

Наступним етапом, суспензія насосом Н-3 подається в приймач Е-3 для забезпечення вакуумних фільтрів Ф-2 II ступені. Фільтрат II ступені надходить в вакуум-приймач Е-6, звідки насосом Н-4 через кристалізатор Кр-8 подається на заключне розбавлення охолодженої суспензії, яка виходить із кристалізатора Кр-7. Осад з фільтрів II ступені розбавляється розчинником і направляється в збірник Е-4. Потім суспензія направляється у відділення регенерації

розчинника. Вакуум на фільтрах утворюється за рахунок відкачки інертного газу з вакуум-приймачів Е-5 та Е-6.

### 6.3.2 Установа суміщеного процесу депарафінації і видалення олив

Установа суміщеного процесу депарафінації і видалення олив призначена для одержання олив з низькою температурою застигання і одночасним виділенням парафіну або церезину.

Процес видалення олив проводиться за умови масового співвідношення розчинника до сировини (8-10):1 і за температури від мінус 10 до плюс 25°C. Реалізація цих процесів на установці знижує експлуатаційні витрати, витрати пари і електроенергії, поліпшує в порівнянні з іншими працюючими установками техніко-економічні показники.

Сировина установки – рафінація селективного очищення. Цільовий продукт – депарафінована олива з низькою температурою застигання, парафін або церезин; побічний – відходи знеоливлення.

Вихід депарафінованої оливи складає 65-85% мас., парафіну або церезину – 12-15 % мас. і відходів видалення олив або слоп-воску – 16-18 % мас.

Температура фільтрування для дистильованої і залишкової сировини, °C:

Ступінь	Дистильована сировина	Залишкова сировина
I	від мінус 25 до мінус 28	від мінус 23 до мінус 25
II	від мінус 5 до мінус 10	від мінус 3 до мінус 5
III	від 0 до мінус 5	від плюс 5 до плюс 8

Основні блоки установки:

- кристалізація;
- фільтрування;
- регенерація розчинника із розчинів депарафінованої оливи, парафіну або церезину і відходів видалення олив.



Технологічна схема блоку кристалізації і фільтрування наведена на рис. 6.4

Сировина (рафінат) насосом Н-1 через паровий підігрівач Т-1 і водяний холодильник Х-1 подається в регенеративні кристалізатори Кр-1 і Кр-3 сировина розбавляється холодним розчинником.

Розчинник подається насосами із приймачів сухого і вологого розчинників (на схемі не показані). Із регенеративних кристалізаторів розчин сировини надходить в аміачні кристалізатори Кр-5-7, де за рахунок випаровування холодоагенту (аміаку або пропану), який подається з приймачів Е-7-9, охолоджується до температури фільтрування. Охолоджена суспензія твердих вуглеводнів в розчині оливи надходить в приймач Е-1, а звідти – самопливом в вакуумні фільтри Ф-1 першого ступеня.

Рівень суспензії у вакуумних фільтрах регулюється регулятором рівня, який зв'язаний з лінією її подачі.

Фільтрат першого ступеня (розчин депарафінової оливи) збирається в вакуум-приймачі Е-7, звідки насосом Н-3 подається протитечією до розчину сировини через регенеративні кристалізатори, далі – через теплообмінники Т-2 і Т-3, де охолоджуються сухий і вологий розчинники, і надходить в приймач (на схемі не показаний).

Далі розчин депарафінованої оливи направляється в секцію регенерації розчинника. Осад на фільтрі промивається холодним розчинником. Розчинник попередньо охолоджується в кристалізаторі Кр-9. Осад, який знімають з фільтрів першого ступеня, розбавляється розчинником і суспензія, надходить у збірник Е-2. Звідки суспензія насосом Н-2 подається в приймач Е-3 на вакуумні фільтри Ф-2 другого ступеня.



Фільтрат другого ступеня надходить у вакуум-приймач Е-8, звідки насосом Н-4 через кристалізатор Кр-8 подається на кінцеве розбавлення охолодженою суспензією, яка виходить з кристалізатора Кр-7. Осад з фільтрів другого ступеня розбавляється розчинником і направляється у збірник Е-4, з якого суспензія насосом Н-5 подається в приймач Е-5, для живлення вакуумних фільтрів Ф-3 третього ступеня. Фільтрат третього ступеня накопичується у вакуумному приймачі Е-9 і далі направляється в секцію регенерації розчинника. Осад з фільтрів третього ступеня розбавляється розчинником і надходить у збірник Е-6 і з нього направляється в секцію регенерації розчинника.

### 6.3.3 Депарафінізація із застосуванням кристалізатора пульсаційного змішування

Установка призначена для очищення нафтових олив з низькою температурою застигання з застосуванням кристалізатора пульсаційного змішування (заміняє регенеративні шкребкові кристалізатори). Цей тип кристалізатора призначений для використання в процесах депарафінації широкого переліку видів сировини, рафінатів дистилятних фракцій і залишку.

Технологічна схема установки депарафінації з застосуванням кристалізатора пульсаційного змішування, що входить до відділення кристалізації і фільтрування представлена на рис. 6.5.

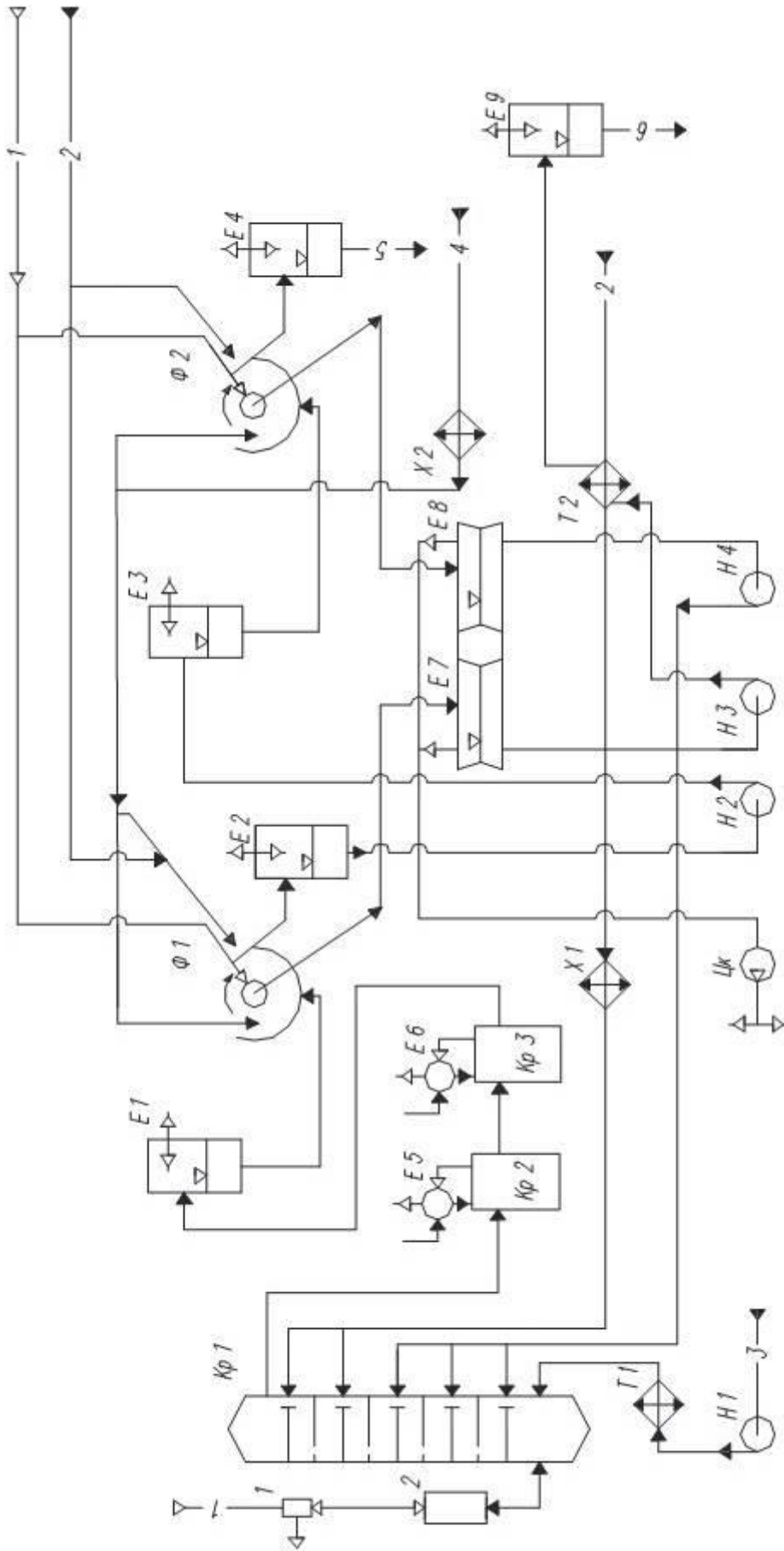
Сировина (рафінат) насосом Н-1 прокачується через паровий підігрівач Т-1 і надходить в нижню частину пульсаційного кристалізатора Кр-1, в верхню частину якого вводиться порційно розчинник, попередньо охолоджений в теплообміннику Т-2 і аміачному холодильнику Х-1. В нижню

частину кристалізатора Кр-1 насосом Н-4 із вакуум-приймача Е-8 також порційно подається фільтрат другого ступеня. Суспензія твердих вуглеводнів, яка виходить з верху кристалізатора Кр-1, охолоджується в кристалізаторах Кр-2 і Кр-3 за рахунок холодоагенту (аміаку або пропану) до температури фільтрування і збирається в приймачі Е-1, звідки самопливом надходить у фільтри Ф-1 першого ступеня. Рівень суспензії в вакуумних фільтрах підтримується регулятором рівня, який зв'язаний з лінією її подачі. Фільтрат першого ступеня надходить в вакуум-приймач Е-7, звідки насосом Н-3 через теплообмінник Т-2, де охолоджується розчинник для розбавлення сировини, подається в приймач Е-9, із якого розчин депарафінованої оливи направляється в секцію регенерації розчинника.

Осад на вакуумному фільтрі промивається розчинником, який попередньо охолоджується в аміачному холодильнику Х-2. Потім осад підсушується, віддувається інертним газом від фільтрувальної тканини, знімається ножом, розбавляється розчинником і виводиться шнеком в збірник Е-2. Зі збірника Е-2 насосом Н-2 суспензія подається в приймач Е-3, звідки самопливом надходить на вакуумні фільтри Ф-2 другого ступеня.

Фільтрат другого ступеня збирається у вакуум-приймачі Е-8 і потім насосом Н-4 подається в пульсаційний кристалізатор Кр-1 для розбавлення сировини.

Осад на вакуумному фільтрі промивається розчинником, підсушується, віддувається інертним газом, розбавляється розчинником, накопичується в збірнику Е-4, звідки направляється в секцію регенерації розчинника. Вакуум на фільтрах створюється за рахунок відсмоктування інертного газу з приймачів Е-7 і Е-8.



1 – пульсатор; 2 – пульсаційна камера; КР<sub>1</sub> – кристалізатор пульсаційного змішування; КР<sub>2</sub>, КР<sub>3</sub> – аміачні кристалізатори; Е<sub>1</sub>, Е<sub>3</sub>, Е<sub>5</sub>, Е<sub>6</sub>, Е<sub>9</sub> – приймачі; Е<sub>2</sub>, Е<sub>4</sub> – збірники; Е<sub>7</sub>, Е<sub>8</sub> – вакуумприймачі; Ф<sub>1</sub>, Ф<sub>2</sub> – вакуумні фільтри; Х<sub>1</sub>, Х<sub>2</sub> – аміачні холодильники; Т<sub>1</sub> – паропідігрівач; Т<sub>2</sub> – теплообмінник; Н<sub>1-4</sub> – насоси;

Цк – вакуумний компресор

Рисунок 6.5 – Технологічна схема установки депарафінації з застосуванням кристалізатора пульсаційного змішування (відділення кристалізації і фільтрування)

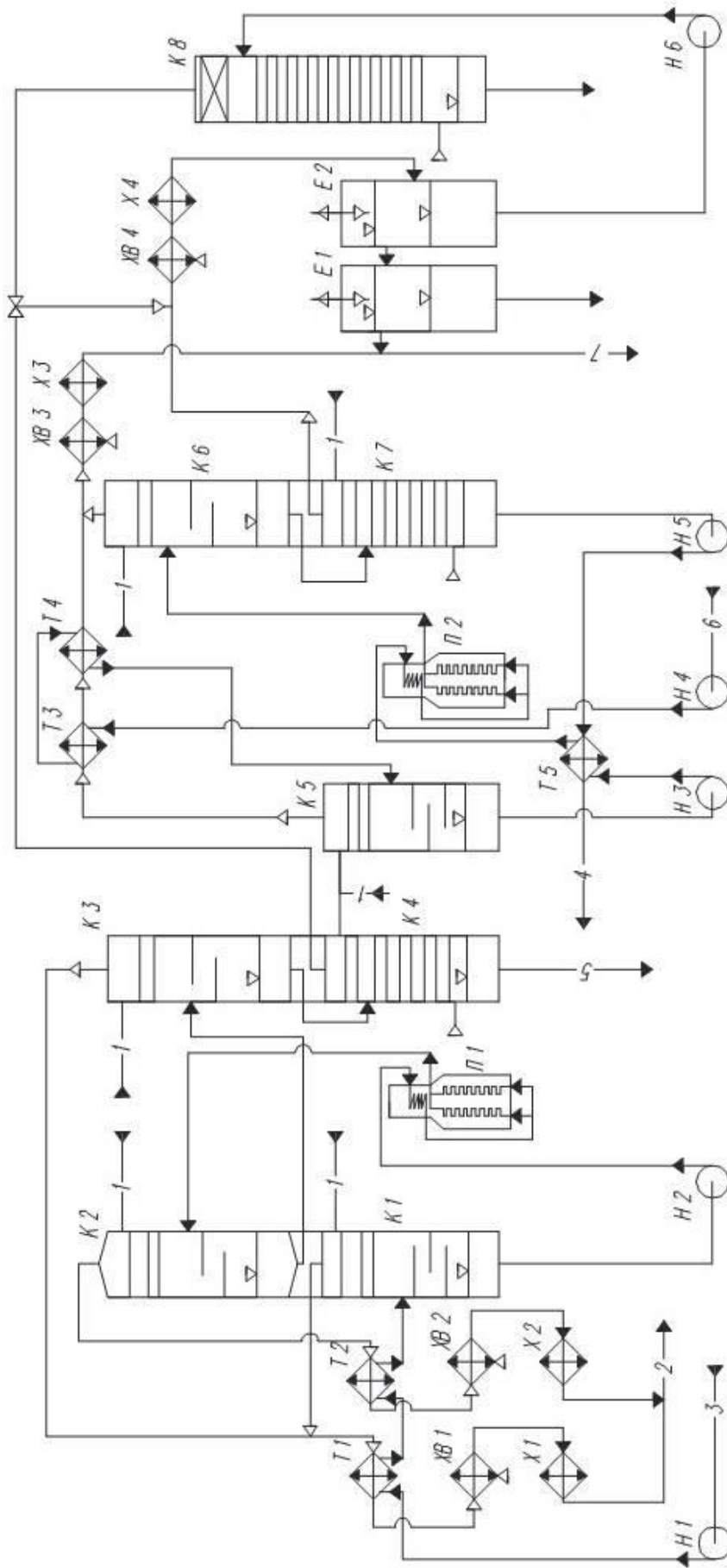
#### 6.3.4 Регенерація розчинника

Регенерація розчинника з розчинів депарафінованої оливи, фільтрату розбавлення оливи, парафіну (церезину) здійснюється шляхом ступінчатої евапорації (ступінчатого випарювання) розчинника за температури не вище 200°C і тиску не більше 0,3 МПа та відпарювання залишків розчинника водяною парою у колонах відпарювання. Ступеневе випарювання дозволяє раціонально використовувати тепло парів регенованого розчинника. В регенованих продуктах розчинник має бути відсутній.

Технологічна схема процесу наведена на рис. 6.6.

Розчин депарафінованої оливи (фільтрат) подається насосом Н-1 через теплообмінники Т-1, Т-2 в колону К-1. В колоні пари розчинника відділяються від рідини і виходять з колони. Далі пари розчинника конденсуються в міжтрубному просторі теплообмінника Т-1, апараті повітряного охолодження ХВ-1 і в холодильнику Х-1. З водяного холодильника конденсат надходить в приймач сухого розчинника (на схемі не показаний). Рідина, яка виводиться з низу колони К-1, насосом Н-2 подається через трубний простір печі П-1 в колону К-2, де підтримується тиск 0,2-0,35 МПа. Пари розчинника, які виходять з колони К-2, охолоджуються і конденсуються послідовно в теплообміннику Т-2 і апараті повітряного охолодження ХВ-2. Конденсат після водяного холодильника Х-2, накопичується в приймачі сухого розчинника.

Залишок знизу колони К-2 за рахунок перепаду тиску надходить у вигляді рідинної емульсії в колону К-3. Пари, які виходять з колони К-3 об'єднуються з парами, що виходять із колони К-1.



К-1-3 – колони для сепарації парів сухого розчинника; К-4, К-7 – відпарні колони; К-5, К-6 – колони в секції регенерації розчинника і розчину гачу (петролатуму); К-8 – кетонова колона;  
 Т-1-5 – теплообмінники; Х-1-4 – водяні холодильники; ХВ-1-4 – апарати повітряного охолодження;  
 Е-1 – збірник; Е-2 – відстійник; П-1, П-2 – печі; Н-1-6 – насоси  
 Рисунок 6.6 – Технологічна схема регенерації розчинника на установці депарафінації рафінатів

Збіднена розчинником рідина перетікає з колони К-3 через гідравлічний затвор у колону випарювання К-4, з якої залишки розчинника відганяються гострою водяною парою. Депарафінована олива, яка відводиться з низу колони К-4, направляється через холодильник в проміжний резервуар (на схемі не показаний).

Основна кількість розчинника регенерується в перших двох ступенях (колони К-1 і К-2) за температури близько 100 і 155-170°C відповідно. Для попередження «заоливлення» розчинника на верхні тарілки колони подається розчинник в якості зрошення.

Суміш парів розчинника і води, яка виходить із колони К-4, конденсується в апараті повітряного охолодження ХВ-4 і охолоджується в холодильнику Х-4. Далі конденсат направляється у відстійник Е-2, з якого верхній шар (вода в розчиннику) перетікає в збірник вологого розчинника Е-1.

*Регенерація розчинника із розчину гачу (петролатуму) здійснюється в три або чотири ступеня.*

Розчин гачу насосом Н-4 прокачується через теплообмінники Т-3, Т-4, апарат повітряного охолодження ХВ-3, охолоджується в водяному холодильнику Х-3; конденсат стікає в приймач вологого розчинника. Залишок з низу колони К-5 насосом Н-3 прокачується через теплообмінник Т-5, піч П-2, подається в колону К-6, перетікає у колону відпарювання К-7. Для конденсації суміші парів розчинника і води, які виходять з верху колони К-7, служить конденсатор-холодильник ХВ-4 і холодильник Х-4; конденсат надходить у відстійник Е-2. Гач знизу колони К-7 направляється через теплообмінник Т-5 в резервуар (на схемі не показаний).

Обводнений розчинник у відстійнику Е-2 розділяється на два шари. Верхній шар (вода в розчиннику) перетікає в приймач вологого розчинника Е1, де розчинник додатково відстоюється від води. Нижній шар (розчинник у воді) який

містить до 15 % мас. розчинника, подається насосом Н-6 в колону К-8. Суміш парів розчинника і води, яка виходить з цієї колони, конденсується в холодильнику-конденсаторі, охолоджується в холодильнику Х-4; конденсат стікає у відстійник Е-2. Надлишок води відводиться знизу колони К-8 в каналізацію. Температурний режим колони К-8 регулюють зміною подачі водяної пари під нижню тарілку колони. Температура на верху колони 80-90°C, в нижній частині близько 110°C, процес здійснюється у вакуумі.

Основна кількість розчинника з розчину гачу регенерують на першому ступені (колона К-5) за температури ~ 110°C і надлишкового тиску до 0,07 МПа. В кожній з колон К-4, К-7, К-8 – по 16-20 тарілок. Головне призначення колон К-1-3, К-5, К-6 – це розділення сумішей живлення на парову і рідку фази. В верхніх частинах цих колон розташовують 2-4 тарілки, на які в якості зрошення подають розчинник, що перешкоджає виносу паром крапель оливи або гачу. Температура оливи внизу колони К-4 і гачу на виході колони К-7 становить 155-165°C. Черножуков М.І. приводить порівняльні дані по рівню витрат на процеси виробництва олив.

Таблиця 6.1 – Частка витрат (%) в загальному балансі процесів виробництва олив

Процеси	Нафта		
	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Деасфальтизація	35,9	46,0	38,6
Селективне очищення	14,7	21,1	12,5
Депарафінізація	43,9	29,7	46,4
Гідроочищення	5,5	3,2	2,5
Всього	100,0	100,0	100,0

У зв'язку з тим, що на процес депарафінізації витрачається значна частка затрат в загальному балансі, його удосконаленню приділяється особлива увага.

Серед ефективних заходів можна назвати розробку та впровадження кристалізаторів змішування з механічним перемішуванням або з пневматичним пульсаційним перемішуванням суспензії (КПЗ).

З метою керування процесами кристалізації парафінів вуглеводнів пропонується використовувати модифікатори структури. Дія модифікаторів полягає в їх адсорбції на поверхні кристалів, які зростають, що дозволяє регулювати розміри і ступінь їх агрегування, а також змінювати кількість рідкої фази, яка залишається в кристалах.

Як модифікатори використовують різноманітні класи низько- і високомолекулярних поверхнево активних речовин і їх композиції.

Частіше за все це промислові багатофункціональні алкілсаліцилатні присадки. Досвід застосування таких присадок на заводах різних країн підтвердив можливість покращення показників процесу.

Застосовуються присадки «Детереол-50» (0,01-0,0005%); ПМА «Д» (0,05-0,001%); SDA – 1613 фірми Shell (0,1-0,001%).

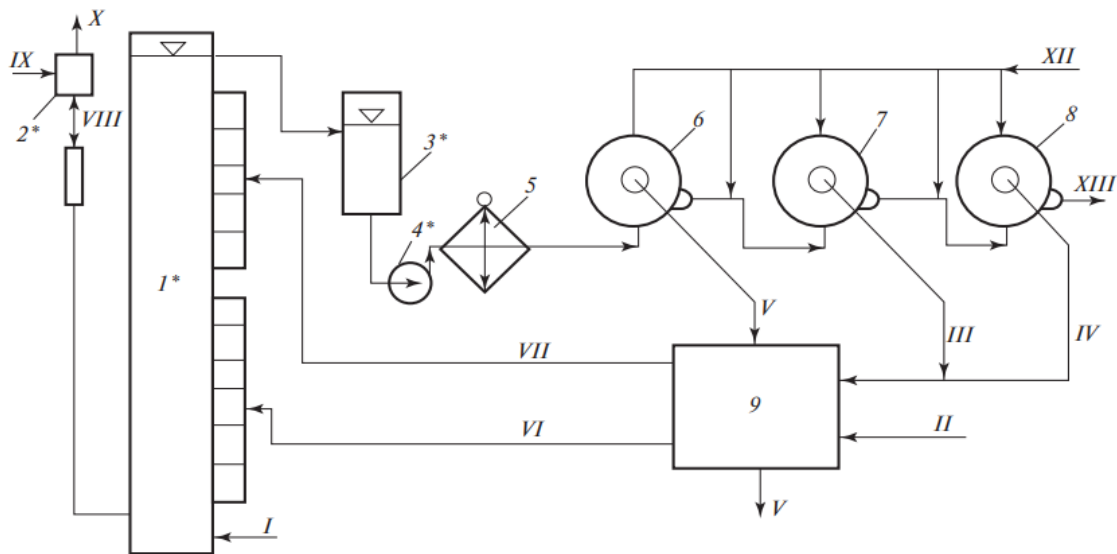
Суттєвий вплив на ефективність процесів депарафінізації олив дає підбір нових розчинників. Серед них суміші дихлоретану і метилхлориду, ацетонітрилу і толуолу, алкілізобутилкетону з толуолом, диметилдиоксану з толуолом.

Принципова технологічна схема процесу триступеневої депарафінізації після включення пульсаційного кристалізатора наведено на рис. 6.7.

Наведені вище технології не дозволяють повністю виключити застосування скребкових кристалізаторів, що характеризуються малою ефективністю теплопередачі, низькою надійністю в експлуатації та потребують високих



витрат на ремонт та обслуговування. Крім того, кристали низькомолекулярних «м'яких» парафінів, що виділяються за більш високих температур і «твердих» парафінів, що виділяються з розчину сировини в умовах низьких температурах, утворюють полідисперсну тверду фазу, яка негативно позначається на фільтраційних характеристиках одержуваної суспензії.



1 – кристалізатор пульсаційний; 2 – пульсатор; 3 – ємність; 4 – насос; 5 – кристалізатори випарювання; 6, 7, 8 – фільтри відповідно першої, другої і третьої ступеней депарафінізації; 9 – теплообмінники; 10 – пропановий холодильник; I – сировина; II – фільтрат другого ступеня; III – сухий розчинник; IV – фільтрат першого ступеня; V – імпульси стисненого інертного газу; VI, VII – інертний газ відповідно в пульсатор та лінію вихлопу; VIII – суспензія з пульсаційного кристалізатора; IX – розчинник на промивання та розведення опадів; X – осад парафіну; XI – фільтрат третього ступеня (знеоливліювання)

Рисунок 6.7 – Принципова технологічна схема включення пульсаційного кристалізатора (зірочками відзначено встановлене нове обладнання)

У комбінованому процесі депарафінізації-знеоливліювання, підвищення температури на наступних стадіях фільтрування (знеоливліювання гачу) пов'язано з непродуктивними втратами холоду суспензії, одержаної на

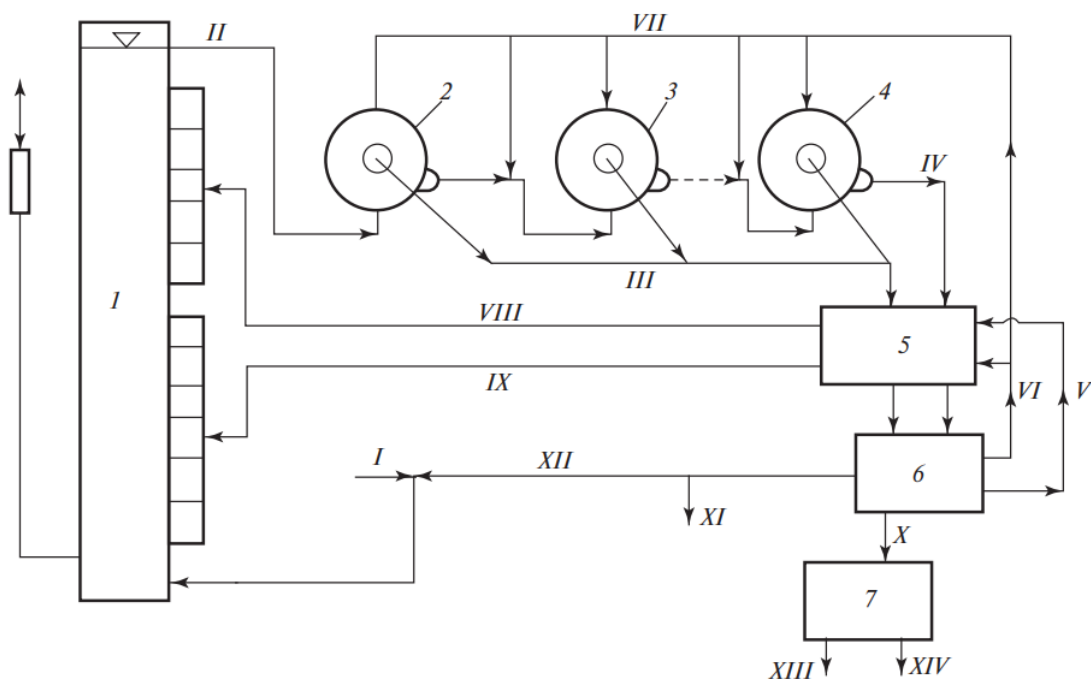
стадії депарафінізації. Нові напрямки впровадження пульсаційних кристалізаторів передбачають повну відмову від застосування скребкових кристалізаторів – регенеративних та випарних (аміачних або пропанових).

В результаті теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологію, що дозволяє підвищити швидкість фільтрування суспензії, збільшити вихід олії з необхідною температурою застигання з поліпшенням її якості, знизити вміст оливи у парафіні за умови повної відмови від використання скребкових кристалізаторів – регенеративних та випарних.

Одержана в пульсаційному кристалізатор парафінова суспензія без подальшого охолодження піддається фільтруванню в дві або більше ступенів з одержанням парафіну (рис. 6.8).

У сировину з низьким вмістом твердих парафінів перед подачею його в пульсаційний кристалізатор додають парафін, одержаний на останній стадії фільтрування після відділення від нього розчинника, у кількості, що забезпечує вміст твердих парафінів у сировинній суміші, що утворюється на рівні 22-25 % мас. Таким чином, частина парафіну подається на розведення сировини, утворюючи циркулюючий у системі потік.

Балансова кількість парафіну відбирається у вигляді готової продукції. У випадку необхідності цей парафін може далі піддаватися контактному очищенню або гідроочищенню. Збільшення у разі потреби концентрації твердих парафінів у сировинній суміші сприяє одержанню в пульсаційному кристалізаторі суспензії, фільтрування якої за відносно високої температури, що відповідає температурі знеоливлювання гачів, забезпечує високу ефективність розподілу: зниження вмісту оливи в парафіні з підвищенням виходу суміші фільтратів.



1 – пульсаційний кристалізатор; 2, 3, 4 – фільтри відповідно першого, другого і третього ступенів; 5 – блок утилізації холоду продуктів фільтрування та охолодження розчинника в пропанових (аміачних) холодильниках; 6 – блок регенерації розчинника; 7 – блок гідроочищення та каталітичної депарафінації суміші фільтратів; I – сировина; II – суспензія; III – суміш розчинів фільтратів знеоливлуювання; IV – осад парафіну; V, VI – відповідно сухий і вологий розчинники; VII – охолоджений вологий розчинник на розведення та промивання опадів; VIII, IX – охолоджені відповідно сухий та вологий розчинники; X – суміш фільтратів; XI – парафін; XII – парафін на циркуляцію; XIII – депарафінована олива; XIV – побічні продукти реакцій

Рисунок 6.8 – Принципова схема комбінованого процесу одержання парафінів та олив, що поєднує знеоливлення сольвентами та каталітичну депарафінацію, з застосуванням пульсаційного кристалізатора

Суміш із фільтратів двох або більше ступенів фільтрування після регенерації з неї розчинника піддається каталітичній депарафінації з одержанням депарафінованої оливи заданої температури застигання.

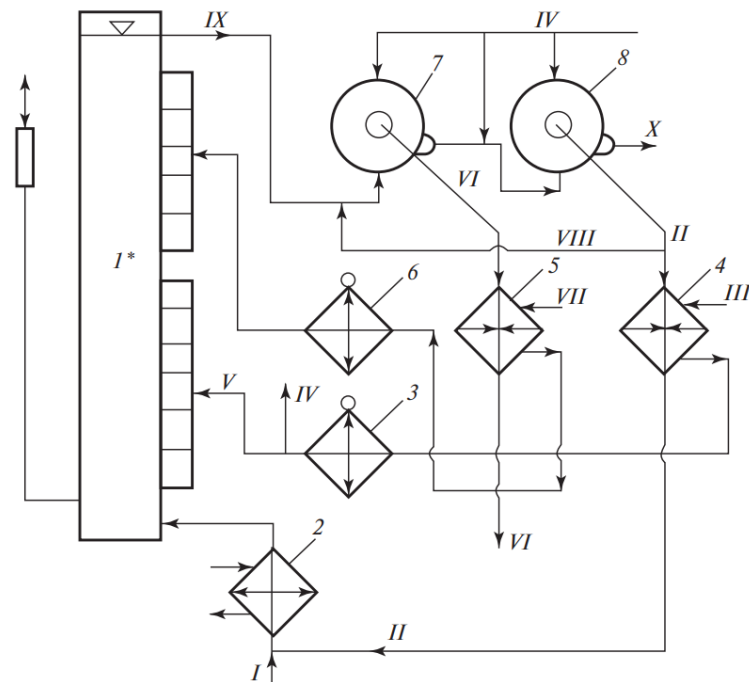
Це забезпечує підвищення виходу олив поряд зі збільшенням індексу її в'язкості. Можливо послідовне проведення двох процесів: гідроочищення суміші фільтратів та їх каталітичної депарафінації.

Запропонована технологія дозволяє підвищити вихід депарафінованої оливи з заданою температурою застигання на 4 % мас. (у розрахунку на сировину – рафінат). Вміст оливи в парафіні знижується з 2 до 0,8%, що дає можливість отримувати замість технічного парафіну марки Т-2 харчовий парафін марки П-2 (після гідроочищення або контактного очищення). Вихід парафіну не знижується, незважаючи на наявність втрат у вигляді легких нафтопродуктів – побічних продуктів реакцій, що протікають на стадії каталітичної депарафінації. Це пояснюється тим, що в процесі, взятому за основу, кількість утвореного побічного продукту, фільтрату знеоливлювання, в 1,5 рази більше. Причому з цим продуктом втрачаються оливні та парафінові компоненти сировини. Побічні продукти каталітичної реакції депарафінації направляються в паливну систему заводу, куди, як правило, надходить фільтрат знеоливлювання.

Слід зазначити, що введення у сировинний потік у зазначеній кількості твердих парафінів можливе тільки за умови застосування об'ємного кристалізатора, яким є пульсаційний.

Повна відмова від застосування скребкових кристалізаторів (регенеративних і випарних) спрощує апаратурне оформлення установки, знижує експлуатаційні витрати на ремонт та обслуговування обладнання. У зв'язку з відсутністю необхідності в охолодженні суспензії до низьких температур більш ніж у 2 рази знижується навантаження на холодильне відділення.

Принципова технологічна схема установки депарафінації або знеоливлення з використанням пульсаційного кристалізатора в режимі одержання парафінів наведено на рис. 6.9.



1 – пульсаційний кристалізатор; 2, 4, 5 – теплообмінники; 3, 6 – випарні холодильники; 7, 8 – фільтри відповідно першої та другої щаблів фільтрування; I – сировина (гач); II, VIII – потоки розчину фільтрату другого ступеня; III, IV, V – потоки вологого розчинника; VI – фільтрат першого ступеня; VII – сухий розчинник; IX – сировинна суспензія; X – осад парафіну

Рисунок 6.9 – Принципова схема установки знеоливлення гачів з застосуванням пульсаційного кристалізатора

Переведення установки депарафінації в режим знеоливлення гачів з застосуванням пульсаційного кристалізатора забезпечить одержання глибоко знеоливлених парафінів з гачів, що виробляються на інших установках депарафінації. Для включення пульсаційного кристалізатора знадобиться мінімальна зміна технологічної схеми.

Аналіз результатів промислового впровадження пульсаційних кристалізаторів та перспективи використання цього обладнання показали такі переваги:

- збільшення відбору депарафінованої олії з одночасним зниженням вмісту олії в гачі або парафіні;

– у разі заміни одним пульсаційним кристалізатором всіх регенеративних скребкових кристалізаторів – підвищення надійності кристалізаційного обладнання в результаті спрощення його конструкції та технології одержання парафінових суспензій, зниження енергоспоживання блоком кристалізації;

– зниження експлуатаційних витрат на ремонт та обслуговування скребкових кристалізаторів внаслідок скорочення їх загального числа – у роботі залишаються лише випарні скребкові кристалізатори для охолодження суспензії до температури фільтрування;

– скорочення втрат вибірових розчинників, оскільки герметичність пульсаційного кристалізатора вища, ніж регенеративних скребкових кристалізаторів (відсутні ущільнення валів скребкових механізмів), і, отже, підвищення екологічної безпеки виробництва;

– у разі залучення каталітичної депарафінізації в комбінований процес знеоливлення олив та гачів, відбувається повне виключення скребкових кристалізаторів. Це дозволить застосовувати низьконапірні насоси для подачі сировинної суміші у працюючий без надлишкового тиску пульсаційний кристалізатор, а також виключити зі схеми насос для подачі суспензії з проміжної ємності пульсаційного кристалізатора, виключити випарні скребкові кристалізатори. Це скоротить енергоспоживання, а також дозволить виключити проміжну ємність;

– відсутність необхідності у гарячому промиванні пульсаційного кристалізатора.

Пульсаційний кристалізатор, пульсатор, система одержання та подачі холодоагенту показали необхідну надійність в експлуатації.

#### 6.4 Розрахунок пульсаційного кристалізатора змішування

Для визначення діаметра колонного кристалізатора змішування пульсаційного, в якості вихідних даних використовують значення допустимої фіктивної швидкості рафінату оливної фракції, розчинників і суспензії, які послідовно підіймаються по колоні кристалізатора. Ця швидкість на основі практичних даних коливається в межах 0,025-0,065 м/с.

Приймається для розрахунку середнє значення:  
 $W_{\phi} = 0,045$  м/с.

Діаметр кристалізатора  $d_{кр}$  визначають по формулі:

$$d_{кр} = \sqrt{\frac{4V_{сусп}}{\pi W_{\phi}}}, \text{ м} \quad (6.1)$$

де  $V_{сусп}$  – об'ємна витрата суспензії у верхній частині кристалізатора, м<sup>3</sup>/с:

$$V_{сусп} = \frac{G_{сусп}}{\rho_{сусп}}, \quad (6.2)$$

де  $G_{сусп}$  – масова витрата суспензії на виході з кристалізатора, кг/с;

$\rho_{сусп}$  – середня густина суспензії, кг/м<sup>3</sup> ;

$\rho_{сусп} = 850$  кг/м<sup>3</sup>.

Тоді:

$$V_{сусп} = \frac{2041667}{3600 \cdot 850} = 0,067 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

$$d_{кр} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,067}{\pi \cdot 0,045}} = 1,38 \text{ м}$$

Приймається стандартні значення діаметра,  $d_{кр}=1,4$  м (1400 мм).

Уточнене значення фіктивної швидкості суспензії розраховується за формулою:

$$W_{\phi} = \frac{4V_{сусп}}{\pi d_{кр}^2} \quad (6.3)$$

$$W_{\phi} = \frac{4 \cdot 0,067}{\pi \cdot 1,4^2} = 0,043 \frac{м}{с}$$

Для визначення висоти кристалізатора враховують час, необхідний для утворення і наступного формування кристалів парафінів. Згідно практичних даних для цього необхідно близько 6 хвилин ( $\tau = 360$  с).

Тоді висота кристалізаційної зони  $H_{кр}$  може бути визначена згідно виразу:

$$H_{кр} = W_{\phi} * \tau \quad (6.4)$$

$$H_{кр} = 0,043 * 360 = 15,4 м$$

Для інтенсифікації процесу кристалізації і забезпечення рівномірного вводу холодного розчинника вздовж кристалізатора, апарат обладнується секціями, які складаються з двох тарілок. Одна сегментна, а друга цільна, але обладнана соплами для проходження суспензії і вводу розчинників.

Тоді необхідна поверхня теплопередачі буде визначена по формулі:

$$F = \frac{Q}{K * \Delta t_{сер}^2} \quad (6.5)$$

$$F = \frac{2466 \cdot 10000}{650 \cdot 46} = 82,5 м^2$$



Вибирається стандартний кристалізатор з наступними технічними характеристиками:

- поверхня теплообміну  $F=85 \text{ м}^2$ ;
- труби зовнішні: діаметр 205x7 мм;  
довжина 12875 мм;  
кількість 12 шт;
- труби внутрішні: діаметр 148x10 мм;  
довжина 13388 мм.

Запас теплообмінної поверхні:

$$\Delta = \frac{85 - 82,5}{82,5} \cdot 100\% = 3,03\%$$

Діаметр штуцерів для вводу і виводу розчину рафінату і розчину депарафінованої оливи розраховується за формулами (6.1, 6.2):

$$V_{раф} = \frac{204166}{3600 \cdot 850} = 0,0667 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Швидкість руху суспензії 0,5-1 м/с.

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0667}{\pi \cdot 0,5}} = 0,412 \text{ м}$$

Приймається діаметр 450 мм.

Розмір секції по висоті  $h_{секц.}=0,9 \text{ м}$ .

Тоді кількість секцій становить:

$$n_{секц.} = \frac{H_{кр}}{h_{секц.}}, \tag{6.6}$$

де  $H_{кр}$  – висота кристалізаційної зони, м;

$h_{секц.}$  – висота секції, м.

$$n_{\text{секц.}} = \frac{15,4}{0,9} = 17,1$$

Приймається ціле число секцій,  $n_{\text{секц.}} = 18$  шт.

Висота кристалізаційної зони після уточнення становить:

$$H_{\text{кр}} = n_{\text{кр}} \cdot h_{\text{секц.}} = 18 \cdot 0,9 = 15,3 \text{ м}$$

Для організації вводу оливної фракції додатково приймається запас по висоті в нижній частині апарата  $h_{\text{низ.}} = d_{\text{кр.}}$  і в верхній частині для виводу суспензії.

$$h_{\text{верх.}} = 1,6d_{\text{кр}}$$

Тоді загальна висота кристалізатора складе:

$$H_{\text{кр.заг}} = H_{\text{кр}} + h_{\text{низ.}} + h_{\text{верх.}} = 15,3 + 1,4 + 1,6 \cdot 1,4 = 18,9 \text{ м}$$

За результатами розрахунку, кристалізатор являє собою циліндричний апарат, який розділено горизонтальними глухими перегородками з поодинокими отворами на 18 секцій. Кожну секцію розділено перегородкою із соплом на два рівних об'єма.

Апарат оснащено виносною пульскамерою, з'єднаною з корпусом кристалізатора.

Кристалізатор оснащено штуцером вводу сировини, виходу суспензії, а також штуцерами для установки: регулятора рівню, термопар, датчика тиску та іншими технологічними штуцерами (схема апарату аналогічна рис. 6.2).

Для обслуговування кристалізатора під час ремонту, догляду передбачено 2 люки, а в кожній горизонтальній перегородці – лаз, який закрито сферичною кришкою.

Кристалізатор оснащено опорою висотою 1800 мм.

Габаритні розміри апарату:

висота, мм 21455

діаметр, мм 1400

#### 6.4.1 Розрахунок пульсаційної системи кристалізатора

Для більш повного перемішування розчинника з оливною фракцією, підвищення інтенсифікації процесів формування і росту кристалів, на реакційну систему накладають імпульси за допомогою мембранного пульсатора.

Якщо амплітуда коливань рідини  $h_{\text{кол}}$  буде складати 0,02 м, а частота коливань  $f=30 \text{ с}^{-1}$ , то об'єм рідини, який буде виштовхуватися під час одного імпульсу складе:

$$V_{\text{имп}} = h_{\text{кол}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{\text{кр}}^2}{4} \quad (6.7)$$

$$V_{\text{имп}} = 0,02 \frac{\pi \cdot 1,4^2}{4} = 0,031 \text{ м}^3$$

Для цього в мембранний пульсатор необхідно подати такий об'єм азоту під робочим тиском, який відповідає тиску в нижній частині кристалізатора.

$P_{\text{кр.нижн.}} = 0,25 \text{ МПа}$ .

Витрата азоту складе:

$$V_{\text{аз.}} = V_{\text{имп}} \cdot f \quad (6.8)$$

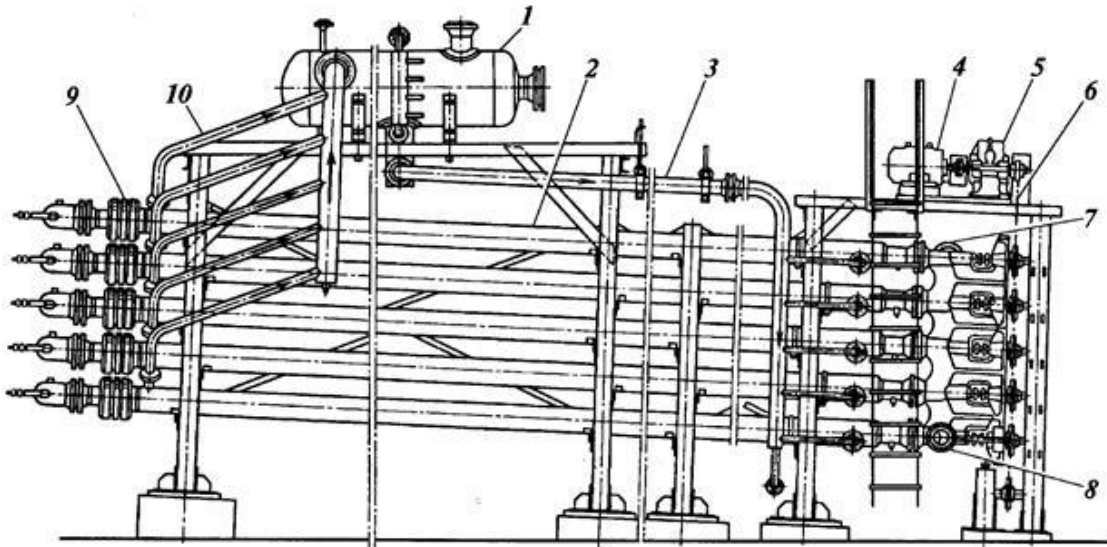
$$V_{\text{аз.}} = 0,031 \cdot 30 \cdot 60 = 55,8 \text{ м}^3/\text{год}$$

Витрата азоту приведена до нормальних умов складе:

$$V_{0_{\text{аз}}} = V_{\text{аз}} \frac{P}{P_0} = 55,8 \frac{0,25}{0,1} = 139,5 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}$$

### 6.5 Розрахунок пропанового кристалізатора типу «труба в трубі»

В кристалізатор (рис.6.10) надходить суспензія з температурою  $t_{п} = 25^{\circ}\text{C}$  і густиною  $\rho_{\text{сусп}} = 850 \text{ кг/м}^3$ . Витрата суспензії складає  $G_{\text{сусп}} = 204166,7 \text{ кг/год}$ . Охолодження суспензії здійснюється за рахунок випарювання пропану за температури  $35^{\circ}\text{C}$ . Суспензія охолоджується до температури  $t_{к} = 5^{\circ}\text{C}$ .



- 1 – ємність холодоагенту; 2 – трубчаста секція; 3 – колектор підведення холодоагенту; 4 – електродвигун; 5 – редуктор; 6 – ланцюгова передача; 7 – штуцер введення оливного розчину; 8 – штуцер виведення суспензії; 9 – компенсатор; 10 – колектор відведення парів холодоагенту

Рисунок 6.10 – Кристалізатор типу «труба в трубі»

Розраховується теплове навантаження кристалізатора:

$$Q_{\text{кр}} = G_{\text{сусп}} \cdot \Delta\rho_{\text{сусп}}, \text{ кВт}, \quad (6.9)$$

де  $\Delta\rho_{\text{сусп}}$  – зменшення тепловмісту суспензії за рахунок охолодження.

Тепловміст суспензії за початкової і кінцевої температури розраховуємо по формулі Крега:

$$q_T^P = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,762T + 0,0017T^2 - 334,253) \quad (6.10)$$

Тепловміст суспензії за температури 25°C (T = 298K):

$$q_{298}^{сусп} = \frac{1}{\sqrt{850}} (0,762 \cdot 298 + 0,0017(298)^2 - 334,253) = 43,79 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

$$q_{278}^{сусп} = \frac{1}{\sqrt{850}} (0,762 \cdot 278 + 0,0017(278)^2 - 334,253) = 0,31 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

$$\Delta p_{суп} = 43,79 - 0,31 = 43,48 \text{ кДж/кг}$$

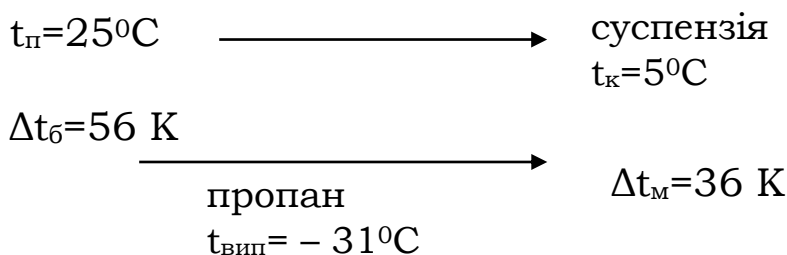
Теплове навантаження кристалізатора визначається наступним чином:

$$Q = \frac{2041668}{3600} \cdot 43,48 = 2466 \text{ кВт}$$

З розрахунку слідує, що цю кількість теплоти прийме пропан в ході випаровування, а значення прихованої питомої теплоти випаровування пропану  $Z_{пр} = 427 \text{ кДж/кг}$ , витрата пропану становить:

$$G_{пр} = \frac{Q}{Z_{пр}} = \frac{2466}{427} = 5,77 \text{ кг/с} = 20790 \text{ кг/год}$$

Визначається середня рушійну сила процесу теплообміну на основі схеми теплових потоків:



$$\Delta t_{сер} = \frac{\Delta t_o + \Delta t_m}{2} = \frac{56 + 36}{2} = 46^{\circ}C$$

На основі практичних даних, з урахуванням додаткової турбулізації потоку суспензії за допомогою скребків-шнеків, приймається середнє значення коефіцієнта теплопередачі в межах 600-700 Вт/м<sup>2</sup>·год.

## **6.6 Технологічний розрахунок регенеративного кристалізатора**

Розрахунок регенеративного кристалізатора проводиться з метою визначення температури до якої охолоджується розчин рафінаду.

*Вихідні дані:*

- температура сировини на вході в регенеративні кристалізатори 45°C;
- потужність установки:  $G_1 = 30000$  кг/год
- відносна густина сировини:  $\rho_4^{20} = 0,900$
- розчинник: суміш метилетилкетону (МЕК) – 60 % мас., толуолу – 40 % мас.
- загальна відносна кількість розчинника – 30 % мас. на рафінат.
- відносний вихід гачу (плюс втрати) складає 25% мас.
- відносний вміст твердих парафінових вуглеводнів в гачі – 86 % мас.
- розчин депарафінової оливи надходить в регенеративні кристалізатори за температури мінус 30°C і нагріваються в них до плюс 15°C;
- втрати тепла в кристалізаторах не перевищує 3%;
- в регенеративних кристалізаторах виділяється 60% мас. твердих парафінових вуглеводнів;
- поверхня охолодження кристалізаторів  $F = 1000$  м<sup>2</sup> (за практичними даними).

Розрахунок

1. Кількість рафінату  $G_1 = 30000$  кг/год
2. Кількість розчинника:  $G_2 = 3,0 \cdot 3000 = 90000$  кг/год
3. Кількість розчину рафінату  $G = G_1 + G_2 = 30000 + 90000 = 120000$  кг/год
4. Кількість депарафінованої оливи  $G_3 = 30000 \cdot 0,75 = 22500$  кг/год
5. Кількість розчину депарафінованої оливи  $G = G_3 + G_2 = 22500 + 90000 = 112500$  кг/год
6. Кількість гачу (з урахуванням втрат)  $G_4 = 30000 - 22500 = 7500$  кг/год
7. Кількість твердих парафінових вуглеводнів в гачі  $G_5 = 7500 \cdot 0,85 = 6450$  кг/год
8. Кількість твердих парафінових вуглеводнів, які кристалізуються в регенеративних кристалізаторах  $G_6 = 6450 \cdot 0,6 = 3870$  кг/год
9. Визначається кількість тепла, яка поглинається розчином депарафінованої оливи під час нагрівання його від мінус  $30^\circ\text{C}$  до плюс  $15^\circ\text{C}$  за рахунок охолоджуючого розчину рафінату за умови, що втрати тепла в апараті не перевищують 3%

$$Q = 0,97G(q_{+15}^P - q_{-30}^P) \frac{\text{кДж}}{\text{год}}, \quad (6.11)$$

де  $G$  – кількість розчину депарафінованої оливи;

$q_{+15}^P, q_{-30}^P$  – ентальпія розчину за відповідних температур,; які знаходяться згідно правила адитивності,  $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ;

$$q_t^P = \frac{G_{\text{раф}}}{100} q_t^{\text{раф}} + \frac{G_{\text{МЕК}}}{100} q_t^{\text{МЕК}} + \frac{G_T}{100} q_t^T, \quad (6.12)$$

де  $G_{\text{раф}}$  – відносна кількість рафінату в розчині депарафінованої оливи % мас.;

$G_{MEK}$  – відносна кількість MEK в розчині, % мас.;

$G_T$  – відносна кількість толуолу в розчині, % мас.;

$q_i^{раф}$ ,  $q_i^{MEK}$ ,  $q_i^T$  – ентальпії компонентів,  $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ .

Відносна кількість рафінату:

$$G_{раф} = \frac{22500}{112500} \cdot 100 = 20 \% \text{ мас.}$$

За умовами розчинник містить 60% MEK і 40% толуолу, відповідно, 90000 кг/год розчинника містить 48% MEK і 32% толуолу, або 54000 кг/год MEK і 36000 кг/год толуолу.

Відносні витрати компонентів розчинника:

$$G_{MEK} = \frac{54000}{112500} \cdot 100 = 48\%; \quad G_T = \frac{36000}{112500} = 32\%$$

Ентальпії розчину за температур  $t_1 = \text{плюс } 15^\circ\text{C}$  і  $t_2 = \text{мінус } 30^\circ\text{C}$  визначаються за даними додатку Г для  $\rho_4^{20} = 0,9$

$$q_{15}^{раф} = 6,14 \cdot 1.052 \cdot 4,18 = 27 \text{ кДж/кг}$$

$$q_{-30}^{раф} = (-11,73) \cdot 1.052 \cdot 4,18 = -51,8 \text{ кДж/кг}$$

Ентальпії:

толуолу:

$$q_{15}^T = 24,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}; \quad q_{-30}^T = -47,7 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$\text{MEK: } q_{15}^{MEK} = 32,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}; \quad q_{-30}^{MEK} = -63,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

$$q_{15}^P = \frac{20,0}{100} \cdot 27 + \frac{48,0}{100} \cdot 32,6 + \frac{32,0}{100} \cdot 24,5 = 28,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$



$$q_{-30}^P = \frac{20,0}{100} \cdot (-51,8) + \frac{48,0}{100} \cdot (-63,5) + \frac{32,0}{100} \cdot (-47,7) = -56,1 \text{ кДж/кг}$$

Загальна кількість тепла, яке передається від рафінованого розчину депарафінованій оліві:

$$Q = 0,97G(q_{15}^P - q_{-30}^P) = 0,97 \cdot 11250[28,6 - (-56,1)] = 9273,38 \text{ МДж/год}$$

Визначається кількість тепла, яке виділяється в процесі кристалізації парафінів:

$$Q_2 = G_6 \cdot 163 \tag{6.13}$$

де 163 – теплота кристалізації твердих парафінів,  $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$

$$Q_2 = 3870 \cdot 163 = 630810 \text{ кДж/год}$$

Кількість тепла яке виділяється за рахунок охолодження розчину рафінату від 45°C до  $t_x$  визначається наступним чином:

$$Q_1 = Q - Q_2 = 9273380 - 630810 \text{ кДж/год}$$

Температура розчину рафінату на виході із регенеративних кристалізаторів визначається із теплового балансу:

$$Q_1 = G(q_{45}^P - q_x^P), \tag{6.14}$$

де  $G$  – витрата розчину рафінату, кг/год

$q_{45}^P$  – ентальпія розчину рафінату на вході в регенеративний кристалізатор за температури 45°C, кДж/кг

$q_{t_x}^P$  – ентальпія розчину рафінату на виході із

кристалізатора, кДж/кг

$$q_i^P = \frac{G_{\text{раф}}}{100} q_{45}^{\text{раф}} + \frac{G_{\text{МЕК}}}{100} q_{45}^{\text{МЕК}} + \frac{G_T}{100} q_{45}^T, \quad (6.15)$$

де  $G_{\text{раф}}$  – відносний вміст рафінату в розчині депарафінованої оливи, %мас.;

$G_{\text{МЕК}}$  – відносний вміст МЕК в тому ж розчині, % мас.;

$G_T$  – відносний вміст толуолу в тому ж розчині, % мас.;

$q_{45}^{\text{раф}}$ ,  $q_{45}^{\text{МЕК}}$ ,  $q_{45}^T$  – ентальпії компонентів розчину рафінату за температури 45°C.

Для визначення  $q_{45}^P$  необхідно виконати розрахунки складу розчину рафінату.

Витрата розчину рафінату:

$$G = 120000 \text{ кг} / \text{год}$$

Кількість рафінату:

$$G_T = 30000 \text{ кг} / \text{год}$$

Звідки відносна кількість рафінату в розчині:

$$G_{\text{раф}} = \frac{30000}{120000} \cdot 100 = 25 \%$$

Витрата розчинника:

$$G_2 = 90000 \text{ кг} / \text{год},$$

в тому числі:

– відносний вміст МЕК:

$$G_{\text{МЕК}} = \frac{90000 \cdot 0,6}{120000} \cdot 100 = 45\%$$

– відносний вміст толуолу:

$$G_T = \frac{90000 \cdot 0,4}{120000} \cdot 100 = 30\%$$

Ентальпії компонентів розчину за температури 45°C

$$q_{45}^{раф} = 18,96 \cdot 1,052 \cdot 4,18 = 83,2 \text{ кДж/кг}$$

$$q_{45}^{МЕК} = 100,32 \text{ кДж/кг}$$

$$q_{45}^T = 75,24 \text{ кДж/кг}$$

$$q_{45}^P = \frac{25}{100} \cdot 83,2 + \frac{45}{100} \cdot 100,32 + \frac{30}{100} \cdot 75,24 = 88,53 \text{ кДж/кг}$$

$$-Q = G \cdot q_{t_x}^P - G \cdot q_{45}^P \quad (6.16)$$

Підставляючи дані витрат отримують вираз:

$$-9273380 = 90000 q_{t_x}^P - 90000 \cdot 88,53$$

Звідки

$$q_{t_x}^P = \frac{-9273380 + 7967700}{90000} = -145 \text{ кДж/кг}$$

За значенням ентальпії знаходять, методом підбору, або графічним способом, температуру розчину. В даному випадку температура рафінату на виході складає  $t_6^P = -4^\circ\text{C}$

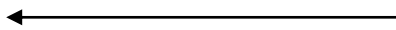
Середня рушійна сила процесу теплообміну для протитечії визначається наступним чином:

плюс 45°C розчин рафінату мінус 4°C



плюс 15°C

плюс 30°C



$$\Delta t_{\delta} = 30^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{м}} = 26^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{сер}} = \frac{\Delta t_{\delta} + \Delta t_{\text{м}}}{2} = \frac{30 + 26}{2} = 28^\circ\text{C}$$

Коефіцієнт теплопередачі в кристалізаторах визначається із рівняння теплопередачі:

$$K = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_{сеп}} \quad (6.17)$$

$$K = \frac{9373380 \cdot 10^3}{1000 \cdot 28 \cdot 3600} = 92 \frac{Вт}{м^2 \cdot К}$$

### **Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. Перелічить вимоги до низькотемпературних властивостей нафтових олив.
2. В чому полягає призначення процесу депарафінізації дистилятних та залишкових фракцій мазуту?
3. Яким чином впливає хімічний склад сировини на низькотемпературні властивості олив?
4. В чому відмінність в'язкісно-застигаючих компонентів від структурно-застигаючих?
5. Назвіть головні методи процесів депарафінізації нафтової сировини.
6. Що є основою процесу депарафінізації дистилятних фракцій кристалізацією з вибірковими розчинниками?
7. Наведіть головні фактори впливу якості сировини на ефективність процесу депарафінізації з розчинниками.
8. Які вимоги висуваються до розчинників процесу депарафінізації, в чому полягає їх функціональне призначення?
9. Які технологічні показники процесу депарафінізації з розчинниками є головними?
10. Дайте визначення поняттям: температура кінцевого охолодження, температурний ефекту депарафінізації (ТЕД).

11. Наведіть принципову схему установки депарафінації із застосуванням розчинників.

12. Охарактеризуйте головні апарати установок депарафінації олив.

13. Які існують варіанти технологічних схем процесу депарафінації?

14. Вкажіть напрямки удосконалення процесів депарафінації з розчинниками.

15. Наведіть вихідні дані для розрахунку регенеративного кристалізатора.

16. В чому полягають особливості конструкції та розрахунку кристалізаторів пульсаційного змішування?

17. На установку депарафінації надходить 7 кг/с дистильованої фракції, масова частка рідких вуглеводнів складає 0,82. Маса розчинника (МИБК- Толуол) складає 4 кг на 1 кг сировини. Знайти вихід депарафінованої оливи та гачу.

18. 3 установки депарафінації надходить 7500 кг/год гачу. Масова кратність розчинник:сировина складає 4:1. Масова частка рідких компонентів в сировині – 0,80. Розрахувати кількість сировини, яка надходить на установку.

19. Установка депарафінації переробляє 800 т/добу рафінату густиною 980 кг/м<sup>3</sup>. Маса розчинника до сировини складає 3:1. Охолодження проводиться від 30°C до мінус 25°C. Середня густина розчинника в даному інтервалі температур становить 835 кг/м<sup>3</sup>. Розрахувати об'єм сировинної суміші за годину.

20. Знайти робочий об'єм кристалізаторів, в яких охолоджується 120 м<sup>3</sup>/год сировинної суміші від 30°C до мінус 28°C. Прийняти швидкість охолодження 180°C за год.

21. Визначити площу поверхні вакуум-фільтру установки депарафінації для переробки 20000 кг/год сировини. Масова кратність розчинник:сировина на

депарафінізацію становить 2:1, на промивання гачу 1:1. Масова частка рідини в суспензії 0,95. Швидкість фільтрування прийняти в межах 0,1-0,6 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год. Густину сировини та розчинника прийняти 925 та 845 кг/м<sup>3</sup> відповідно.

22. Знайти кількість тепла, яке виділяється з аміачних кристалізаторах під час охолодження розчину рафінату від температури 0°C до мінус 30°C. Кількість рафінату складає  $G_1 = 40000$  кг/год, густина – 900 кг/м<sup>3</sup>. Прийняти кількість розчинника  $G_2 = 80000$  кг/год. Склад розчинника: МЕК – 60% , толуол – 40%. Кількість парафіну, якій кристалізується в апараті,  $G_3 = 5000$  кг/год.

23. В кристалізатори установки депарафінізації надходить 35000 кг/год сировини густиною 900кг/м<sup>3</sup>. Масове співвідношення розчинник:сировина становить 4:1, 40% маси подається на попереднє розбавлення сировини. Густина розчинника в умовах кристалізації – 835 кг/м<sup>3</sup>, середня швидкість охолодження – 140°C/год. Температура сировинної суміші на вході в кристалізатори – мінус 30°C, на виході – мінус 20°C. Знайти об'єм кристалізатора.

## **Розділ 7 ГІДРОГЕНІЗАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У ВИРОБНИЦТВІ ОЛИВ**

Початок нового сторіччя ознаменувалось науковим обґрунтуванням серйозних змін у підходах до виробництва і застосування змащувальних матеріалів.

Підвищення вимог до експлуатаційних властивостей олив пов'язано з інтенсивним розвитком різних видів техніки, одночасно зростає потреба у високоякісних оливах, що застигають за низьких температур, в тому числі і високоіндексних.

Поряд із збільшенням вимог до якості нафтопродуктів, підвищуються вимоги до екології. Гостро стоять питання обмеження викидів в атмосферу шкідливих речовин, що утворюються в процесах виробництва і застосування всіх нафтопродуктів, в тому числі і змащувальних олив. До автотранспорту висуваються більш жорсткі вимоги зі сторони екологічного законодавства, це, в свою чергу, потребує підвищення експлуатаційних властивостей до групи моторних олив. Нові вимоги до моторних олив регламентують вміст сірки, фосфору, сульфатної зольності в 1,5-2,0 рази меншу порівняно з діючими.

Вміст сірки буде обумовлений виключно наявністю присадок, що містять сірку. За новою класифікацією API вміст сірки в базовій оливі не повинен перевищувати 0,03% мас.

Крім того, в базовій оливі має бути збільшена частка насичених вуглеводнів (в основному ізопарафінів), оскільки вони мають найменшу здатність до випаровування порівняно з іншими вуглеводнями.

Проте, ресурси сировини для одержання низькозастигаючих нафтопродуктів (малопарафіністі нафти нафтової основи) практично вичерпано. Все більше в переробку залучаються парафіністі, високосірчисті і

смолисті нафти, причому склад нафтової суміші не нормований, він постійно змінюється, оскільки в сировинній суміші можуть бути присутні нафти приблизно 20 родовищ.

Сучасне виробництво олів базується в основному, на використанні екстракційних процесів (деасфальтизація, селективне очищення, сольвентна депарафінізація), і тому хімічний склад олів, в першу чергу, залежить від хімічного складу сировини.

Таким чином, для рішення задач виробництва змащувальних олів з'явилась необхідність модернізувати технології їх одержання, використовуючи процеси, що дозволяють більш активно впливати на хімічний склад і властивості олів. До таких процесів відносяться гідрокаталітичні, що дозволяють здійснити цільове перетворення сировини:

- гідроочищення;
- гідрокрекінг;
- гідродепарафінізація;
- гідроізомерізація.

В цих процесах здійснюються хімічні реакції перетворення вуглеводної сировини під підвищеним тиском водню, підвищеної температури, в присутності каталізатору.

Особливістю **гідрогенізаційних** процесів порівняно з традиційними є те, що покращення якості базових олів відбувається не тільки за рахунок видалення шкідливих компонентів олівних фракцій, але і шляхом їх перетворення у високоіндексні низькозастигаючі вуглеводні.

Використання гідрогенізаційних процесів дозволяє ефективно регулювати хімічний склад олів. Тим самим, збільшується вихід високоякісних базових олів, що не містять поліциклічних аренів, з сировини нафтових фракцій; мінімізувати утворення побічних продуктів типу екстрактів поліциклічних ароматичних вуглеводнів та смол.



Важливою перевагою гідрогенізаційних процесів перед екстракційними є їх екологічна чистота (за умови утилізації побічних продуктів – сірководню, аміаку, вуглеводневих газів і паливних фракцій).

Хімічне перетворення вуглеводнів дає облагородження компонентів сировини. В кожному процесі йдуть однотипні реакції (розклад, гідрування, ізомеризація), але в різних напрямках акцентуються певні реакції.

Найбільш характерними перетвореннями у всіх гідрогенізаційних процесах є наступні:

- сірковмісні сполуки розкладаються, сірка перетворюється у сірководень, а вуглеводневі молекули перетворюються за рахунок гідрування у відповідні вуглеводні;
- азотовмісні сполуки утворюють відповідно аміак і вуглеводні;
- кисневмісні сполуки утворюють воду і вуглеводні;
- ароматичні вуглеводні вступають в реакції гідрування кілець, утворюються нафтенно-ароматичні структури або нафтеніві кільця з відповідними замісниками;
- нафтеніві вуглеводні є багатокомпонентними стійкими системами, які практично не змінюються;
- парафінові вуглеводні в основному стійкі сполуки, за відповідних умов (висока температура, спеціальні каталізатори) відбуваються реакції гідроізомеризації з утворенням цінних ізопарафінів;
- смолисто-асфальтенові сполуки піддаються ступеневим реакціям гідрогенізації (розклад, гідрування).

Глибина перетворення кожного з компонентів залежить від складу сировини і від умов процесу.

З деяким спрощенням можна вважати, що в промислових гідрогенізаційних процесах протікають всі перелічені хімічні реакції. Основна різниця полягає в тому, які з них є переважними в даному процесі. Тому назва

процесу тільки підкреслює основні, цільові напрямки реакцій хімічного перетворення компонентів сировини, які відбуваються під дією водню в присутності каталізатору за підвищених температур та тиску. Температура, тиск і об'ємна швидкість подачі сировини наряду зі складом каталізатору є основними технологічними факторами будь-якого гідрогенізаційного процесу.

Введено поняття «жорсткості» процесу, яка визначається складанням таких факторів, як температура, тиск і об'ємна швидкість подачі сировини.

Чим вище температура і тиск, тим нижче об'ємна швидкість подачі сировини, тим більш жорстким буде процес.

Жорсткість процесу в значній мірі визначає ступінь та напрям хімічних перетворень компонентів сировини. Ступінь перетворення, тим вищий, чим вище жорсткість процесу.

У виробництві олив застосовується наступні види гідрогенізаційних процесів:

**1. Гідроочищення і гідродоочищення** – це ефективний і рентабельний процес видалення з нафтових фракцій сірки, азоту та кисню, які містяться у вигляді відповідних органічних сполук. Гідроочищенню піддають сировину процесу, а у виробництві олив цей процес є заключною стадією. Ці процеси проводяться в м'яких умовах з метою освітлення, зниження коксівності, кислотності та емульгованості.

**2. Гідрокрекінг** – призначений для отримання базових високоіндексних олив. Залежно від технологічних умов розрізняють гідрокрекінг високої жорсткості, що проводиться під тиском до 25 МПа; гідрокрекінг середньої жорсткості під тиском близько 10 МПа; м'який гідрокрекінг

під тиском 4-5 МПа, який застосовується тільки спільно з селективним очищенням олив. В процесі застосовуються біфункціональні каталізатори (Co, Ni, Mo, Pt, Pd на носіях).

**3. Гідроізомеризація** – призначена для перетворення парафінів нормальної будови в ізопарафіни, тим самим забезпечується утворення продуктів з високим індексом в'язкості, низькою температурою застигання.

Як вихідна сировина застосовуються тверді парафіни і продукти з їх високим вмістом (гачі, петролатум знеоливлення та ін.). Каталізатори процесу містять платину і паладій, тому сировину піддають до попереднього гідроочищення.

**4. Каталітична гідропарафінізація** призначена для зниження температури застигання базових олив, без застосування фізичних методів видалення парафінових вуглеводнів. В цьому процесі відбувається селективна гідрогенізаційна деструкція (гідрокрекінг) і гідроізомеризація вуглеводнів, з високою температурою застигання. Застосовують каталізатори на основі платини та інших благородних металів. На хід процесу негативно впливають високомолекулярні ароматичні вуглеводні, тому не рекомендується застосовувати каталітичну гідропарафінізацію в'язких та залишкових фракцій.

Всі гідрогенізаційні процеси екзотермічні. Тому температура реакційної суміші в процесі проходження шару каталізатора підвищується. Тому для регулювання температури в ряді випадків необхідне введення холодного воденьвмісного газу (ВВГ) послідовно по висоті реактора.

Показники гідрогенізаційних процесів та їх порівняння наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Порівняльні показники гідрогенізаційних процесів

Назва процесу	Температура процесу $t^{\circ}, \text{C}$	Тиск, Р, МПа	Об'ємна швидкість 200 год <sup>-1</sup>	Кількість воденьвмісного газу, $\frac{\text{нм}^3}{\text{м}^3}$	Відносний вихід оливи, % мас.
Гідроочищення	350-420	3-10	1-2,5	600-800	85-95
Гідродоочищення	300-360	3,5-4	1-2,0	200-500	95-99
Гідрокрекінг	370-420	10-20	0,4-1,2	800-1200	≈60
Гідродепарафінізація	300-410	4-8	0,5-5,0	300-900	60-75
Гідроізомеризація	360-440	4-7	0,5-1,5	1500-2000	40-60

### 7.1 Гідроочищення оливної сировини

Процеси гідроочищення та гідродоочищення оливної сировини застосовуються для поліпшення якості базових олив, тобто для зниження коксівності, кислотності, піноутворення, підвищення термоокиснювальної стабільності.

Гідроочищення проводиться для очищення залишкових олив після деасфальтизації і селективного очищення перед депарафінізацією. Депарафінізація олив після гідроочищення проходить з меншими витратами холоду; швидкість фільтрування зростає в 1,5 рази, зменшується на 3-4°С температура застигання, петролатум має більш світлий колір.

Гідродоочищення здійснюється в м'яких умовах. Вуглеводні оливних фракцій зазнають незначні структурні перетворення.

Лише олефіни в процесі гідрування зазнають хімічної деструкції з утворенням насичених вуглеводнів, що підвищують хімічну стабільність оливних фракцій. Крім того, за рахунок гідрогенізаційних перетворень гетероатомних сполук, проходить гідрування продуктів їх розпаду.

Під час гідроочищення мають місце усі перелічені вище реакції, але поліпшення якості оливних фракцій відбувається в основному за рахунок гідрогенлізу малостабільних сірко-, кисень-, азот- та металовмісних сполук і високомолекулярних продуктів – смол і асфальтенів.

Ефективність процесу гідроочищення залежить від природи і властивостей каталізатора та основних технологічних характеристик: тиску, температури, об'ємної швидкості подачі сировини та співвідношення (кратності) водень:сировина. Застосовують біфункціональні каталізатори, в склад яких входить активний носій ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , алюмосилікати, цеоліти) з кислотними властивостями і високорозвинutoю поверхнею, а також метали, які схильні до гідрування (кобальт, нікель, молібден, в різноманітних сполуках в кількості до 16-18% по відношенню до сировини).

Каталізатори повинні характеризуватися високою активністю, вибірковістю, стійкістю до отруєння, подовженим терміном експлуатації, здатністю до регенерації та мати високу механічну міцність.

Температура процесу має бути не нижче 300-340°C, за більш низьких температур видалення сірки проходить досить повільно. Але з підвищенням температури вище 400°C, збільшується вихід продуктів розпаду і швидше дезактивується каталізатор за рахунок відкладання на його поверхні коксу.

Для подовження терміну експлуатації каталізатора передбачається можливість починати процес за більш низької температури, а потім підвищувати її по мірі зниження активності каталізатора на 20-25% в межах допустимого. Тиск процесу забезпечується за рахунок парційного тиску водню. З підвищенням тиску уповільнюється реакції дегідрування нафтенів,

коксоутворення, прискорюються реакції гідрування. Робочий тиск в системі підтримується до 10 МПа.

Важливе значення має об'ємна швидкість подачі сировини. Чим вона менша, тим більший час контакту сировини з каталізатором. Для сировини з більшою молекулярною масою об'ємна швидкість повинна бути меншою. В промисловій практиці процеси гідроочищення здійснюються з надлишковою витратою воденьвмісного газу (ВВГ). Введено поняття кратності ВВГ, для різних видів сировини і в залежності від вимог до продукту цей показник коливається в межах 200-800 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

ВВГ попередньо очищується від сірководню розчином моноетаноламіну. Для підтримки концентрації водню не нижче 75-85% об. частину циркуляційного газу скидають, а система підживлюється свіжим ВВГ. Витрата чистого водню на реакції гідрування складає від 0,1 до 2 % мас.

#### 7.1.1 Хімічні перетворення вуглеводнів в умовах гідрогенізаційних процесів виробництва нафтових олив

Принциповою відмінністю гідрогенізаційних процесів від всіх решти процесів виробництва олив полягає в тому, що вони забезпечують необхідну якість олив не вилученням малоцінних або шкідливих компонентів, а їх хімічним перетворенням. В усіх процесах, які представлені, хімічні перетворення сировини здійснюються під дією водню (гідрообробка) в присутності каталізатора в умовах підвищених температури та тиску. Направлені хімічні перетворення небажаних сполук, які знаходяться в сировині, дають можливість підвищити вихід олив за рахунок продуктів, які утворюються з цих сполук. Виключення процесів фізичного розділення дозволяє уникнути одержання малоцінних побічних продуктів, наприклад концентратів важких ароматичних вуглеводнів та смол. Всі побічні

продукти гідрогенізаційних процесів оливного напрямку знаходять кваліфікаційне застосування. Високий вихід оливи та якість основних та побічних продуктів, не зважаючи на високі затрати на будівництво установок та високі експлуатаційні затрати, забезпечують економічну ефективність цих процесів.

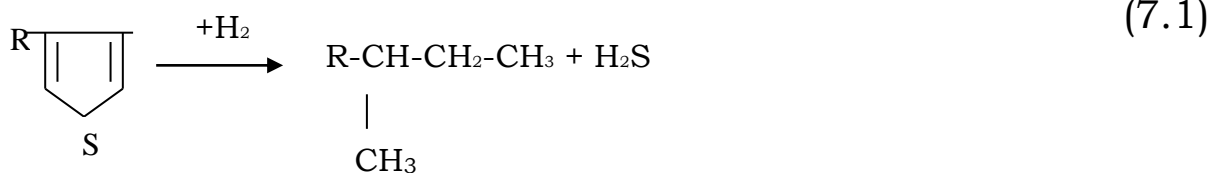
Сировиною для одержання змащувальних матеріалів служать висококиплячі дистилятні та залишкові фракції нафти, які є, як відомо, складною сумішшю вуглеводнів різних груп, гетеросполук, які містять перш за все атоми сірки, азоту та кисню, і високомолекулярних речовин, таких як смоли та асфальтени. Всі ці компоненти сировини можуть вступати у взаємодію із воднем.

*Хімічні перетворення гетеросполук.*

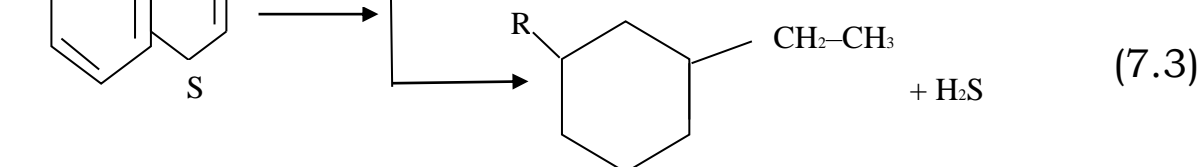
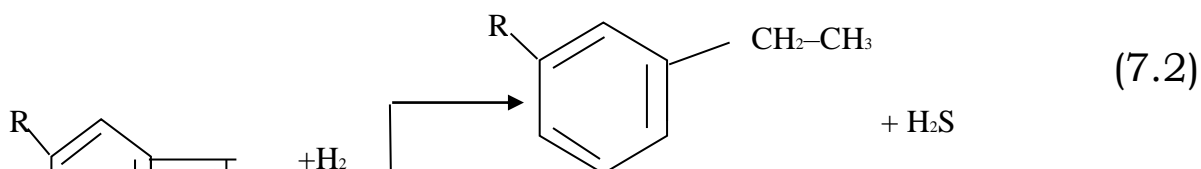
У всіх гідрогенізаційних процесах відбувається облагороджування сировини в результаті гідрування гетеросполук та смолисто-асфальтенових речовин.

### Сірковмісні сполуки:

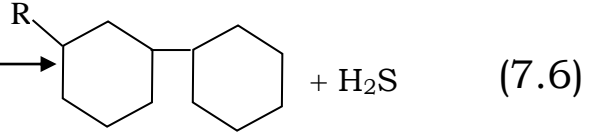
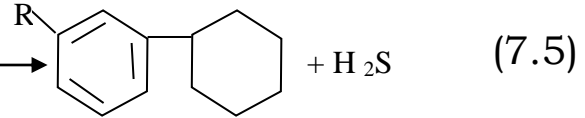
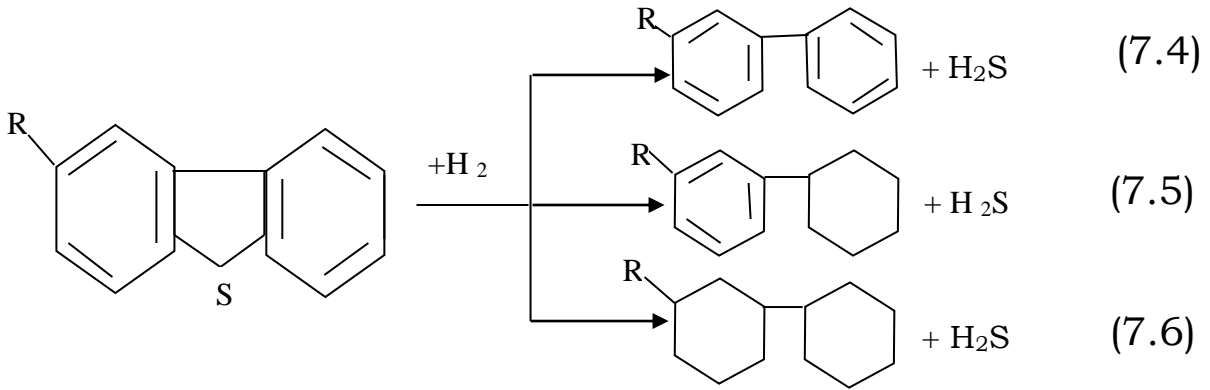
*Тіофени:*



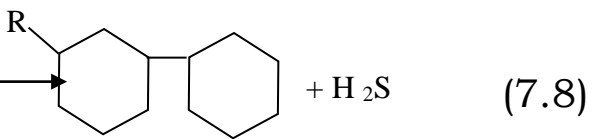
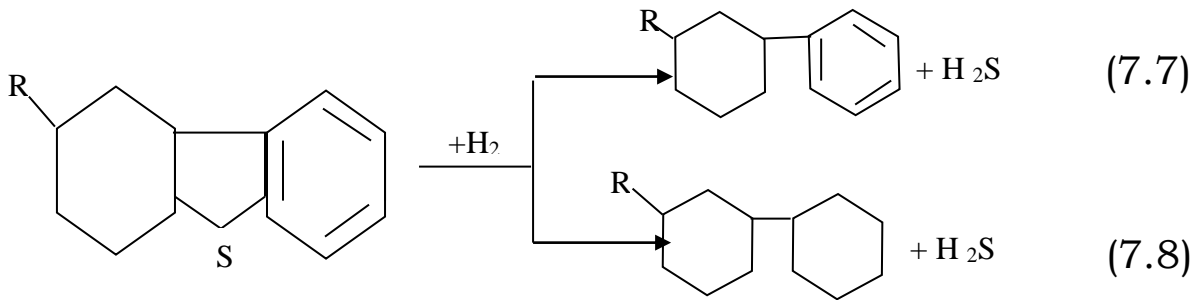
*Бензтіофени*



Дибензтіофени



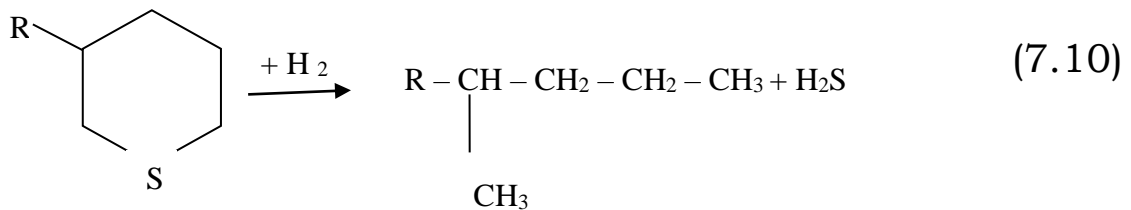
Нафтобензтіофени



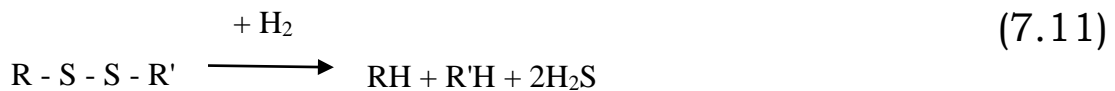
Аліфатичні сульфіді



Циклічні сульфіді



Дисульфіді





*Меркаптани*

Похідні тіофену реагують з воднем з утворенням відповідного вуглеводню та молекули сірководню (реакція 7.1). Похідні бензтіофену в реакції з воднем утворюють відповідний алкілбензолний вуглеводень та сірководень (реакція 7.2). Крім того, в залежності від умов реакції та складу каталізатору можливе одержання нафтенного вуглеводню (реакція 7.3). Аналогічна взаємодія дибензтіофенів з воднем може призвести до утворення ароматичного, нафтенно-ароматичного або нафтенного вуглеводню та сірководню (реакції 7.4-7.6). Під час гідрування нафтобензтіофенів окрім сірководню можливо одержання нафтенно-ароматичного або нафтенного вуглеводню (реакції 7.7, 7.8). Гідрування аліфатичних сульфідів призводить до утворення двох вуглеводневих молекул та молекули сірководню (реакція 7.9), а циклічних – до утворення сірководню та відповідної вуглеводневої молекули (реакція 7.10). В результаті взаємодії з воднем меркаптанів та дисульфідів також утворюються вуглеводні та сірководень (реакції 7.11 та 7.12).

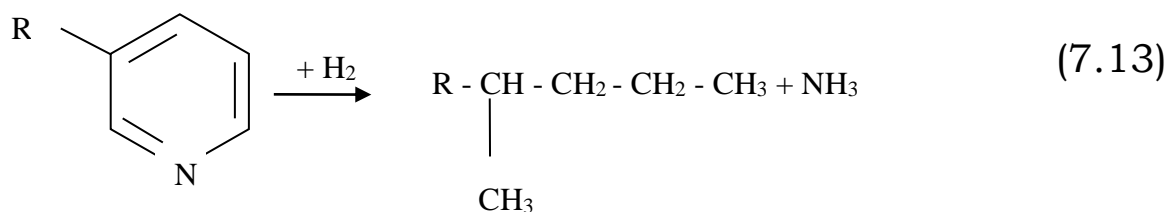
Огляд реакцій сірковмісних сполук з воднем показує, що їх взаємодія призводить до розкладання молекули з розривом зв'язків вуглець-сірка та утворенню відповідного вуглеводню – аліфатичного, нафтенного, нафтенно-ароматичного або ароматичного. На глибину розкладання впливають умови реакції: з підвищенням тиску глибина перетворення зростає; так само впливає збільшення кількості водню; з підвищенням температури глибина перетворення дещо знижується. Термодинамічні розрахунки, проведені для ряду сульфідів та похідних тіофену, показують, що за певних температур та концентрації водню, які застосовуються зазвичай в гідрогенізаційних процесах, можливе перетворення на 90-99%.

За однакових умов ступінь перетворення сполук різних типів різна. Легше відбуваються реакції аліфатичних сірковмісних сполук, важче за все – розкладання похідних тіофену. Окрім того, глибина очищення від сірковмісних сполук залежить від молекулярної маси сировини: з її збільшенням знесірчення проходить важче. Тому більш в'язкі фракції необхідно знесірчувати в більш жорстких умовах – за підвищеної температури реакції або тривалості контактування сировини та каталізатору (тобто зменшенні швидкості процесу). Для процесу гідрознесірчення велике значення має тепловий ефект реакції. Справа в тому, що реакції гідрування сірковмісних сполук екзотермічні. Виділення тепла залежить, головним чином, від кількості реагуючих сполук сірки та їх хімічного складу. Так, тепловий ефект гідрування сульфідів приблизно вдвічі вищий, ніж меркаптанів, а тепловиділення в ході гідрування тіофенів майже в 2 рази більше, ніж сульфідів. Значні виділення тепла в процесі можуть викликати місцеві перегрівання в реакторі, тобто порушення технологічного режиму. Для проведення процесу, який супроводжується великим тепловиділенням, передбачені секціонування реактору та піддув холодного водню.

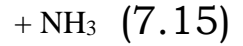
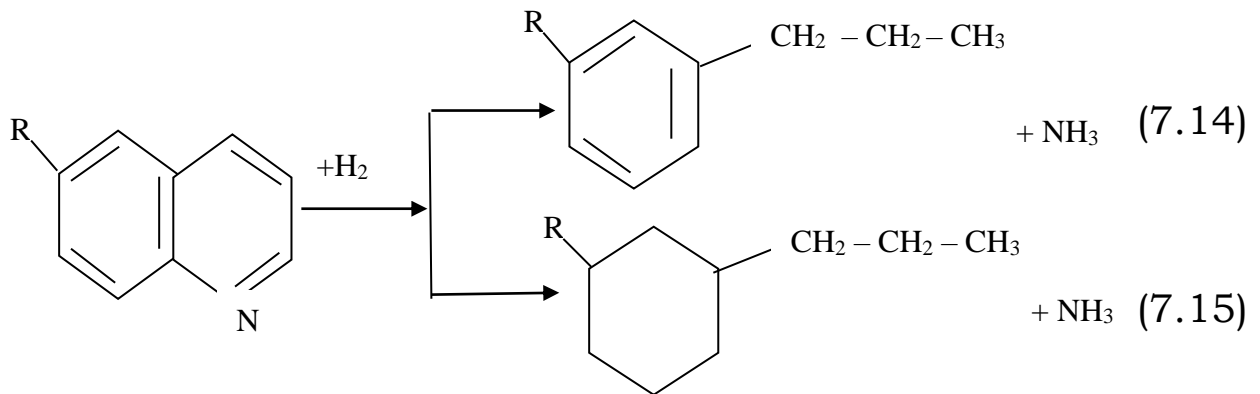
Таким чином, підбиранням умов процесу та правильним його веденням можливо досить глибоко очищувати сировину від сполук сірки.

### **Азотовмісні сполуки**

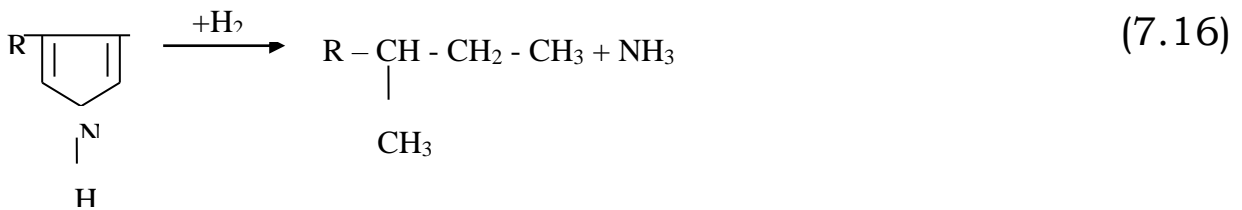
#### *Піридини*



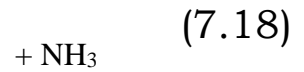
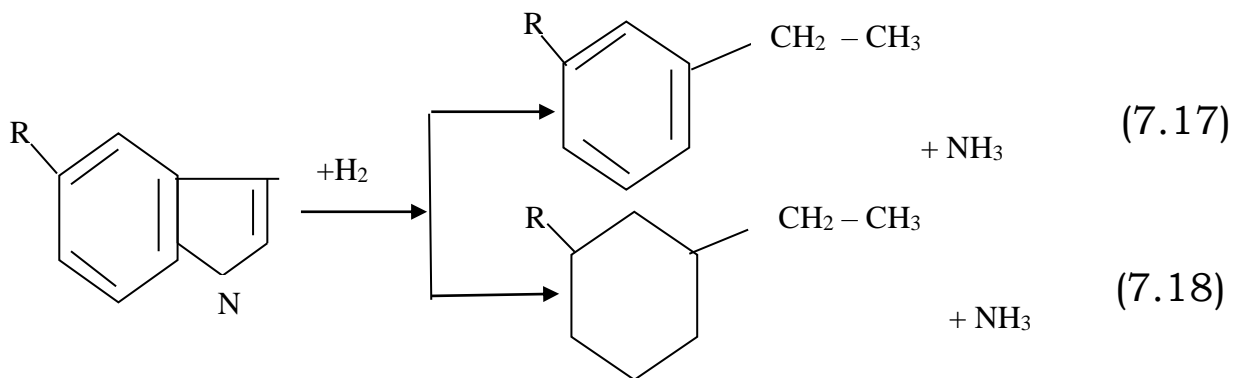
*Хіноліни*



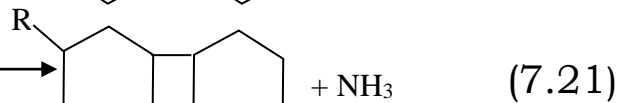
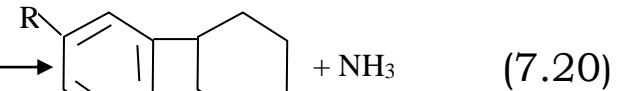
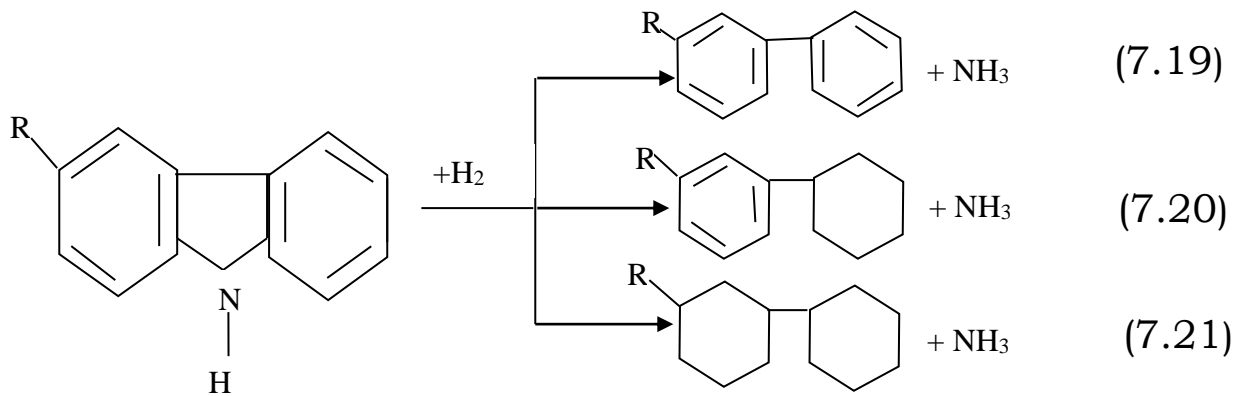
*Піроли*



*Індоли*



*Карбазоли*



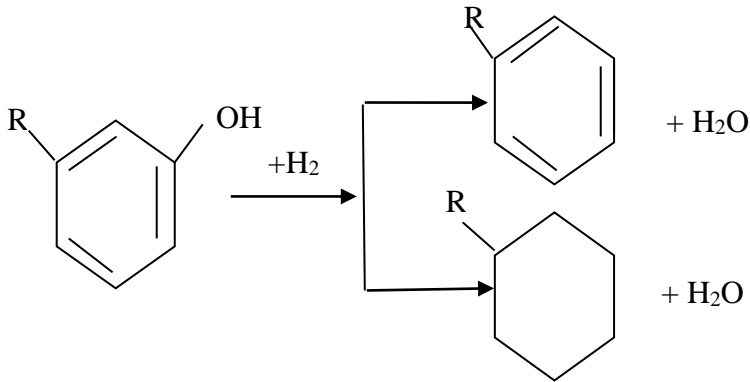
Піридинові похідні в реакції з воднем розкладаються, утворюючи молекули вуглеводню та аміаку (реакція 7.13). Похідні хіноліну реагують, даючи молекули ароматичного (реакція 7.14) або нафтенного (реакція 7.15) вуглеводню та аміаку. Гідрування похідних піролу супроводжується розкриттям кільця з утворенням відповідного вуглеводню та молекули аміаку (реакція 7.16). Взаємодія індолів з воднем аналогічно реакції похідних хіноліну та призводить до утворенню аміаку та ароматичного або нафтенного вуглеводню (реакції 7.17 та 7.18). В реакції гідрування похідних карбазолу можливе утворення разом з аміаком ароматичного, нафтенно-ароматичного або нафтенного вуглеводню (реакції 7.19-7.21).

Схема реакцій процесу гідрування азотвмісних сполук показує, що вони проходять з розкладанням молекули гетеросполук в результаті розривання зв'язків вуглеводень-азот, що супроводжується утворенням молекули аміаку та відповідного вуглеводню. В цьому сенсі реакції азотовмісних сполук схожі з реакціями гідрування сполук сірки. Істотна різниця полягає в тому, що сполуки азоту помітно більш стійкі в умовах гідрування, розкладання їх настає за більш високих значень тиску та температури. Так, багато сірковмісних сполук доволі легко розкладаються вже за температури 280°C та тисках до 5 МПа; розкладання піридину та хіноліну спостерігається за температур вище 350°C та тисках 10-20 МПа. Нейтральні азотисті сполуки більш стійкі, ніж основні. Пірол та його похідні гідруються за високих значень тиску та температури не нижче 400°C. Ще більш стійкі похідні карбазолу. Із збільшенням молекулярної маси стійкість сполук азоту спадає, так що розкладання високомолекулярних сполук азоту спостерігається вже в умовах простого нагрівання. Тим не менш для здійснення деазотування в цілому потрібні більш жорсткі умови гідрогенізаційного процесу. В умовах

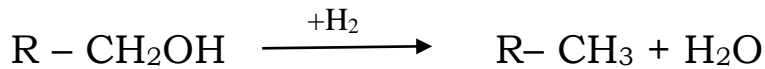
проведення процесу в конкретних умовах глибина очищення від азотовмісних сполук, як правило, менша глибини знесірчення.

### Кисневмісні сполуки

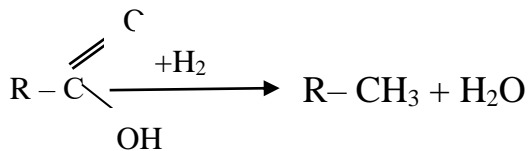
Феноли:



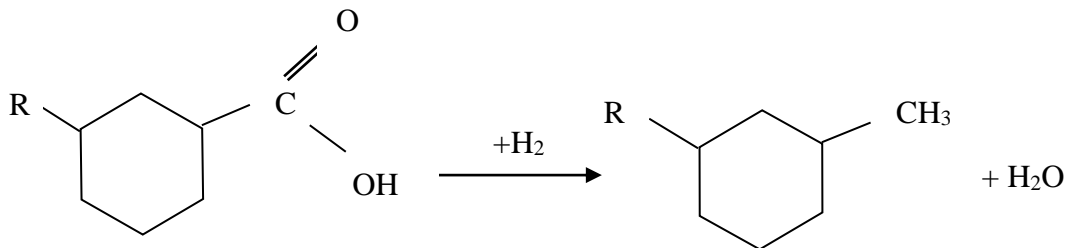
Аліфатичні спирти:



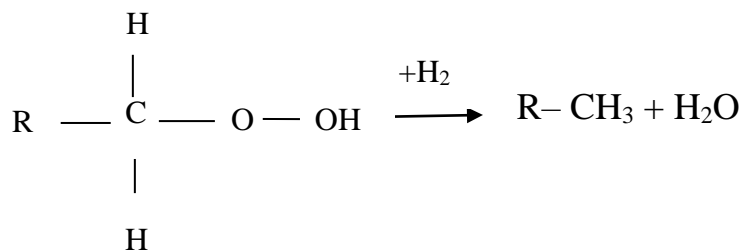
Аліфатичні кислоти:



Нафтенові кислоти:



*Гідроперекиси:*



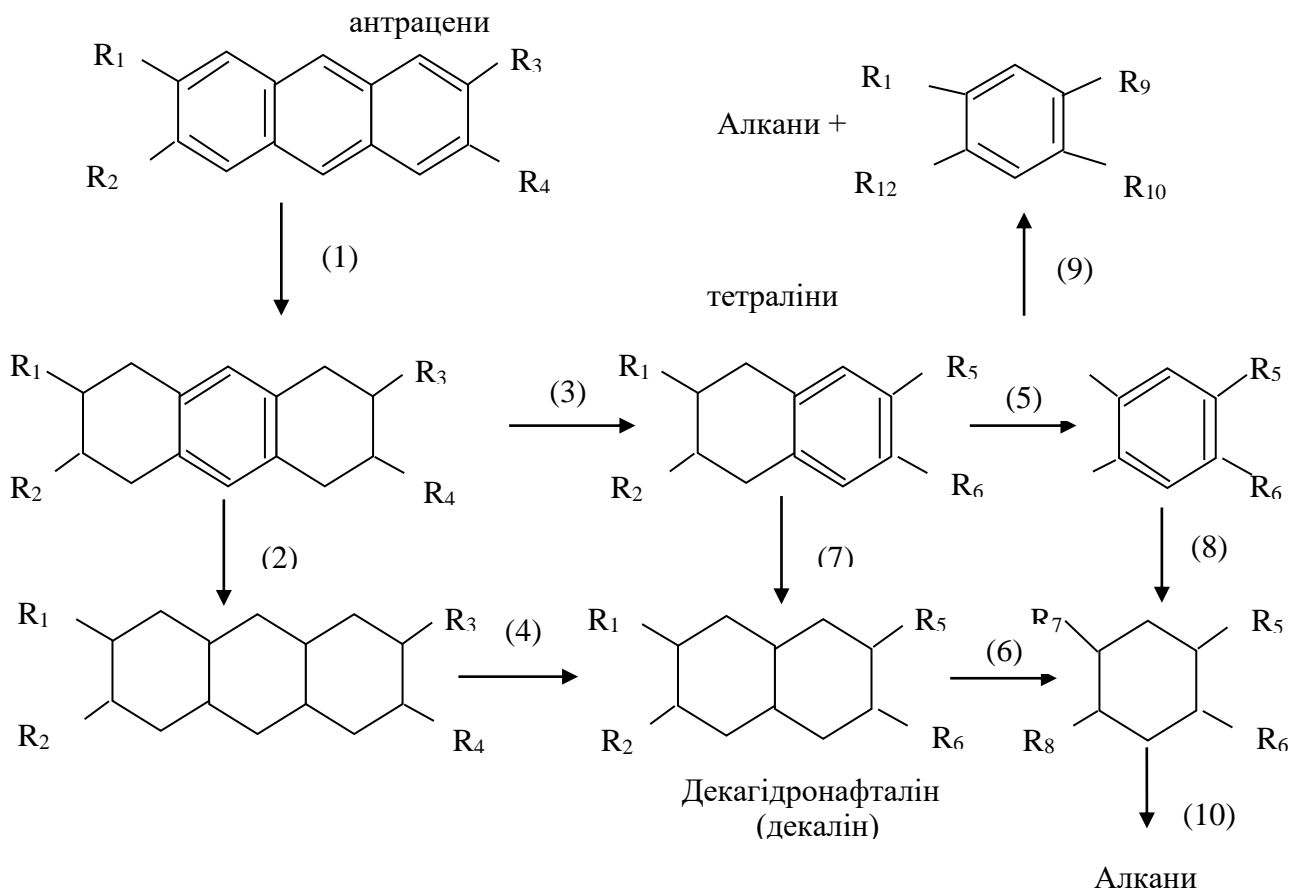
Реакція гідрування проходить з розривом зв'язків вуглець-кисень та утворенням вуглеводнів та води. Гідрування кисневмісних сполук не вимагає жорстких умов; як правило, кисень видаляється легше, ніж азот. Із збільшенням молекулярної маси кисневмісних сполук їх гідрування полегшується, тому очистка оливних фракцій від цих сполук не викликає ускладнень. Основну кількість високомолекулярних речовин в сировині для виробництва олив складають смоли. Велика молекулярна маса та значна кількість кисню, азоту та сірки обумовлюють відносно легке розкладання смол в умовах гідрогенізаційних процесів. Утворюються вуглеводні різних груп та сполук гетероатомів з воднем – вода, аміак та сірководень.

*Хімічні перетворення вуглеводневих компонентів*

Розглянуті вище перетворення гетероорганічних сполук характерні для процесу гідроочищення, який отримав найбільше розповсюдження у виробництві олив. В процесах більш глибокої гідрогенізаційної переробки (гідрування, гідрокрекінгу) крім цих реакцій перебігають взаємодії вуглеводневих компонентів сировини з воднем.

## Ароматичні вуглеводні

Схема перетворень цієї групи наведена нижче:



Переважаючою реакцією ароматичних вуглеводнів є гідрування бензольних кілець. Для цієї реакції необхідна невисока температура, зазвичай не вища 400°C. Поглибленню гідрування сприяє підвищення тиску водню. Вплив умов реакції на склад продуктів гідрування можна прослідкувати на прикладі нафталіну – представника конденсованих ароматичних вуглеводнів, характерних для важкої нафтової сировини. Під час гідрування нафталіну встановлюється рівновага між воднем та вуглеводнями: ароматичним – нафталіном, нафтенно-ароматичним – тетрагідронафталіном та нафтеновим – декагідронафталіном. Тетрагідронафталін (тетралін) є продуктом часткового, а декагідронафталін (декалін) – продуктом повного гідрування нафталіну. З підвищенням температури концентрація не перетвореного нафталіну

зростає, а декаліну – зменшується. Підвищення тиску дозволяє компенсувати зменшення глибини гідрування, яке викликається підвищенням температури: концентрація нафтового вуглеводню зростає, а концентрація нафто-ароматичного вуглеводню проходить через максимум. Проведення реакцій за помірної температури (380°C) дозволяє здійснити глибоке гідрування конденсованих ароматичних вуглеводнів під тиском 5 МПа (50 кгс/см<sup>2</sup>).

Для здійснення ряду перетворень часто потрібна більш висока температура, яка є несприятливою для гідрування ароматичних вуглеводнів; необхідна глибина гідрування в таких випадках забезпечується застосуванням більш високого тиску водню та активного гідруючого каталізатора. За однієї і тієї ж температури реакції глибина гідрування зменшується по мірі збільшення молекулярної маси ароматичних вуглеводнів, тому глибоке гідрування ароматичних вуглеводнів оливних фракцій здійснити доволі важко; ця складність зростає в умовах переходу від менш в'язких фракцій до більш в'язких.

Гідрування довголанцюгових гомологів бензолу дає відповідні нафтові вуглеводні. Гідрування конденсованих ароматичних вуглеводнів, як відомо, проходить послідовно, від кільця до кільця. Проміжні продукти гідрування – нафто-ароматичні вуглеводні – можуть перетворюватись в двох основних напрямках: розкриття насиченого нафтового кільця з наступним гідруванням (реакція гідродециклізації) або гідрування ароматичних кілець. У першому випадку утворюються вуглеводні з меншим числом кілець в молекулі та більшим числом бокових ланцюгів. Ці вуглеводні, в свою чергу, можуть вступати в реакцію насичуючого гідрування.

Під час повного гідрування поліциклічних ароматичних вуглеводнів утворюються нафтові вуглеводні з такою ж кількістю кілець в молекулі.



Конденсовані нафтові структури можуть підлягати далі гідродециклізації.

Окрім описаних основних реакцій проходять і супутні реакції: ізомеризації, перерозподілення бокових ланцюгів та гідродеалкілювання. В процесах, направлених на отримання олив, ці перетворення намагаються зменшити підбором умов реакції та застосуванням селективних каталізаторів. Окрім того, ароматичні вуглеводні, особливо поліциклічні, здатні вступати в реакції поліконденсації, яка призводить до утворення коксу. Закоксовування поверхні каталізатору є однією з основних причин зниження його активності. Останнє частково компенсують підвищенням температури процесу, але зростає роль небажаних побічних перетворень, таких як крекінг та деалкілювання, та погіршуються умови для реакції гідрування. Тому підвищення температури має межу, після якої необхідно припинити подачу сировини та проводити регенерацію каталізатору. Припинення реакцій поліконденсації (та коксоутворення) сприяє підвищенню тиску водню, а також здійснення процесу за відносно невисокої температури.

Таким чином, основним результатом реакції ароматичних вуглеводнів є утворення нафтових вуглеводнів з тою ж кількістю кілець, а також нафтових та ароматичних вуглеводнів з меншим, ніж у вихідних, числом кілець в молекулі.

**Нафтно-ароматичні вуглеводні** можуть вступати в реакції гідрування та гідродециклізації. Під час гідрування утворюються нафтові вуглеводні. Продуктом гідродециклізації є ароматичні вуглеводні, які здатні вступати в усі реакції, описані вище. Окрім описаних вище, можливі реакції ізомеризації, крекінгу, дегідрування. Розщеплення та дегідрування нафтно-ароматичних вуглеводнів вдається звести до мінімуму, проводячи процес в умовах невисоких температур та підвищеного тиску

водню. Глибока гідрогенізаційна переробка дистильованої сировини під тиском 5 МПа (50 кгс/см<sup>2</sup>) забезпечує перетворення нафтенно-ароматичних вуглеводнів на 85%. Причому більше половини продуктів перетворення складають аліфатичні та нафтенові вуглеводні.

**Нафтенові вуглеводні** важкої нафтової сировини представлені переважно сконденсованими кільчастими структурами. В м'яких умовах гідрогенізаційного процесу ці вуглеводні достатньо стійкі та майже не змінюються. В більш жорстких умовах в присутності спеціальних катализаторів для них найбільш характерна реакція гідродециклізації. Нафтенові вуглеводні, які утворюються, з меншою кількістю атомів водню підлягають подальшій дециклізації з приєднанням атомів водню по місцях розриву вуглець-вуглецевих зв'язків. В результаті значно знижується вміст конденсованих нафтенових вуглеводнів в продукті. Характерно, що зменшення вмісту поліциклічних нафтенів тим більше, чим більше кілець в їх молекулах, тобто найбільш глибоким перетворенням підлягають найменш цінна з точки зору в'язкісних властивостей частина нафтенових вуглеводнів. В результаті гідродециклізації відбувається накопичення моноциклічних та неконденсованих нафтенових вуглеводнів. Окрім того, частина моноциклічних нафтенів також підлягає гідродециклізації з утворенням аліфатичних вуглеводнів.

Разом з розглянутими основними перетвореннями можливі і побічні реакції – ізомеризації, гідродеалкілювання, перерозподілення бокових ланцюгів. За достатньо високої температури частина нафтенів може підлягати дегідруванню до відповідних ароматичних вуглеводнів; останні, вступаючи в реакцію поліконденсації, можуть бути причиною закоксування катализатора. Небажані побічні реакції, такі як деалкілювання та дегідрування, намагаються зменшити або звести до мінімуму шляхом підбору катализатора та умов процесу.

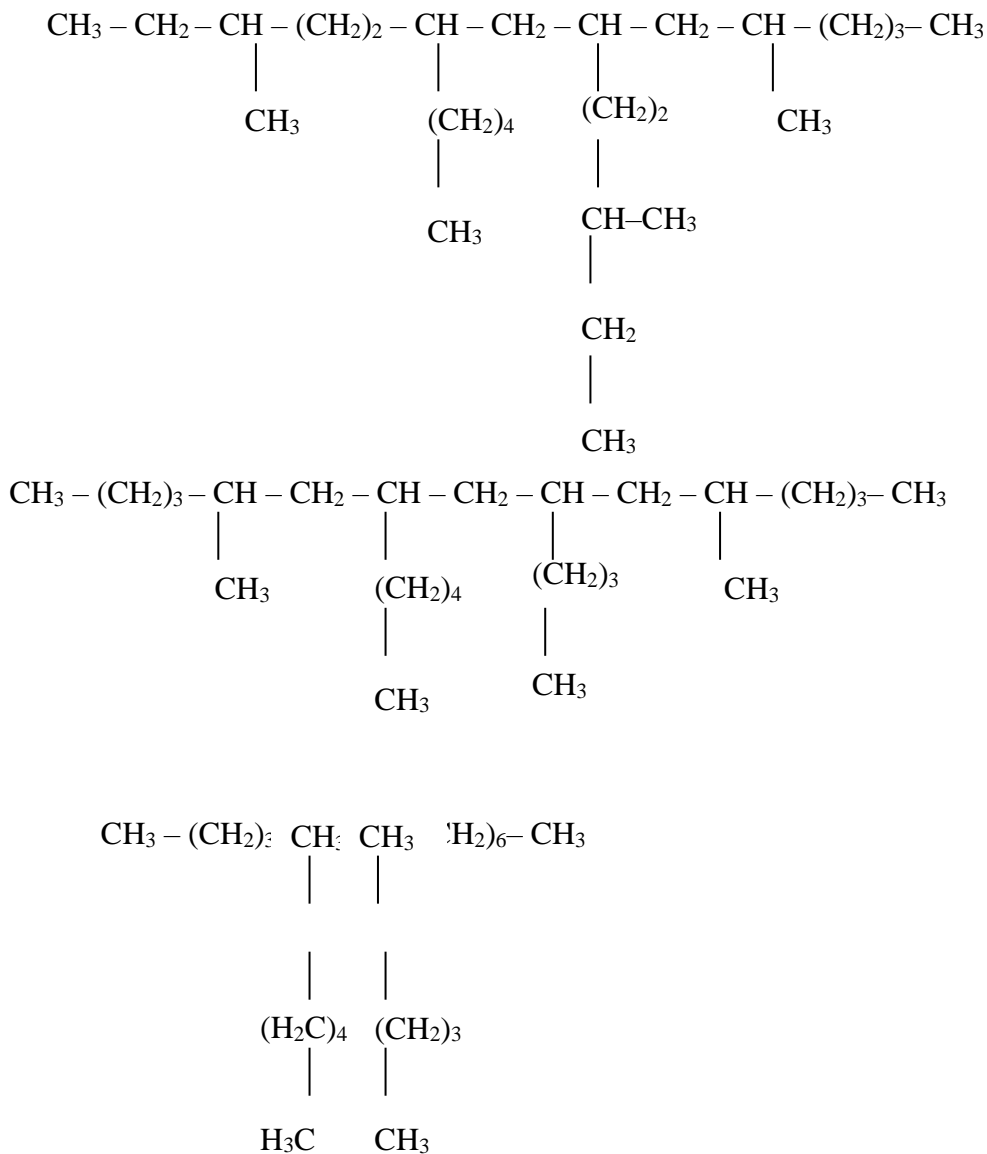
**Парафінові вуглеводні.** В дистильованих та залишкових фракціях нафти містяться парафінові вуглеводні як нормальної, так і ізобудови. Перші, володіючи високим індексом в'язкості (біля 200), непридатні для змащувальних олив внаслідок високої температури застигання, тому їх видаляють в процесі депарафінації. Ізопарафінові вуглеводні мають також високий індекс в'язкості (до 170) та низьку температуру застигання, тому є досить бажаними компонентами олив. Особливе значення в гідрогенізаційних процесах виробництва олив має реакція ізомеризації парафінових вуглеводнів. В м'яких умовах, характерних для процесу гідроочистки, ця реакція практично не відбувається. Інтенсивна ізомеризація спостерігається в жорстких умовах гідрообробки, характерних для процесів гідрокрекінгу та гідроізомеризації, з застосуванням каталізаторів з високою ізомеризуючою здатністю. Оскільки для здійснення реакції потрібна висока температура (400°C та вище), процес обов'язково супроводжується розщепленням частини парафінових вуглеводнів з утворенням легкокиплячих продуктів.

Ізомеризація високомолекулярних парафінових вуглеводнів під тиском водню (гідроізомеризація) проходить з утворенням суміші вуглеводнів різної молекулярної маси та степені розгалуження, тому правильніше говорити про реакції ізомеризації та розщеплення. Перетворення парафінів в процесі гідроізомеризації вивчені в широкому інтервалі температур. Встановлено, що зміна тиску водню впливає на степінь розщеплення незначно. Вміст вуглеводнів ізобудови у фракції гідрогенізату, яка википає в межах кипіння вихідних вуглеводнів (вище за 350°C), з підвищенням тиску зростає та досягає максимуму на межі 4-5 МПа.

Вплив температури на хід реакцій ізомеризації та розщеплення в присутності ізомеризуючого каталізатора вивчено під тиском 5 МПа. З підвищенням температури з

380 до 460°C поступово збільшується вихід продуктів розщеплення та зменшується вихід важкої фракції. Вміст ізопарафінових вуглеводнів в важкій фракції зростає, досягаючи максимуму за температури 430-440°C. Одночасно збільшується степінь розгалуження та знижується температура застигання цих вуглеводнів. Подальше підвищення температури призводить до зменшення виходу високомолекулярних ізопарафінових вуглеводнів.

Приблизні структурні формули парафінових вуглеводнів, отримані за даними спектрального аналізу, показані нижче:



Співвідношення між реакціями крекінгу та ізомеризації висококиплячих парафінових вуглеводнів в значній мірі залежить від типу каталізатору, який застосовується. Застосовуючи каталізатор з високою ізомеризуючою здатністю, можна, як показано вище, отримувати переважно продукти ізомеризації з утворенням продуктів розщеплення. Такий підхід лежить в основі процесу гідроізомеризації різноманітної парафіновмісної сировини. Крім того, використовуючи селективний каталізатор, який вибірково розщеплює нормальні та малорозгалужені парафінові вуглеводні, можна видаляти такі компоненти сировини у вигляді легких фракцій за практичної відсутності реакцій ізомеризації. На цьому заснований процес каталітичної депарафінізації нафтової сировини. Разом з реакціями ізомеризації та крекінгу можливе дегідрування частини парафінів з наступною циклізацією ненасичених вуглеводнів, які утворюються (реакція дегідроциклізації). Частина отриманих таким чином нафтових вуглеводнів може, в свою чергу, підлягати дегідруванню з утворенням ароматичних вуглеводнів. Вказані продукти реакцій дегідроциклізації та дегідрування знайдені в важкій фракції гідроізомеризата технічного парафіну.

**Олефінові вуглеводні** оливних фракцій нафти доволі легко гідруються за будь-яких умов, які застосовуються в гідрогенізаційних процесах для виробництва олив. Продукти гідрування – відповідні парафінові вуглеводні – можуть вступати в усі основні та побічні реакції, розглянуті вище. За сучасними уявленнями про механізм ізомеризації парафінових вуглеводнів, ця реакція проходить через проміжні стадії дегідрування до олефіну, ізомеризації олефіну та гідрування ізоолефіну у відповідний ізопарафін. Тому в умовах, які сприяють гідроізомеризації, можливі перетворення олефінів у послідовності ізомеризація –

гідрування. Специфічними побічними реакціями олефінових вуглеводнів є реакції циклізації та поліконденсації. Продукт першої з цих реакцій – нафтові вуглеводні; поліконденсація олефінів призводить до утворення полімерних продуктів, які легко коксуються, і тому не є бажаною. В умовах невисоких температур процесу, підвищеного тиску водню та активного гідруючого каталізатору реакцію поліконденсації олефінових вуглеводнів вдається звести до мінімуму.

Розглянуті взаємодії компонентів важкої нафтової сировини з воднем показує, що всі види гетеросполук можуть підлягати глибоким хімічним перетворенням в процесі каталітичної переробки під тиском водню. Під час переробки різних видів сировини глибина перетворення кожного із компонентів в значній мірі залежить від складу сировини, тобто від присутності в зоні реакції інших компонентів. Взаємний вплив присутніх в сировині сполук пов'язаний з їх різною здатністю адсорбуватись на поверхні каталізатору. Деякі сполуки, наприклад, сірко- та азотовмісні, ароматичні вуглеводні (особливо конденсовані), мають підвищену адсорбційну здатність. Їх стійкість в умовах реакції та швидкість взаємодії з воднем досить різні. В результаті найбільш стійкі та ті, які повільно реагують, сполуки з підвищеною адсорбційною здатністю можуть блокувати поверхню каталізатору та перешкоджати перетворенням інших компонентів сировини. Глибина перетворення компонентів сировини та напрямок основних реакцій визначаються умовами процесу та видом каталізатору.

### 7.1.2 Промислова установка гідроочищення

В сучасних блоках виробництва оливи частіше використовують три паралельних взаємозв'язаних технологічних лінії для роздільного доочищення трьох типів

олив з різною в'язкістю. Потужність такої установки 360 тис т. на рік. Установка обслуговується загальною секцією очищення циркулюючого ВВГ від сірководню і його осушення.

З метою запобігання зменшенню в'язкості оливи і температури її спалахування, із гідрогенізату старанно видаляють гази і відгін. Широке розповсюдження одержала високотемпературна сепарація (210-240°C) основної кількості газів від оливного гідрогенізату, що дозволяє виключити повторне нагрівання продукту перед видаленням відгону. Технологічна схема установки гідроочищення нафтових олив представлена на рис 7.1.

Сировина подається насосом Н-3, проходить теплообмінник Т-3, перед теплообмінником Т-1 змішується з попередньо нагрітим в теплообміннику Т-2 ВВГ, який подається після секції очищення газу з ємності Е. Газосировинна суміш надходить в змішувачі печі П і далі в реактор Р, який заповнений каталізатором, де і здійснюється процес гідроочищення. Основна маса сировини надходить в реактор в рідкому стані. У високотемпературному сепараторі високого тиску С-1, куди направляється газопродуктова суміш після охолодження в холодильнику Т-1, здійснюється її розділення. Гарячі гази після охолодження в теплообміннику Т-2 і водяному холодильнику Х-1 направляються в низькотемпературний сепаратор високого тиску С-2. Нестабільна гідроочищена олива, яка містить розчинені гази і відгін, виходить 1 і направляється у колону відпарення К-1. За рахунок зниження тиску і продування водню парою очищеного продукту в колоні видаляються гази і відгін.

Суміш газів і парів, які виходять із колони К-1 проходить через водяний холодильник-конденсатор КХ в сепаратор С-3. Водяний конденсат збирається ліворуч від вертикальної перегородки і виводиться знизу; відгін із правого відсіку відкачується насосом Н-2.





Для сушіння олива із колони К-1 направляється в колону вакуумного сушіння К-2 і потім насосом Н-1 через сировинний теплообмінник Т-3, водяний холодильник Х-2, фільтр Ф та доохолоджувач Х-3, виводиться з установки. Конденсат із низькотемпературного сепаратора С-2 надходить в сепаратор С-3.

Воденьвмісний газ через краплевловлювач КВ-2 направляється в секцію очищення газу. Частина газу віддувається. Основна маса газу після краплевідбійника КБ стискається компресором і після приймача Е та теплообмінника Т-2 знову змішується з сировиною. Тривалість роботи каталізатора без регенерації від 10 до 60 місяців. Регенерація газоповітряна, або пароповітряна.

### 7.1.3 Технологічний розрахунок процесу гідроочищення

*Вихідні дані:*

1. Приймається потужність установки 360 тис т/рік, з урахуванням того, що працюють три паралельних блоки однакової потужності -120 тис/рік.

2. Характеристика сировини:

– фракційний склад 350-420°С;

– відносна густина  $d_{15}^{15} = 0,887$  ;

– вміст сірки загальний  $S_{\text{заг}} = 1,7$  % мас, в тому числі меркаптанової -  $S_{\text{м}} = 0,1$ % мас. сульфідної –  $S_{\text{с}} = 0,5$ % мас; дисульфідної –  $S_{\text{д}} = 0,2$  % мас, тіофенової –  $S_{\text{і}} = 0,9$ % мас;

– вміст ненасичених вуглеводнів – 1,0 % мас.

3. Залишковий вміст сірки в гідроочищенній оливі  $S_{\text{к}} = 0,2$ % мас, тобто ступінь очищення по сірці повинна скласти 88,2%

4. Гідроочищення проводиться на алюмокобальтмолібденовому каталізаторі під тиском 4 МПа, температурі  $t = 350^{\circ}\text{C}$ , кратності циркуляції воденьвмісного газу до сировини  $n = 300$  нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, об'ємна швидкість складає

$V_0 = 2 \text{ год}^{-1}$ . Вихід гідроочищеної оливи –  $B_0$  (% мас):

$$B_0 = 100 - B_{\text{відг.}} - B_g - \Delta S \quad (7.1)$$

де  $B_{\text{відг.}}$ ,  $B_g$ ,  $\Delta S$  – виходи відгону, газу і сірки, що видалено із сировини, відповідно, % мас.

Відгін і газу утворюються під час гідрогенолізу сірчаних сполук. За середньої молекулярної маси 250 кг/кмоль в 100 кг сировини міститься:

$$100 : 250 = 0,4 \text{ кмоль};$$

1,7 кг сірки складає 0,05 кмоль сірки ( $1,7:32=0,05$ ), тобто відносна мольна концентрація сірковмісних молекул складає 12,5%.

Якщо припустити, що атоми сірки рівномірно розподіляються в сировині, то в результаті перетворення органічних сполук, які містять сірку, вихід відгону і газу складе:

$$B_{\text{відг.}} = \Delta S = 1,5\% \text{ мас.}$$

$$B_g = 0,3\Delta S = 0,3 \cdot 1,5 = 0,45\% \text{ мас.}$$

Вихід оливи:

$$B_0 = 100 - 1,5 - 0,45 - 1,5 = 96,55\% \text{ мас.}$$

Одержані значення уточнюються в ході наступних розрахунків.

#### *Витрата водню на гідроочищення*

Водень в процесі гідроочищення витрачається на гідрогеноліз сіркоорганічних сполук і на гідрування ненасичених вуглеводнів. Умовно приймаємо, що в умовах нормальної роботи установки необхідність у скиданні частини циркулюючого ВВГ відпадає. Витрата водню на гідрогеноліз сіркоорганічних сполук визначають за

формулою:

$$G_1 = m \cdot \Delta S, \quad (7.2)$$

де  $G_1$  – витрата чистого водню, % на сировину;

$\Delta S$  – масова частка сірки, яка видаляється в процесі гідрогенолізу;

$m$  – коефіцієнт, який залежить від природи сірковмісних сполук.

Значення « $m$ » для вільної сірки становить – 0,0625; для меркаптанів – 0,062; для сульфатів – 0,125; для дисульфідів – 0,0938; для тіофенів – 0,250; для бензтіофенів – 0,187.

Припускається, що вся залишкова сірка (0,2%) тіофенова, а решта сіркоорганічних сполук розпадається повністю.

$$G_1 = 0,1 \cdot 0,062 + 0,5 \cdot 0,125 + 0,2 \cdot 0,0938 + (0,9 - 0,2) \cdot 0,25 = 0,26\%$$

Відносна витрата водню на гідрування ненасичених вуглеводнів складе:

$$G_2 = 2 \Delta C_H / M \quad (7.3)$$

де  $G_2$  – відносна витрата чистого водню, % мас. на сировину;

$\Delta C_H$  – різниця відносного вмісту ненасичених вуглеводнів в сировині і гідрогенізаті, % мас.;

$M$  – середня молекулярна маса сировини, кг/моль.

Середню молекулярну масу сировини розраховують за емпіричною формулою 7.4:

$$M = \frac{44,29 \cdot d_{15}^{15}}{1,03 - d_{15}^{15}} \quad (7.4)$$

$$M = \frac{44,29 \cdot 0,887}{1,03 - 0,887} = 275 \text{ кг/кмоль}$$

За умови, що ступінь гідрування ненасичених вуглеводнів і гідрогенолізу сірчаних сполук однакова, відносна втрата водню складе:

$$G_2 = 2 \cdot 1 \cdot \frac{0,1}{275} = 0,0007\% \text{ мас}$$

Мольну частку водню, який розчиняється в гідрогенізаті, розраховують згідно умов фазової рівноваги в газосепараторі високого тиску:

$$X_{H_2} = \frac{y_{H_2}}{Kp} \quad (7.5)$$

де  $y_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  – мольні частки водню в газовій і рідинній фазах;

$y_{H_2}$  – дорівнює мольній частці водню в циркулюючому газі;

$Kp$  – константа фазової рівноваги для умов газосепаратора високого тиску, за температури  $t = 40^\circ\text{C}$  і  $P = 4\text{ МПа}$   $Kp=30$

Тоді 
$$X_{H_2} = \frac{0,8}{30} = 0,0027$$

Відносна втрата водню за рахунок розчинення в гідрогенізаті  $G_3$  (% мас) на сировину складе:

$$G_3 = \frac{x_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot 100}{x_{H_2} \cdot M_{H_2} + (1 - x_{H_2})M} \quad (7.6)$$

$$G_3 = \frac{0,027 \cdot 2 \cdot 100}{0,027 \cdot 2 + 0,973 \cdot 273} = 0,02\% \text{ мас.}$$

Відносні втрати водню –  $G_4$  за рахунок його дифузії через стінки апарату і витіки через нещільності (механічні витрати) нормуються згідно практичних даних і складають  $\approx 1\%$  із загального об'єму газу, який циркулює:

$$G_4 = n \cdot 0,01 \cdot M_{H_2} \cdot 100 / \rho \cdot 22,4 \quad (7.7)$$

$$G_4 = 300 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 100 / 887 \cdot 22,4 = 0,03\% \text{ мас}$$

Загальна відносна витрата водню:

$$G_{H_2} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 = 0,26 + 0,0007 + 0,02 + 0,03 = 0,31\% \text{ мас.}$$

Відносна витрата свіжого ВВГ на гідроочищення складе:

$$G_{H_2}^0 = G_{H_2} / 0,24 \quad (7.8)$$

де 0,29 – вміст водню у свіжому ВВГ, % мас.

$$G_{H_2}^0 = 0,31 / 0,29 = 1,07\% \text{ мас.}$$

Визначаємо відносний вихід сірководню:

$$B_{H_2S} = \Delta S \cdot M_{H_2S} / M_S \quad (7.9)$$

$$B_{H_2S} = 1,5 \cdot 34 / 32 = 1,59\% \text{ мас.}$$

Таким чином, балансовим сірководнем поглинається 0,09 % мас. водню ( $1,59 - 1,5 = 0,09$  % мас.)

Відносна кількість водню, що в процесі гідрування ввійшов в склад оливної фракції, складе:

$$G_1 + G_2 - 0,09 = 0,26 + 0,0007 - 0,09 = 0,17\% \text{ мас}$$

Уточнений відносний вихід гідроочищеної оливи:

$$96,55 + 0,17 = 96,72 \% \text{ мас.}$$

Відносний вихід сухого газу  $G_r$  складається із вуглеводневих газів, які надходять із ВВГ; газів що утворилися в процесі гідрогенлізу, а також водню, який абсорбувався гідрогенізатором:

$$G_r = G_{H_2}^0 \cdot (1 - 0,29) + B_r + G_3 \quad (7.10)$$

$$G_r = 1,07(1 - 0,29) + 0,45 + 0,02 = 1,23 \% \text{ мас.}$$

Таблиця 7.2 – Матеріальний баланс установки гідроочищення

Статті балансу	% мас.	$T/\text{рік}$	$T/\text{добу}^*$	$\text{кг}/\text{год}$
<i>Взято:</i>				
сировина	100,0	120000	352,94	14705
воденьвмісний газ, в тому числі чистий	1,07	1284	3,77	157
водень	0,31	372	1,09	45
<i>Всього:</i>	101,07	121284	356,71	14862
<i>Одержано:</i>				
очищена олива	96,72	116064	341,36	14224
сірководень	1,59	1908	5,61	233
сухий газ*	1,26	1512	4,45	185
відгін	1,50	1800	5,29	220
<i>Всього:</i>	101,07	121284	356,71	14862

Установка функціонує 340 діб на рік (22 доби – ремонт установки; 3 доби – регенерація каталізатора);

\*– механічні витрати водню в балансі додано до витрат сухого газу.

### Матеріальний баланс реактора

В реактор надходить сировина, свіжий ВВГ і циркулюючий (ЦВВГ). ЦВВГ наступного складу:

	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$
Мольна частка, у	0,720	0,200	0,050	0,020	0,010
Масова частка, $\bar{y}$	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Середня молекулярна маса у ЦВВГ –  $M_y$  складає:

$$M_y = \sum M_i y_i \quad (7.11)$$

$$M_y = 2 \cdot 0,720 + 16 \cdot 0,200 + 30 \cdot 0,050 + 44 \cdot 0,020 + 58 \cdot 0,010 = 7,6 \text{ кг/кмоль}$$

Витрату ЦВВГ на 100 кг сировини  $G_r$  знаходять за формулою:

$$G_r = \frac{100 \cdot n \cdot M_y}{\rho_c \cdot 22,4} \quad (7.12)$$

$$G_r = \frac{100 \cdot 300 \cdot 7,6}{887 \cdot 22,4} = 11,47 \text{ кг}$$

Таблиця 7.3 – Матеріальний баланс реактора

Статті балансу	%мас.	кг/год
<i>Взято:</i>		
сировина	100	14705
свіжий ВВГ	1,07	157
циркулюючий ВВГ	11,47	1686
<i>Всього</i>	112,54	16548
<i>Одержано:</i>		
очищена олива	96,72	14224
сірководень	1,59	233
сухий газ	1,26	185
відгін	1,50	200
циркулюючий ВВГ	11,47	1686
<i>Всього</i>	112,54	16548

*Визначення об'єму і маси каталізатора*

Об'єм каталізатора  $V_k$  визначають в залежності від продуктивності установки (кг/год) і об'ємної швидкості подачі сировини (год<sup>-1</sup>)

$$V_k = \frac{V_c}{\nu} \quad (7.13)$$

де  $V_c$  – витрата сировини, м<sup>3</sup>/год

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_c}, \quad (7.14)$$

де  $\rho_c$  – густина сировини, кг/м<sup>3</sup>;

$$V_c = \frac{14705}{887} = 16,58 \text{ м}^3/\text{год}$$

$$V_k = \frac{16,58}{2} = 8,29 \text{ м}^3$$



Маса каталізатора розраховується за формулою, кг

$$G_k = V_k \cdot \rho_{н.с.к.}, \quad (7.15)$$

де  $G_k$  – маса каталізатора, кг;

$\rho_{н.с.к.}$  – насипна густина каталізатора, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{н.с.к.} = 700$  кг/м<sup>3</sup>;

$$G_k = 8,29 \cdot 700 = 5802 \text{ кг.}$$

### Тепловий баланс реактора

Процес гідроочищення олив проходить в адіабатичних реакторах без відводу тепла реакції. Рівняння теплового балансу реактора гідроочищення має наступний вигляд:

$$Q_c + Q_y + Q_s + Q_H = \sum Q_{\text{сум.}}, \quad (7.16)$$

де  $Q_c$ ,  $Q_y$  – тепло, яке приходить в реактор із сировиною і ВВГ, кДж:

$Q_s$ ,  $Q_H$  – тепло, яке виділяється в результаті теплових ефектів реакцій гідрогенізації сірчаніх і ненасичених сполук, кДж:

$\sum Q_{\text{сум.}}$  – тепло, яке виводиться з реактора з реакційною сумішшю, кДж.

Середня теплоємність реакційної суміші в ході процесу гідроочищення практично не змінюється, тому тепловий баланс можна записати наступним чином:

$$G \cdot C_{cp} \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_s + \Delta C_n q_n = G \cdot C_{cp} t, \quad (7.17)$$

де  $G$  – сумарна відносна витрата реакційної суміші, % мас.;

$C_{cp}$  – середня теплоємність реакційної суміші, кДж/кг·К;

$\Delta S$ ,  $\Delta C_n$  – відносна витрата сірки і ненасичених вуглеводнів, які видаляються із сировини, %мас.;

$t_0, t$  – температури суміші на вході в реактор і під час видалення сірки  $\Delta S$ , °C

$q_s, q_n$  – теплові ефекти гідрування сірчаних і ненасичених вуглеводневих сполук, кДж/кг.

Послідовно визначають значення всіх складових теплового балансу (7.13).

1. Значення  $t_0$  визначається для кожної пари сировина-катализатор в залежності від їх властивостей. Згідно практичних даних для оливних фракцій можна прийняти  $t_0 = 350^\circ\text{C}$ .

2. Відносна сумарна витрата реакційної суміші за матеріальним балансом складає 112,54 %мас.

3. Відносна кількість сірки, яка видаляється із сировини

$$\Delta S = 1,5 \% \text{ мас.}$$

Глибина гідрування ненасичених вуглеводнів однакова із глибиною видалення сірки – 88 % мас., тобто

$$\Delta G_H = 10 \cdot 0,88 = 8,8 \% \text{ мас.}$$

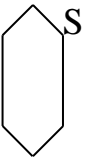
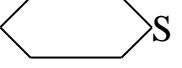
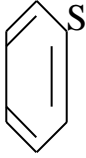
4. Кількість тепла, яке виділяється під час гідрогенолізу сірчаних сполук (на 100 кг сировини), згідно заданої глибини очищення визначиться за формулою:

$$Q_S = \sum q_{si} g_{si} \quad (7.18)$$

де  $q_{si}$  – теплові ефекти розкладання сіркоорганічних сполук, кДж/кг (табл.7.4)

$g_{si}$  – кількість сіркоорганічних сполук, кг (у випадку розрахунку на 100 кг сировини вона чисельно дорівнює відносному вмісту цих сполук в % мас.)

Таблиця 7.4 – Теплові ефекти реакцій гідрування органічних сполук сірки

Реакція	$q$ , кДж/моль сірки		$q$ , кДж/кг сірки	
	300K	800K	300K	800K
$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	59	67	1850	2100
$RSR' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$	105	112	3300	3500
 $+ 2H_2$ $\rightarrow C_{10}H_{18} + H_2S$	113	122	3600	3810
 $+ 2H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$	104	118	3260	3700
 $+ 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	261	278	8150	8700

$$Q_s = 0,1 \cdot 2100 + 0,5 \cdot 3810 + 0,2 \cdot 5060 + 0,7 \cdot 8700 = 9217 \text{ кДж.}$$

5. Кількість тепла, яке виділяється під час гідрування ненасичених вуглеводнів –  $q_H = 126000$  кДж/моль:

$$Q_H = \frac{\Delta G_H q_H}{M}, \quad (7.19)$$

де  $\Delta G_H$  – глибина гідрування ненасичених вуглеводнів.

$$Q_H = \frac{8,8 \cdot 126000}{275} = 8614 \text{ кДж}$$

6. Середню теплоємність воденьвмісного газу розраховують за значеннями теплоємності окремих компонентів газової суміші (значення наведені в табл. 7.5), за формулою:

$$C_{P_{\text{ВВГ}}} = \sum C_{P_i} \cdot \bar{y}_i, \quad (7.20)$$

де  $C_{P_i}$  – теплоємність індивідуального компонента газової суміші, кДж/кг·К;

$\bar{y}_i$  – доля компонента в газовій суміші.

Таблиця 7.5 – Теплоємність індивідуальних компонентів

Теплоємність	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$
$C_p$ , кДж/кг·К	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
$C_p$ , ккал/кг·°С	3,48	0,800	0,786	0,772	0,760

$$C_{P_{\text{ВВГ}}} = 14,57 \cdot 0,192 + 3,35 \cdot 0,427 + 3,29 \cdot 0,201 + 3,23 \cdot 0,103 + 3,18 \cdot 0,772 = 5,45 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

7. Ентальпію парів за температури  $t = 350^\circ\text{C}$  і  $P = 4\text{МПа}$  за допомогою графіка

$$I^{350} = 1050 \text{ кДж/кг}$$

Критичні параметри  $T_{кр}$  і  $P_{кр}$  визначають з урахуванням, що середня температура кипіння сировини  $t_{\text{кип.сер.}} = 385^\circ\text{C}$  і відносна густина рідини  $d_{15}^{15} = 0,887$

$$T_{кр} = 500^\circ = 773\text{К} \quad P_{кр} = 3,5\text{МПа}$$

$$P_{np} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{4}{3,5} = 1,14;$$

$$P_{np} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{4}{3,5} = 1,14;$$

$$T_{np} = \frac{t + 273}{T_{кр}} = \frac{350 + 273}{773} = 0,80$$

За знайденими значеннями  $T_{кр}$  і  $R_{кр}$  визначають поправку для уточнення ентальпії:

$$\frac{\Delta I \cdot M}{T_{кр}} = 12$$

$$\Delta I = 12 \cdot \frac{T_{кр}}{M} = 12 \cdot \frac{773}{275} = 33,7 \text{ кДж/кг}$$

Ентальпія сировини з поправкою на тиск складає:

$$\bar{I}^{350} = 1050 - 33,7 = 1016,3 \text{ кДж/кг}$$

Теплоємність сировини з поправкою на тиск:

$$C_{p_c} = 1016,3 / 350 = 2,9 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Середня теплоємність реакційної суміші складає:

$$C_{P.p.c.} = \frac{C_{cp} \cdot 100 + C_{p_{BVG}} \cdot G_{p_{BVG}}}{G_c + G_{BVG}} = \frac{2,9 \cdot 100 + 5,45 \cdot 12,54}{112,54} = 3,18 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Звідки, температура на виході з реактора визначається наступним чином:

$$t = \frac{t_{ex} + (Q_s + Q_H)}{(G_c + G_{BVG}) \cdot C_{P.p.c.}} \quad (7.21)$$

де  $Q_s$  – кількість тепла, яке виділяється в процесі гідрогенізації сірчаних сполук, кДж/моль;

$Q_H$  – кількість тепла, яке виділяється під час гідратування ненасичених вуглеводнів, кДж/моль;

$G_c$ ,  $G_{BVG}$  – витрата сировини та воденьвмісного газу, відповідно, кг/год;

$t_{ex}$  – температура сировини на вході в реактор, °С

$$t = 350 + \frac{9217 + 8614}{112,54 \cdot 3,18} = 399,8^\circ\text{C}$$

Визначення конструктивних розмірів реактора

1. Визначається об'ємна витрата парів сировини:

$$V = 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot \frac{G_i}{M_i}, \quad (7.22)$$

де  $T$  – температура в реакторі, К;

$P$  – тиск в реакторі, МПа;

$G_i$  – витрата компонентів сировини, кг/год;

$M_i$  – молекулярна маса сировини, кг/кмоль;

За умов тиску вище 0,4 МПа необхідно враховувати поправку  $Z$  (фактор стискання)

З урахуванням значень  $T_{кр}$  і  $P_{кр}$  визначають  $Z=0,80$

$$V_c^{350} = \frac{352000}{24 \cdot 275} \cdot 22,4 \cdot \frac{0,80 \cdot 0,101 \cdot 623}{273 \cdot 4 \cdot 3600} = 0,015 \text{ м}^3/\text{с}$$

Для ВВГ фактор стиснення для водню  $Z=1,0$

$$V_{ВВГ} = \frac{352000}{24 \cdot 887} \cdot 300 \cdot \frac{623}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{1,001}{4} = 0,79 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$V = V_c + V_{ВВГ} = 0,805 \text{ м}^3/\text{с}$$

Швидкість руху реакційної суміші –  $U$  через реактор за практичними даними складає близько  $0,55 \text{ м}/\text{с}$

Тоді діаметр реактора визначиться згідно рівняння (6.4):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,805}{3,14 \cdot 0,55}} = 1,36 \text{ м}$$

Висота реактора включає висоту каталізаторного шару, яка становить:

$$h_k = \frac{G_c}{\rho_c \cdot D},$$

де  $G_c$  – кількість сировини, що надходить до реактора, кг/год;

$\rho_c$  – густина сировини, кг/м<sup>3</sup>;

$D$  – діаметр реактора, м;

$$h_k = \frac{14705}{887 \cdot 1,4} = 11,8 \text{ м}$$

Звідки загальна висота реактора:

$$H = (h_k \cdot 1,5) + 2 = (11,8 \cdot 1,5) + 2 = 19,76 \text{ м}$$

Стандартний реактор має наступні конструктивні розміри:

Діаметр:  $D = 1,4$  м

Висота:  $H = 19,76$  м

### **Питання та завдання для самостійного опрацювання**

1. В чому полягає основне призначення гідрогенізаційних процесів у виробництві олив?
2. Назвіть головні фактори гідрогенізаційних процесів.
3. Охарактеризуйте призначення, місце в технологічній схемі процесів гідроочищення та гідродочищення базових олив.
4. Надайте характеристику каталізаторів гідроочищення.
5. Наведіть фізико-хімічні основи процесу гідроочищення.

6. Який хімізм процесу гідрокрекінгу у виробництві олив, які головні фактори процесу, каталізатори, що застосовуються?

7. Складіть потокову схему блоку з виробництва олив із застосуванням гідрокрекінгу.

8. В чому полягає призначення процесу гідродепарафінації фракцій олив, який хімізм і головні фактори процесу?

9. Охарактеризуйте процес каталітичної гідроізомерізації, що використовується в якості сировини, що є продуктами та які головні фактори процесу.

10. Які особливості впровадження процесів гідродепарафінації та гідроізомерізації в традиційну схему виробництва базових олив?

11. Розрахувати вихід відгону та газів в процесі гідроочищення оливних фракцій, за умов, що вміст сірки зменшується з 2,8 до 0,4 % мас.

12. На гідроочищення подається 1500 кг/год оливної сировини, яка містить сірки 2,1%. Після процесу гідроочищення вміст сірки зменшився до 0,3%. Розрахувати вихід сірководню, що утворюється, кг/с.

13. Розрахувати об'єм каталізатора для гідроочищення 1450 кг/год сировини густиною 900 кг/м<sup>3</sup>. Прийняти об'ємну швидкість подачі сировини 1,2 год<sup>-1</sup>.

14. Визначити діаметр та висоту реактора гідроочищення оливної фракції, в якому перебуває 40 кг/с сировини з густиною 890 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса сировини становить 320, температура процесу – 380°C, тиск в реакторі 4 МПа, коефіцієнт стиснення парів сировини 0,95, кратність циркуляції воденьвмісного газу 450 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сировини. Швидкість руху газосировинної суміші в реакторі прийняти 0,7 м/с. Об'ємна швидкість процесу 2 год<sup>-1</sup>.



## Розділ 8 СИНТЕТИЧНІ ОЛИВИ

Синтетичні змащувальні оливи (напівсинтетичні) одержують шляхом полімеризації рідких або газоподібних вуглеводнів, як нафтової, так і ненафтової сировини, а також синтезу кремнійорганічних та інших сполук. За деякими показниками синтетичні оливи перевищують нафтові, проте в них більш висока вартість. Незважаючи на це, область їх застосування безупинно розширюється. Це пов'язано з їх кращими якісними характеристиками і як наслідок – розширення експлуатаційних можливостей, серед яких необхідно відзначити:

- зниження температури застигання, що забезпечує безпроблемну експлуатацію у холодний період року;
- підвищення стабільності до окислення, що дозволяє використовувати їх у форсованих двигунах;
- зростання індексу в'язкості, що дає можливість використання в більш широкому діапазоні робочих умов, без додавання присадок;
- підвищення здатності до диспергування, які дозволяють збільшити терміни до заміни оливи;
- зниження випаровуваності, що скорочує витрати оливи;
- підвищення змащувальної здатності за рахунок стабілізації показника в'язкості в експлуатаційний період;
- підвищення хімічної інертності та не токсичність.

Враховуючи якісні показники синтетичних олив, можливе їх широке застосування у транспортних засобах, включаючи двигуни, трансмісійні рідини, гальмівні рідини, пластичні змазки.

У промисловості синтетичні змащувальні оливи будуть корисними в умовах експлуатації газових турбін, повітряних газових та охолоджуючих компресорів, в якості гідравлічних циркуляційних систем, вогнестійких рідин, теплоносіїв, ізоляційних олив, рідин для обробки металів,

пластичних змазок для зубчастих передач і підшипників.



Синтетичні оливи знаходять застосування майже у всіх областях, де застосовують нафтові оливи. Проте їх застосування стримується перш за все високою вартістю.

Тривалі експлуатаційні випробовування лише в автомобільній промисловості показали, що застосування синтетичних олив призводить до зниження витрати палива на 5-10%, зниженню токсичності вихлопу, збільшенню строку служби двигуна та зменшенню витрати оливи в 2-3 рази за рахунок підвищення строку заміни оливи.

В останній час спостерігається інтенсивне розширення використання синтетичних змащувальних олив в промисловості. Найбільшим попитом користуються змащувальні оливи для зубчастих передач (економія енергії), всі типи компресорних олив, гідравлічні оливи, теплоносії та продукти для обробки металів.

В якості синтетичних олив досліджені майже всі класи органічних сполук. Серйозною проблемою розширення виробництва змащувальних матеріалів на синтетичній основі є проблема сировинних джерел. Більша частина вихідних продуктів виробництва синтетичних змащувальних матеріалів є продуктами нафтового походження (табл. 8.1). Основні з них – етилен, пропілен, бензол та фракція C<sub>4</sub> каталітичного крекінгу, які в свій час продукуються в достатній кількості. Ускладнення можуть

виникнути з проміжними продуктами, необхідними для виробництва синтетичних олив, але вони можуть бути усунені за допомогою додаткових капіталовкладень.

Таблиця 8.1 – Сировина для виробництва синтетичних змащувальних матеріалів нафтового походження

Основні види сировини	Проміжні продукти	Продукти (ІВ)
<b>Продукти крекінгу нафти, газойлю, зрідженого нафтового газу</b>		
Етилен, пропілен	Етиленоксид Пропіленоксид	Поліалкіленгліколі
Етилен	Лінійні $\alpha$ -олефіни	Полі- $\alpha$ -олефіни
Пропілен, бензол	Олефіни $C_{18}-C_{24}$ , бензол	Алкілбензоли
Пропілен, бензол	Циклогексан або бензол	$C_{18}-C_{24}$
Етиловий і метиловий спирти	Ацетальдегід та формальдегід	Адипінова кислота Пентаеритрит
<b>Фракція <math>C_4</math> (каталітичний крекінг в псевдо зрідженому шарі або на установці для виробництва етилену)</b>		
Бутелени фракції $C_4$	Ізобутилени	Полібутени
<i>n</i> -Бутилени	<i>n</i> -валеріановий альдегід	Валеріанова кислота (оксосинтез)
<b>Пропілен, синтез-газ від процесу оксосинтезу</b>		
Бутиловий та метиловий спирти	<i>n</i> -Бутиральдегід та формальдегід	Триметилпропан
Ізобутиловий та метиловий спирти	Ізобутиральдегід та формальдегід	Неопентилгліколь
Пропілен та синтезгаз	Продукти процесу оксосинтезу	Окиспирти $C_8, C_9, C_{10}, C_{13}$

На сьогодні виробництво вихідних продуктів для одержання синтетичних олив в країнах Західної Європи зосереджено приблизно в 30 компаніях.

Частина вихідних продуктів виробництва синтетичних змащувальних матеріалів базується на ненафтовій сировині (табл. 8.2).

В зв'язку з тим, що монокарбонові кислоти C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> та адипінову кислоту в даний час виробляють з нафтової сировини, найбільшу цінність серед продуктів не нафтового походження представляють себацінова та азелаїнова кислоти.

Таблиця 8.2 – Вихідні продукти для виробництва синтетичних змащувальних матеріалів на ненафтовій основі

Продукт	Спосіб одержання
<b>Двоосновні кислоти</b>	
Азелаїнова кислота (C <sub>9</sub> )	Окиснення олеїнової кислоти озonom
Себацінова кислота (C <sub>10</sub> )	Окиснення касторової оливи
<b>Карбонові кислоти для одержання складних ефірів багатоатомних спиртів</b>	
Капронова кислота (C <sub>6</sub> )	Фракціонування кокосового та інших рослинних олив
Каприлова кислота (C <sub>8</sub> )	
Капринова кислота (C <sub>10</sub> )	
Гептанова кислота	Виробництво нейлону 11
Пеларгонова кислота (C <sub>9</sub> )	Окиснення олеїнової кислоти озonom
<b>Складні ефіри фосфорної кислоти</b>	
Оксид-хлорид фосфору	З фосфору та хлору
Технічні крезолі	Кам'яновугільна смола

В таблиці 8.3 представлено дані про індекс в'язкості олив на синтетичній основі. Базові мінеральні оливи, одержані селективною очисткою, депарафінізацією та гідродоочисткою, як правило мають індекс в'язкості 85-95.

Як видно з таблиці 8.3 індекс в'язкості синтетичних олив має більш високі значення порівняно з мінеральними оливами.

Таким чином, для одержання синтетичних олив використовується велика кількість хімічних сполук. Головна проблема розробки полягає у складності створення моделі хімічної структури, які містять весь комплекс вимог, які висуваються до сучасних та перспективних синтетичних змащувальних матеріалів.

Таблиця 8.3 – Індекс в'язкості синтетичних олив з різною основою

Основа	ІВ
<b>1. Вуглеводневі синтетичні оливи на основі олефінових вуглеводнів</b>	
Поліолефінові оливи на основі олефінів C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	100-110
Поліолефінові оливи на основі олефінів C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub>	120-160
Синтетичні оливи на основі продуктів деструктивної деполімеризації полімерів та сополімерів олефінів	130-170
Напівсинтетичні оливи з продуктів переробки нафти	90-120
Синтетичні оливи на основі алкілароматичних вуглеводнів	120-180
<b>2. Синтетичні оливи на основі складних ефірів</b>	
Складні ефіри двоосновних кислот та аліфатичних спиртів	140-170
Складні ефіри одноосновних кислот та багатоатомних спиртів	90-150
Синтетичні оливи на основі циклічних складних ефірів	110-140
Синтетичні оливи на основі полігліколей	100-200
<b>3. Синтетичні оливи на основі гетероорганічних сполук</b>	
Синтетичні оливи на основі кремнійорганічних сполук	160-270
Синтетичні оливи на основі азотовмісних органічних сполук	80-120
Синтетичні оливи на основі фосфорорганічних сполук	80-120

Введенням додаткових функціональних груп та присадок, вдається покращити додаткові властивості синтетичних олив.

## Розділ 9 БІОЛОГІЧНІ ОЛИВИ

Зростання загрози глобальної екологічної кризи вимагає принципово нового підходу до розв'язання проблем запобігання забрудненню навколишнього середовища та створення замкненого кругообігу діоксиду вуглецю. Мастильні матеріали (ММ), як свіжі, так і відпрацьовані, є одним з джерел забруднення біо-, гідро-, літо- і атмосфери. Однією з головних причин цього є низьке біорозкладання олив, особливо з нафтової сировини та на основі синтетичних вуглеводнів. Відзначимо, що деякі нафтові та синтетичні ММ (та їх компоненти) – екотоксичні продукти. Альтернативою цьому можуть бути олії рослинного й жири тваринного походження, з високим біорозкладанням (до 100%), відновлюваністю та не токсичні. Використання цих продуктів можливе для виробництва всіх видів ММ – олив, пластичних мастил, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), технологічних мастил. Окрім того, важливим аргументом на користь застосування рослинних олій є обмеженість ресурсів нафти, газу й вугілля та необхідність пошуку нових джерел сировини. Причому в даному випадку суттєву роль відіграє відновлюваність сировини, що підсилює значення розвитку цього напрямку.

### **9.1 Загальна характеристика та основи технології одержання**

У сучасній техніці жири (в основному рослинні олії) використовують як спеціальні ММ – перш за все як технологічні мастила і компоненти МОТЗ у процесах металообробки (водні емульсії пальмоядрової та коріандрової олій для змащування валків прокатних станів). До недавнього часу досить широко використовували рицинову олію як моторну для гоночних автомобілів. Значна

кількість жирів на даний час витрачається на виробництво присадок до ММ. Вітчизняною промисловістю рослинні та тваринні жири, а також жирні кислоти, що одержують з них, використовуються як компоненти у виробництві багатьох ММ, найперше, пластичних мастил і МОТЗ, а також деяких олив спеціального призначення (наприклад, годинникових). Вказана проблема представляє практичний інтерес як для розвинутих держав, так і для тих, що розвиваються. Останні в цьому випадку мають можливість замість імпорту нафтових і синтетичних ММ використовувати власну сільськогосподарську продукцію. У європейських державах (членах ЄС) важливим фактором для розширення технічного застосування рослинної та тваринної сировини є також прагнення уникнути надвиробництва харчових продуктів. За хімічним складом тваринні та рослинні жири є повними складними ефірами гліцерину і вищих одноосновних карбонових (жирних) кислот. Це тригліцериди з парним числом вуглецевих атомів в ацилатній групі. Поряд з вуглеводнями і білками жири – одна з основних груп речовин, що входять до складу всіх тваринних і рослинних організмів, тобто продукти чистого біосферного походження. До складу жирів найчастіше входять стеаринова і пальмітинова, з ненасичених – олеїнова і ліолева кислоти. Це – так звані «неспецифічні» кислоти. До «специфічних» відносять кислоти, характерні лише для певного виду жирів, наприклад, рицинолева кислота в рициновій олії і ерукова – в ріпаковій. У жирах завжди присутні вільні кислоти (іноді й спирти), мила, фосфатиди, вітаміни, барвники та слизисті речовини. Густина всіх жирів менша  $1000 \text{ кг/м}^3$ . Вони не розчинні у воді, зазвичай, погано розчиняються у спирті та добре – в бензині, бензолі, сірковуглеці, діетиловому ефірі, ацетоні, хлороформі, чотирехлористому вуглеці. Жирнокислотний склад деяких рослинних олив подано в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Жирнокислотний склад рослинних олій

Кислота*	Олії									
	рици- нова	арахі- сова	бавов- няна	соєва	соняш- никова	льня- на	ріпакова** (ріпакова)		олив- кова	кукуру- дзяна
Пальмітинова (0)	2	10	21	7–10	4–9	6–7	1	2	7–16	9–19
Стеаринова (0)	1	3	2	3–5	3–6	3–5	1	1	1–3	1–3
Арахінова (0)	–	3	0,5	0,5	0,5	слід	0,5	0,5	–	–
Пальмітолева (1)	–	–	0,5	0,5	–	–	–	–	–	–
Олейнова (1)	7	50	29	22–31	14–35	20–26	15	60	64–86	26–40
Ерукова (1)	–	–	–	–	–	–	50	2	–	–
Рицинолева (1)	87	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Лінолева (2)	3	30	45	43–58	50–75	14–20	15	20	4–15	40–55
Ліноленова (3)	–	–	1	6–11	0,1	51–54	7	9	0,5–1	1
Ерукова (1)	–	–	–	–	–	–	50	2	–	–
Температура плавлення олій, °С										
	мінус 10–	мінус 2	мінус 2–	мінус 20–	мінус 10	мінус 20	мінус 9	мінус 15	до 4	мінус 6–2
	мінус 12		2	мінус 23						

**Примітки.** \* У дужках подано кількість подвійних зв'язків в молекулі.

\*\* Дані для двох сортів ріпаку.



Молекулярна маса й ступінь ненасиченості молекул тригліцеридів визначають реологічні властивості рослинних олій. Температура плавлення кислот і їх тригліцеридів здебільшого зростає з молекулярною масою, ступінь ненасиченості молекул має зворотну дію. Так само змінюється і їх в'язкість.

Тваринні жири поділяють на жири морських тварин і риб, які є рідкими та наземних тварин, які мають тверду консистенцію. У рідких жирах морських тварин, що використовують для технічних потреб, переважно міститься до 15% насичених жирних кислот. Представниками ненасичених жирних кислот є олеїнова (30%) і кислоти з двома, трьома та навіть чотирма подвійними зв'язками (до 50%). Такий склад зумовлює низьку температуру застигання жирів (мінус 10°C) і знижену густину (910–930 кг/м<sup>3</sup>). Рідкі рослинні олії поділяють за їх схильністю до висихання.

Прийнято розрізняти жири, що висихають, напіввисихають і не висихають. Детальніша класифікація включає п'ять груп: 1) висихають тунгоподібно, містять в найбільшій кількості поліненасичені кислоти – 75%; 2) висихають льоноподібно, містять, в основному, лінолеву та ліноленову кислоти – 78%; 3) висихають макоподібно, що містять 75–90% лінолевої та олеїнової кислот; 4) висихають оливоподібно, що складаються, в основному, з олеїнової кислоти; 5) рицинова олія. Важливим показником, що характеризує можливість технічного застосування жирних олій як ММ є їх висихання, зумовлене хімічним складом.

## **9.2 Властивості та якість біологічних олив**

Трибологічні властивості. Спирти, складні ефіри та вільні жирні кислоти, що є складовими рослинних і тваринних жирів, утворюють на поверхні тертя міцну змащуючу плівку. За мастильними властивостями рослинні

олії перевершують нафтові оливи. Зокрема, ріпакова олія за багатьма показниками має кращі характеристики ніж рицинова, кукурудзяна, оливкова, соняшникова олії (табл. 9.2). Результати досліджень трибологічних характеристик гідравлічних та трансмісійних ріпакових олій показали, що ці олії мають такі самі або кращі механічні властивості ніж нафтові, однак поступаються за своєю окиснювальною стійкістю. Ріпакова олія з присадками еквівалентна нафтовим оливам, але біорозкладається та не є токсичною. Антиокиснювальна стабільність значною мірою визначається наявністю в рослинних оліях природних антиокиснювачів – найперше токоферолів (складні спирти, що є в багатьох рослинних оліях). Найбільше діє δ-токоферол (табл. 9.3).

Таблиця 9.2 – Мазильні властивості рослинних олій

Олива	Мазильні властивості		
	критичне навантаження, Н	навантаження зварювання, Н	індекс задиру
Ріпакова	790	2000	43,5
Арахісова	790	1410	32,0
Соняшникова	790	1580	35,4
Кукурудзяна	790	1410	35,0
Рицинова	630	1410	34,7
Оливкова	790	1410	33,1

Таблиця 9.3 – Вміст токоферолів в оліях

Олія	Загальний вміст, мг <sup>-1</sup>	Ізомери токоферолів, % від загального вмісту		
		А	γ	δ
Соева	90-280	13,5	59,0	27,5
Кукурудзяна	100-250	11,0	89,0	–
Бавовняна	80-100	58,0	42,0	–
Соняшникова	Біля 70	92,0	–	–
Ріпакова	Біля 50	27,0	73,0	–
Кокосова	3-8,5	–	–	–

Природним антиокиснювачем у бавовняній олії є госсипол (поліфенол з двома карбонільними групами в молекулі). У деяких оливах є свої специфічні природні антиокиснювачі, наприклад, соняшниковій – похідні фурану та піразину. Доволі стійка до окиснення соєва олія з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти та пониженим вмістом лінолевої. В оліях збільшення вмісту мононенасиченої олеїнової кислоти та зменшення вмісту поліненасичених жирних кислот підвищує їх антиокислювальну стабільність. Антиокислювальну стабільність ріпакової олії зменшує процес рафінації.

У нашій державі основу оливної сировинної бази становлять вирощувані однолітні олійні рослини, що дають рідкі олії: соняшник, льон-кучерявець, рицина, гірчиця, ріпак озимий, рижик, сафлор, а також прядильні культури комплексного використання, що містять олію в насінні: бавовна, льон, конопля. Усі рослинні олії, що одержують у нас – рідкі продукти.

Перспективним напрямом є праці з виведення олійних культур із заданим складом жирних кислот, що є важливим для більш раціонального використання олій як харчових та технічних продуктів. Сюди відноситься вирощування соняшника, а також деяких дикорослих видів, олії яких містять близько 80% олеїнової кислоти.

Та обставина, що сировиною для виробництва ММ можуть бути й оливи з насіння рослин, що виростили на територіях, забруднених радіонуклідами або важкими металами, є надзвичайно важливою. Посіви цих культур сприяють поступовому очищенню ґрунту, оскільки основна маса забруднень концентрується в стеблах, листі та корінні рослин; одержувані рослинні олії забруднені меншою мірою після відповідного очищення можуть використовуватися як компоненти товарних продуктів. Відходи одержання олії (жмихи, шроти) спалюють з утилізацією тепла, а забруднена

зола подається на захоронення. Таким чином, окрім одержання олій для технічних потреб, можливе поступове відновлення забруднених ґрунтів. Роботи в цьому напрямі з успіхом виконуються у США і Німеччині (фірма «Хенкель»).

У виробництві олив і інших ММ найчастіше застосовують олії напіввисихаючі (соняшникову, бавовняну, ріпакову) і рицинову, а також кокосову та пальмову.

За обсягом посівів олійних культур перше місце займають США – 29 млн га, друге Індія – 25 млн га, (~ 10% від всіх земель, які культивуються в країні).

Виробництво рослинних жирів ґрунтується на холодному або гарячому пресуванні оливонасіння, екстракції або комбінуванні цих методів. Комбіновані способи найефективніші, оскільки пресуванням спочатку одержують високоякісні харчові олії, а наступна екстракція бензином дозволяє виділити олії зі жмиху, що використовують для технічних потреб. Для екстрагування олій з насіння ріпаку, сої, соняшника можна застосовувати ефективні полярні розчинники (метанол або етанол). Широкого застосування для вилучення олії з насіння та відходів виробництва олій набуває процес рідинної екстракції вуглекислим газом у надкритичних умовах.

Часто для поліпшення якості одержуваної олії сировину перед пресуванням або екстракцією піддають термомеханічному, хімічному обробленню, дії електричного струму або ж комбінації перелічених методів.

Сьогодні відновлюваною сировиною для виробництва ММ можуть використовуватися рослинні та тваринні жири, одержані після попереднього очищення – рафінації, побічні продукти перероблення жирів – дистильовані жирні кислоти, продукти хімічного перероблення жирів – складні ефіри, полімерні та сульфовані сполуки, а також відходи рафінації – жирові гудрони, соапстоки.

Виробництво соєвої олії в світі зростає, хоча й не так стрімко, як пальмової. Останніми роками зростання виробництва соєвої олії у світі забезпечують США – 24,2%, Бразилія – 19,2% та Китай – 18%.

На сьогодні світове виробництво олієнасінних плодів сягає 300 млн т/рік з одержанням з них біля 110 млн т/рік олій. Виробництво тільки чотирьох з них – пальмового, соєвого, ріпакового й соняшникового – становить 73 млн т/рік.

Найпотужнішими виробниками олійного насіння є США, Китай, Бразилія, Аргентина, Індія, Індонезія, Німеччина. У табл. 9.4 надано показники світового виробництва рослинних олій. У 2017-2018 рр. світове виробництво восьми ключових видів рослинних олій – соєвої, ріпакової, пальмової, соняшnikової, бавовняної, кокосової, арахісової – збільшувалося на 3,6% в рік – до 187,1 млн тонн.

Ріпакова олія посідає третє місце за обсягами виробництва після соєвої та пальмової. За виробництвом ріпакової олії першу позицію займають Індія та Китай, частка яких становить 40% світового виробництва. Німеччина виробляє 40% (від загального виробництва в Європі). Серед інших провідних виробників даного виду олії можна виділити Канаду, що забезпечує 9–12% світового виробництва.

Таблиця 9.4 – Світове виробництво основних рослинних олій

Олія	Виробництво, млн т/рік
Соєва	28
Пальмова	24
Ріпакова	13
Соняшnikова	8

Рицинова олія завдяки унікальності своїх властивостей – невисиханню, високій в'язкості та порівняно низькій температурі застигання – здавна використовується у

виробництві ММ. Вона єдина рослинна олія, у складі якої є до 85–90% рицинолевої кислоти. Тому вона є єдиним джерелом промислового одержання гідрогенізацією рицинової олії 12-оксистеаринової кислоти – найважливішого компонента у виробництві літієвих і інших мастил. Ця обставина вимагала розширення виробництва рицинової олії. Так, у США вже з 1950 р. почали культивувати власні плантації рицини. Однак, не зважаючи на перелічені фактори, світове виробництво рицинової олії у 1964–68 рр. лише незначно перевищувало 0,8 млн т, а в наступні роки почало знижуватися.

Нижче подані відомості щодо вмісту олій (%) в насінні (табл. 9.5) та плодах (табл. 9.6) деяких олійних рослин:

Таблиця 9.5 – Вміст олій у складі насіння олійних рослин

Насіння	Вміст олій, %
Рицини	58-70
Ріпаку	36-40
Льону	29-48
Соняшнику	29-65
Сої	18

Таблиця 9.6 – Вміст олій у плодах олійних рослин

Плоди	Вміст олій, %
Кокосової пальми	65-72
Оливкового дерева (оливки, м'якоть)	23-49
Коноплі	30-38

З сучасної точки зору як основа або компонент ММ оптимальним варіантом за доступністю, вартістю та фізико-хімічними характеристиками є ріпакова олія. За кордоном цей продукт вже давно використовують як оливу спеціального призначення або додаток до ММ (в Європі

перш за все вона використовується як базова олива). У зв'язку з загостренням екологічних проблем ріпакова олія в найближчому майбутньому може витіснити до 40–50% нафтових моторних і трансмісійних олив.

Залежно від ступеня очищення жири поділяють на рафіновані та нерафіновані. Найпростішими методами рафінації є відстоювання, центрифугування та фільтрування. В осаді, що відділяється, залишаються механічні домішки, білки та слизисті речовини, обмежено розчинні в жири, та велика кількість жиру (45–75%). Такі осадки, так звані фуси, використовують для одержання ММ, що застосовуються в металообробці (прокатка сталевих виробів, інші операції обробки тиском).

Хімічні методи рафінації полягають в обробленні жирів водою (за температури 40–50°C, гідратація) або слабим розчином луку (лужна рафінація). У разі гідратації колоїдорозчинні в жирах фосфатиди, білкові та слизисті речовини набухають, їх розчинність знижується, і вони легко відділяються центрифугуванням або фільтропресуванням. Лужна рафінація застосовується ширше. Вільні жирні кислоти нейтралізуються з утворенням нерозчинних у жирах мил, а білкові та слизисті речовини гідратують. Мило, що має високу абсорбційну та адсорбційну здатність, осідаючи, захоплює з собою значну частину небажаних компонентів – білки, слизь, пігменти, механічні домішки. З утвореного осаду, так званого соапстоку з вмістом 50–80% жиру, виділяють жирні кислоти, що застосовуються в миловарінні, виробництві пластичних мастик тощо. Відомі також технології лужної рафінації із застосуванням електромагнітного поля.

Для вилучення олій з насіння збільшується значення біотехнологій, зокрема, використання штамів мікроорганізмів, так звана ферментативна екстракція.

Для досягнення оптимальних експлуатаційних властивостей (перш за все трибологічних) ріпакову олію необхідно очистити від низки компонентів, що понижують стабільність продукту під час зберігання, надають йому неприємного запаху та темного забарвлення. Процес очищення відбувається в кілька стадій, та саме: вилучення домішок, нейтралізація, адсорбційне очищення, дезодорація (рис. 9.1). Високий ступінь очищення передбачає незначний вміст у рафінаці жирних кислот з короткими боковими ланцюгами (переважно з вмістом кислоти  $C_{18}$  і більше).

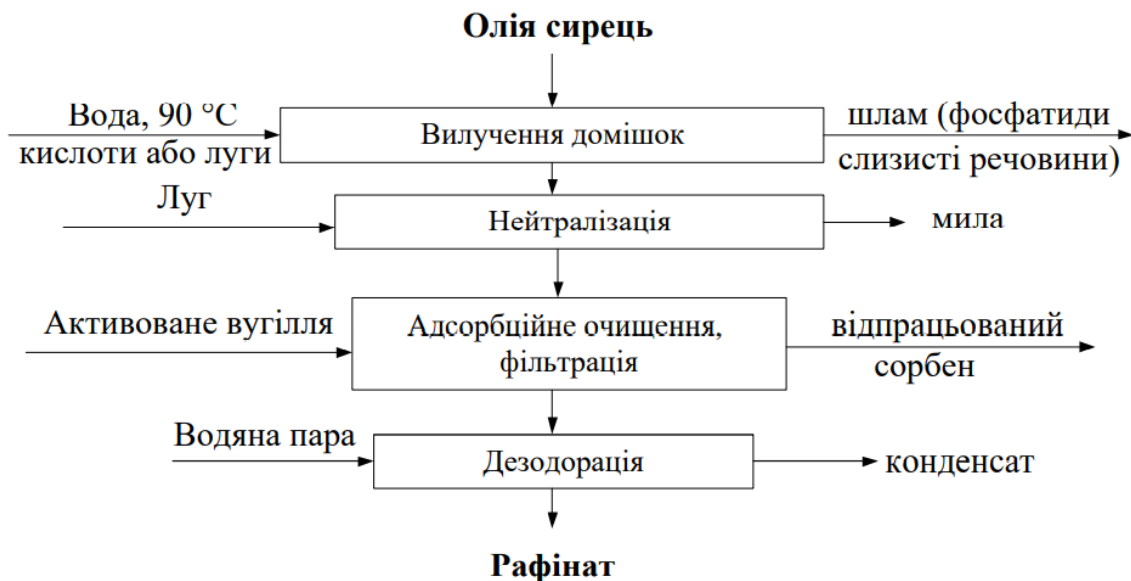


Рисунок 9.1 – Схема рафінації ріпакової олії

Переетерифікація одноатомними спиртами жирів є основним промисловим процесом одержання базових олив складноефірного типу. Найпоширенішим способом одержання з рослинних олій складних метилових, етилових і бутилових ефірів є реакція алкоголізу – обміну спиртів у складних ефірах (у присутності як каталізаторів лугів або оксидів лужних металів). Доволі вигідним є використання метанолу як дешевого реагенту з високою глибиною алкоголізу за помірних температур.

Новим процесом зменшення ненасиченості молекул є **димеризація**, використовується як для одержання олив, так і для одержання присадок до олив.



Поліпшенню стабільності олії може сприяти окиснення її нестабільних компонентів (одержання стабільних сполук), продуванням через оливу повітря або ж чистого кисню за помірних температур. Це сприяє також збільшенню в'язкості малов'язких олій. Для подальшого поліпшення стабільності можливе проведення контактного очищення активованим вугіллям або глинистим мінералом.

Також для поліпшення стабільності та підвищення в'язкісних характеристик застосовують сульфкування жирів. Усі сульфовані жири мають підвищену розчинність в нафтових оливах (найперше нафтенової основи).

Піроліз сирих або рафінованих олій, їх складних метилових ефірів, клітинної або ж рослинної біомаси є більш глибоким процесом перероблення жирової сировини і біомаси. Продуктами піролізу є вуглеводні різних класів, придатні для виробництва палив і олів.

Останнім надбанням в царині перероблення жирів є біотехнологія, зокрема генна інженерія. Роботи в даному напрямі виконуються у всьому світі та в майбутньому займуть важливе місце в розв'язанні сировинних проблем цивілізації.

Рослинні олії добре суміщаються між собою та з нафтовими оливами. Змішуванням між собою різних рослинних олій можна одержати продукти необхідної в'язкості. Змішуючи в певних співвідношеннях бавовняну та рицинову олії, одержують рослинну олію з в'язкістю 8, 10, 12, 14, 16 і 18 мм<sup>2</sup>/с за температури 100°C. Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей рослинних олій та нафтових олів «М-8» і «МС-20» подається в табл. 9.7. Рослинні олії, окрім рицинової, мають близькі значення за в'язкістю (7,2-8,6 мм<sup>2</sup> /с за температури 100°C). Їх ІВ знаходиться в межах 152-172 а температура спалаху – в межах 224-320°C. За цими двома показниками та за температурою застигання рослинні олії, окрім пальмової, перевершують нафтові, однак за деякими іншими

характеристиками близькі до нафтових олив. Кислотне число рослинних олій вище за нафтові оливи.

Завдяки цим своїм характеристикам рослинні олії можна застосовувати як нафтові індустріальні оливи загального призначення.

Корозійна агресивність рослинних олій невисока. Їх корозійна агресивність стосовно сталі, алюмінію, міді та свинцю (за температури 100°C протягом 8 год) подається в табл. 9.8. Дані таблиці показують, що вона дещо вища, але наближена до корозійної агресивності нафтової оливи марки «И-40А» з 0,5% депресорної присадки АФК. Тільки соняшникова олія викликає дещо підвищену корозію свинцю.

Застосування жирів (в основному рослинних олій) в сучасній техніці набуло застосування як спеціальних ММ – найперше та як технологічних мастил і компонентів МОТЗ у процесах металообробки.

Практичне застосування сучасних матеріалів на основі рослинних і тваринних жирів обґрунтоване у сільському господарстві, лісовій, деревообробній, будівельній та харчовій галузях промисловості, у спортивному та медичному обладнанні, тобто у сферах, де забруднення довкілля найбільш небажане.

Застосування рослинних і тваринних жирів через їх порівняно невисоку антиокиснювальну й гідролітичну стабільність обмежується областями короткотермінових (гоночні автомобілі) або незначних за величиною навантажень (гідравлічні установки), а також процесами змащування, де необхідний певний ступінь розкладення ММ (емульсії для прокатних станів), у двигунах і механізмах без системи змащування, коли олива потрапляє у довкілля безпосередньо після її використання. До таких двигунів і механізмів відносяться двотактні двигуни внутрішнього згорання, ланцюги та мотопили, трелювальні троси в лісовій промисловості, відкриті редуктори, пневматичні інструменти.

Таблиця 9.7 – Порівняльна фізико-хімічна характеристика рослинних олій та нафтових олив

Найменування показника	Олії							Нафтові оливи	
	ріпа-кова	бавов-няна	соєва	соняш-никова	рици-нова	вино-градна (насіння)	«М-8»	«МС-20»	
Густина за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{кг/м}^3$	906,1	918,8	923,7	927,5	1068,7	921,0	877,8	897,0	
В'язкість кінематична, $\text{мм}^2/\text{с}$ , за $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	8,1	7,7	7,7	7,9	19,9	7,2	7,5	20,5	
Індекс в'язкості	155	166	166	167	90	163	89	92	
Кислотне число, $\text{мг КОН/г}$	46,4	4,2	0,03	2,1	1,2	0,1	0,02	0,03	
Коксівність, % мас.	0,5	0,2	0,4	0,5	0,2	–	0,2	0,3	
Температура, $^{\circ}\text{C}$ спалаху застигання	224 мінус 3	316 мінус 18	318 мінус 12	320 мінус 16	296 мінус 27	257 мінус 16	203 мінус 15	270 мінус 18	
Колір, од. ASTM	4,0	1,5	1,0	2,0	1,5	2,0	3,0	7,0	

Таблиця 9.8 – Корозійна агресивність рослинних олій у порівнянні з нафтовою оливою марки «И-40А»

Олива	Корозія, г/м <sup>2</sup>			
	міди М-1 (ГОСТ 495)	алюмінію (ГОСТ 21488)	свинцю С-1 (ГОСТ 3778)	сталі ШХ-15 (ГОСТ 801)
Бавовняна	0,66	0,25	9,3	0,61
Соняшникова	0,95	0,17	58,4	0,96
Ріпакова	0,38	0,17	3,1	0,70
Рицинова	0,09	0	2,40	–
Нафтова олива	0	0	4,1	0

В цьому випадку найбільш очевидні переваги жирів. Також продукт потрапляє безпосередньо у доквілля під час використання розділювальних засобів у процесах формування та засобів захисту від корозії.

Нафтові та синтетичні оливи з низки причин у системах змащування із довготерміновим використанням мають переваги через свою високу стабільність. З іншого боку композиції на основі рослинних олій мають перевагу через добрі в'язкісно-температурні характеристики (ВТХ), що не погіршуються під час значних напруг зсуву (на відміну від нафтових олив з в'язкісними присадками). Ці продукти відповідають сучасним нормативним вимогам для моторних і гідравлічних олив за змащувальною здатністю, корозійним захистом сплавів заліза та кольорових металів, антипінними, деемульгуючими та деаераційними властивостями.

Рослинні олії сумісні з еластомерами й термопластичними матеріалами приблизно до 80°C, це і є найбільш прийнятною температурною межею використання жирів.

У разі заміни нафтових і синтетичних олив (зокрема, алкілбензольних) необхідна обережність, оскільки вони можуть змішуватися в резервуарах. Попри їх необмежене змішування, присадки, маючи різну розчинність у базових оливах, можуть призвести до коагуляції, застигання та засмічення оливних фільтрів.

Ефективними антиокиснювачами в рослинних оліях є феноли типу 2-нафтол, гідрохінон, ароматичні аміни та сполуки з кількома бензольними циклами. Однак головним фактором, що визначає антиокиснювальну здатність, є будова та молекулярна маса сполук з гідро- і амінними групами та розташування цих груп у молекулі. У зв'язку з цим важливим і перспективним напрямом є синтез і підбір принципово нових антиокиснювачів.

За різноманітністю застосування, доступністю, вартістю та фізико-хімічними характеристиками для помірно кліматичного поясу найперспективнішим є ріпак, що у великих кількостях вирощується в Європі та Канаді.

На основі ріпакової олії в США компанією «Calgene Inc.» налагоджено випуск серії ММ зі спеціально підібраними пакетами присадок, що так само, як і базова олія біорозкладаються та є нетоксичними.

У США і країнах Азії (найперше Китай) більш прийнятним варіантом може бути соєва олія, як найпоширеніша. Тільки у США обсяг ринку ММ на її основі оцінюється величиною від 3,5 до 10,6 млн м<sup>3</sup> /рік.

Для Індонезії й африканських країн найбільш прийнятною є пальмова, пальмоядрова та кокосова олії.

У Західній Європі та США розроблено та успішно використовується широкий асортимент «біопродуктів» – моторних, трансмісійних, гідравлічних олив, а також пластичних мастил різного призначення. Важливим аспектом привабливості рослинних олій як компонентів ММ є високий вміст в них олеїнової кислоти.

Найбільше уваги приділяється одержанню олій з пониженим вмістом лінолевої кислоти за одночасного збільшення вмісту олеїнової кислоти, що підвищує антиокиснювальну стабільність.

На сьогодні у США значно збільшується обсяг виробництва продуктів на основі рослинних олій – тракторні оливи, оливи для харчової промисловості, індустріальні гідравлічні оливи, оливи для ланцюгових пил, редукторні оливи, різні МОТЗ, гартувальні оливи, оливи для процесів формування металу, охолоджуючі оливи у трансформаторах, стапельні оливи, моторні оливи для двотактних двигунів, оливи для форм лиття.

В Україні жирова сировина й продукти її перероблення у виробництві ММ використовуються обмежено. Досить широко використовуються жирні кислоти. З рослинних олій застосовують рицинову, бавовняну, ріпакову та коріандрову як компоненти базових олив і дисперсних середовищ пластичних мастил.

Класифікація рослинних олій як ММ, попри їх застосування, поки що відсутня.

### **Питання для самостійного опрацювання**

1. Де використовують біооливи?
2. Який склад біоолив?
3. Охарактеризуйте загальну класифікацію жирів.
4. Які ви знаєте властивості біоолив?
5. Які способи одержання рослинних жирів ви знаєте?
6. Охарактеризуйте виробництво рослинних олій в світі.
7. Як поділяють оливи за ступенем очищення?
8. Які методи очищення жирів ви знаєте?
9. Які процеси необхідні для досягнення оптимальних експлуатаційних властивостей біоолив?
10. Охарактеризуйте основні сфери застосування рослинних і тваринних жирів.
11. Наведіть основні технічні вимоги до біоолив. Якими стандартами вони регламентуються?

## Розділ 10 ПРИСАДКИ ДО СУЧАСНИХ ОЛИВ

Призначення і види присадок до олив. Для сучасних бензинових і дизельних двигунів потрібні моторні оливи високої якості. Базові нафтові оливи не забезпечують зниження тертя і зменшення інтенсивності зношування сучасних вузлів тертя. Підвищення якості сучасних олив досягається введенням до їх складу спеціальних присадок.

Присадки – це складні хімічні сполуки, що вводяться в оливу в концентрації від частки відсотка до 20...30% для надання нових поліпшених властивостей.

Для присадок використовують такі речовини, які, поліпшуючи одну властивість оливи, не впливають на решту показників. Крім того, присадки повинні добре розчинятися у оливах, бути достатньо хімічно та термічно стабільними, не розшаровуватись і не вилучатися з оливи під час довгого зберігання.

Застосовуючи оливи з присадками, можна зменшити зношування і кількість відкладів на поверхні тертя, поліпшити умови експлуатації та підвищити надійність і довговічність двигуна, трансмісії та інших вузлів техніки. Механізм дії присадок представлений на рис. 10.1.



- 1 – поверхні тертя; 2 – олива; 3 – "крапка контакту"; 4 – момент зварювання поверхні деталей; 5 – утворення хімічної плівки; 6 – полірування деталей.

Рисунок 10.1 – Особливості тертя: олива без присадки (а) та з хімічно активною присадкою (б)

Проте, будь-яка високоякісна присадка може бути ефективною тільки у тому випадку, якщо базові оливи добре очищені, мають оптимальний вуглеводневий склад.

Необхідність застосування в'язкісних і депресорних присадок викликана напруженою роботою двигуна або якістю палива. Доцільність застосування миючих, протиокиснювальних, протизношувальних та інших присадок тісно пов'язана з конструктивними параметрами двигуна, напруженістю його роботи.

Загальними вимогами, незалежно від призначення присадки, є:

- якнайбільша ефективність;
- спроможність цілком розчинятися в оливах, як за низької, так і за високої температури;
- відсутність негативного впливу на експлуатаційні властивості оливи, які не пов'язані з функціональною дією присадки;
- мати високу стабільність під час зберігання оливи та у контакті з водою;
- не випадати в осад і не відфільтровуватись фільтрами тонкого очищення у період роботи.

Прийнято **класифікувати присадки** за трьома загальними ознаками:

- 1) за видом нафтопродукту, для якого вони призначені;
- 2) за функціональним призначенням;
- 3) за механізмом дії (фізичний, поверхнево-адсорбційний, колоїдно-хімічний).

**За призначенням** присадки можна розділити на такі групи:

- 1) **Індивідуальні**, які покращують одну властивість оливи:
  - **в'язкісні** присадки, які поліпшують в'язкісно-температурну характеристику (властивості);
  - **депресорні**, які знижують температуру застигання оливи;



- **миючі** (детергенти), які не допускають формування на деталях двигуна нагарів, лаків, осадів;
- **протиокисні**, які підвищують стабільність оливи;
- **протизадирні**, які покращують мастильні властивості оливи та запобігають задирам у деталях двигуна та трансмісії;
- **антикорозійні**, які захищають від корозії;
- **протиспінювальні**, які запобігають спінюванню оливи під час циркуляції в оливних системах.

2) **Багатофункціональні**, спроможні поліпшити декілька властивостей оливи.

Це фенолсульфідні, полімерні та інші сполуки, які містять фосфор і сірку.

### 10.1 Вміст та дія присадок

Сучасними дослідженнями встановлено, що присадка рідко покращує якість одного показника оливи, частіше, поряд з основною, присадка виконує і ряд додаткових функцій.

Найбільш поширені в оливах присадки та їх вміст:

**мию - диспергуючі (3...20%);**

**протикорозійні (0,1...1,0%);**

**протизадирні та протизношувальні (5...10%);**

**протиокиснювальні (0,005...3%);**

**депресорні (0,1...1,0%);**

**в'язкісні (0,5...10%);**

**протипінні (0,0001...0,001%);**

**антифрикційні (0,5...2,2%);**

**інгібітори корозії (1...10%).**

**В'язкісні присадки (атапол, ИХП-234, КП-5, КП-10, КП-20, ПМА «В-1», ПМА «В-2», вініпол та ін.).**

Щоб одержати високоякісні оливи з високим індексом в'язкості і задовільною прокачуваністю за низьких температур, недостатньо застосування високоякісної

сировини і поліпшення технології нафтопереробки. Значного підвищення цих показників можна домогтися застосуванням в'язкісних присадок.

В'язкісні присадки застосовуються у тому випадку, коли необхідно підвищити в'язкість оливи чи поліпшити його в'язкісно-температурну характеристику зі збереженням низькотемпературних властивостей. Практично, в'язкісні присадки використовуються для одержання різноманітних олив, що забезпечують роботу двигунів у різноманітних кліматичних умовах.

У якості в'язкісних присадок використовують високомолекулярні сполуки. До таких сполук відносяться поліметакрилати, полівінілалкілові ефіри, а також поліізобутилені. Ці сполуки майже не збільшують в'язкість за умови низьких температур, але значно збільшують за високих робочих, тобто дотримується умова – мінімальна в'язкість під час роботи двигуна, але достатня для забезпечення рідинного тертя та рухомості за температури запуску. Ці присадки підвищують індекс в'язкості оливи.

Одержані у такий спосіб оливи називаються загущеними і використовуються як всесезонні. Застосування таких мастильних матеріалів сприяє значному зниженню втрат енергії на тертя, що забезпечує економію палива.

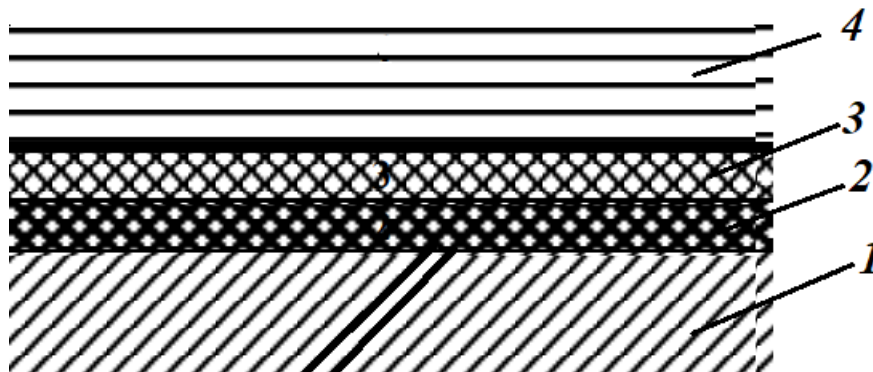
***Депресорні присадки, які знижують температуру застигання оливи (АзНИИ, ПМА-Д, АзНИИ-ЦИАТИМ-1, АФК та ін.).***

Присадки, які знижують температуру застигання оливи, застосовують з метою збереження рухливості олив в умовах низьких температурах. Додавання до олив цих присадок у кількості 0,1...1,0% дозволяє знизити температуру застигання на 10...30°C. Дії депресорів полягають у гальмуванні процесу утворення в оліві суцільних кристалічних сіток (кристалів парафіну) в умовах

зниження температури, що і дозволяє оливі зберігати свою текучість. Найбільш потребують внесенню депресорних присадок оливи з парафіністих нафт.

**Протизношувальні (ДФ-11, ДФБ, ЕФО, АЗ-309/2), протизадирні (АДТФ, ОТП, АЗ23К, БМА-5) та антифрикційні присадки (ВИР-1 та ін.).**

Призначення цих присадок – це створення та збереження міцної оливної плівки на поверхнях тертя, вузлах і механізмах тертя в умовах високого тиску. За характером дії присадки, що покращують ці властивості, поділяють на антифрикційні, протизношувальні та протизадирні – для попередження заїдання поверхонь. Компонентами цих присадок є сполуки хлору, фосфору, сірки. Механізм дії таких присадок представлено на рис 10.2.



1 – метал; 2 – хімічна плівка; 3 – адсорбована плівка;  
4 – об'ємний шар

Рисунок 10.2 – Будова захисного покриття металу

На думку більшості дослідників дія цих присадок полягає у тому, що хлор, фосфор та сірка в умовах високих температур і тиску, вступають у реакцію з поверхнею металу і утворюють хімічні сполуки у вигляді плівок: сульфід, хлорид та фосфат заліза, які запобігають зварюванню поверхонь тертя.

Ефективно додаються присадки до малов'язких трансмісійних олив ТАп-15 та ТАп-10 у кількості 5%. За своєю дією вони комплексні, бо мають протизадирні властивості та одночасно підвищують оливність мастильних матеріалів.

***Протиокиснювальні присадки (іонол, агидол-1, ДФ-11, ИХП-21, КАСП-13, барил, ДБК, НГ-2246 та ін.)***

Протиокиснювальні присадки сповільнюють процес окиснення, що особливо важливо для олив, які працюють протягом тривалого періоду (турбінні, трансформаторні). Протиокиснювальні присадки, які додають до моторних олив, сповільнюють їх розклад та окиснення. Вони тонким шаром покривають деталі в умовах високих температур близько 200...300°C. Найбільше поширення в якості протиокиснювальних отримали алкілфенольні присадки.

***Антикорозійні присадки (АКОР-1, КП-2, А15/41, СИМ, ВСП та ін.)***

Під антикорозійними властивостями у хімотології розуміють спроможність оливи у процесі роботи запобігати корозії різноманітних металевих вузлів, деталей машин і механізмів.

Антикорозійні присадки попереджують чи сповільнюють корозію. Дія їх полягає у тому, що на поверхні металу утворюється захисна плівка, яка не піддається корозії; вони нейтралізують кислі продукти, вступаючи з ними в реакцію, а також зменшують окиснення оливи. До складу цих присадок входять речовини трибутилфосфат, фосфор та сірка.

***Мийно-диспергуючі присадки (ПМС, С-300, НСК, АСК, МАСК, АСБ-50, С-5А та ін.)***

Ці присадки найбільш поширені у моторних оливах. Їх призначення – зменшити утворення лакових відкладів та шлаків, що утворюються на деталях двигунів внутрішнього згорання в результаті окиснювання оливи. Миючі присадки

надають олівам властивості утримувати у суспендованому стані нерозчинні в оліві речовини. Крім того, вони утворюють захисний шар на поверхні металу, внаслідок чого продукти окиснення не можуть відкладатись на поверхні деталей.

У зв'язку з тим, що шлакоутворення залежить не тільки від миючих властивостей олив, але й у значній мірі від протиокиснювальних властивостей, тому мийно-диспергуючі присадки, як правило, застосовують разом з протиокиснювальними присадками.

### ***Протиспінювальні присадки (ПМС - 200А)***

Присадки цього типу додаються до олив, у тому випадку, якщо у вузлах тертя олива спінюється, що різко погіршує змащувальну здатність оливи. Це призводить до підвищення зношування деталей.

Для запобігання вспінювання оливи застосовують алкілсульфати, полісілоксани та інші сполуки. Ці присадки вводять разом із миючими, тому що останні сприяють спінюванню оливи.

### ***Багатофункціональні присадки***

Крім перелічених індивідуальних присадок застосовуються багатофункціональні присадки, які мають особливість комплексно поліпшувати кілька властивостей моторних олив. Ці присадки одержують синтетичним шляхом і вони є складними металоорганічними сполуками. З найбільш застосовуваних багатофункціональних присадок для поліпшення автотракторних олив, відомі такі: БФК і КФК, ЦИАТИМ-339, ER, FENOM та інші.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бойченко С., Пушак А., Топільницький П., Любінін Й., Лейда К. Оливи. моторні, турбінні, гідравлічні та трансмісійні: властивості та якість. Підручник. К.: «Центр учбової літератури», 2019. 323 с.

2. Іщук Ю., Гінзбург М., Кобилянський Є., Коваленко С., Ярмолюк Б. Мастильні матеріали: класифікація та термінологія. *Каталіз та нафтехімія*, 2005. № 13. С. 9-19.

3. Voichenko S.V., Zakharchuk M.M. Aviation Fuels and Lubricants: Manual. К.: NAU, 2012. 184 p.

4. Топільницький П., Гринишин О., Мачинський О. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. 468 с.

5. Лісафін В. П., Люта Н.В. Типові розрахунки процесів приймання, зберігання та розподілу нафти і нафтопродуктів. Івано-Франківськ: Факел, 2003. 248 с.

6. Іщук Ю.Л., Кобилянський Є.В., Кочірко Б.Ф. Біорозщеплюваність нафтопродуктів і проблеми біосфери. *Нафтова і газова промисловість*, 2004. №1. С. 57 – 60.

7. Будник А.Ф., Юскаєв В.Б. Фізика та механіка трибодизайну матеріалів: Навчальний посібник. Суми: Вид-во СумДУ, 2008. 203 с.

8. Степанов А.В., Горюнов В.С. Ресурсосберегающая технология переработки нефти. Киев: Наукова думка, 1993. 270 с.

9. Братичак М.М., Гринчишин О.Б. Технологія нафти та газу. Львів: вид. НУ «Львівська політехніка», 2002. 180 с.

10. Склабінський В.І., Ляпощенко О.О., Артюхов А.Є. Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальний посібник. Суми: Сумський державний університет, 2011. 186 с.

11. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Хімія і фізика горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 600 с.

12. Мамедов Б.Б. Технологічні розрахунки процесів переробки нафти та газу: навчальний посібник. Луганськ: Вид-во СНУ ім. В.Даля, 2008. 246 с.

13. Врагов А.П., Михайловський Я.Е., Якушко С.І. Матеріали до розрахунків процесів та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв: Навчальний посібник / за ред. А.П. Врагова. Суми: Вид-во СумДУ, 2008. 170 с.

14. Танатаров М.А. Технологические расчеты установок переработки нефти / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов, Н.Д. Волошин, П.А. Золотарев. М.: Химия, 1987. – 352 с.

15. Раскіна Л.С., Тертишна О.В. Технологія та розрахунки процесів і апаратів отримання нафтових олів. Дніпропетровськ. УДХТУ, 2012. 182 с.

16. Гуменецький В.В. Процеси та обладнання нафтопереробних заводів: навч. посібник. Львів: вид. НУ «Львівська політехніка», 2003. 440 с.

17. Бойченко С.В., Черняк Л.М., Новикова В.Ф. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. К.: НАУ, 2012. 316 с.

18. Бойченко С. В., Черняк Л.М., Кучма Н.М., Тітова О.С. Газ і паливно-мастильні матеріали: навч.-метод. посібн. К.: НАУ, 2006. 109 с.

19. Запорожець О.І., Бойченко С.В. Транспортна екологія. Навчальний посібник за заг. редакцією С.В. Бойченка. К.: «Центр учбової літератури», 2017. 508 с.

**Предметний покажчик**

<b>Азотисті сполуки</b>	11, 204
Алкани	10, 11, 32, 93, 114, 209
Арени	10, 11, 89, 114
<b>Вакуумна перегонка</b>	
– схеми перегонки	21, 27, 29
– дистиляти	21, 27
– колона вакуумна	36
– матеріальний баланс	31, 33, 35, 36
– тепловий баланс	41, 46
– технологічний розрахунок	36
<b>Гідрогенізаційні процеси</b>	16, 192, 196
Гідродепарафінізація	16, 193, 196, 197
Гідроізомеризація	16, 193, 196
Гідрокрекінг	16, 193, 195, 196, 197, 208, 213
Гідроочищення	16, 17, 32, 168, 163, 172, 193, 195-199, 208, 216, 223, 227
– розрахунок процесу	219
Гудрон	8, 17, 22, 29, 32, 36, 45, 48, 50-54, 56, 65, 84, 87, 107, 247
<b>Деасфальтизація</b>	16, 50, 52, 55, 168, 193
– дуосол-процес	52
– матеріальний баланс	58, 63
– схеми	66
– розрахунок колони	56
Депарафінізація	16, 143, 145, 162, 168, 193, 196
<b>Екстракційні процеси</b>	90, 99
<b>Змішувач</b>	65, 66, 73, 86, 151



*Предметний покажчик*

<b>Кисень</b> вмісні сполуки	206
Колона	
– вакуумна	36
– насадкова	116
– розрахунок	37
– екстракційна	98, 106
– регенерації розчинника з екстрактного розчину	108
– регенерації розчинника з рафінованого розчину	108, 123
Контактор роторно-дисковий	100, 108, 120
Кристалізатор пульсаційного змішування	153, 164
Критична температура розчинення	102
<b>Легкий вакуумний газойль</b>	22, 29, 32, 36
Легка газойлева фракція	27, 29, 32, 36
<b>Матеріальний баланс</b>	
– ЕЛЗУ-АТ	35
– очищення фракцій олів фенолом	95, 101, 103
– очищення фракцій олів фурфуролом	107
– по ступенях екстракційної установки	68
<b>Насос пароежекційний</b>	30
<b>Оливи</b>	
– показники якості	105
– хімічний склад	15, 193
Очищення	
– гідроочищення	173, 193, 208, 216, 220
– N-метилпірроліденом	112
– гудрону парними розчинниками	66
– селективне очищення	16, 52, 89, 168, 193
– фактори процесу селективного очищення	96

*Предметний покажчик*

<b>Рафінатний розчин</b>	66, 99, 104, 110
<b>Розчинник</b>	68
– регенерація	53, 98, 115, 126, 156, 165
– фізико-хімічні властивості	93
<b>Селективне очищення</b>	16, 52, 90, 168, 193
<b>Сірковмісні речовини</b>	194, 200
<b>Смолисто-асфальтові речовини</b>	10, 15, 50, 108, 144, 194, 200
<b>Фенол</b>	12, 53, 66, 73, 93, 101, 113, 141
<b>Фенольно-крезольна суміш</b>	67
<b>Фільтр вакуумний</b>	152
<b>Фурфурол</b>	107, 117
<b>Циклоалкани</b>	10

# **ДОДАТКИ**

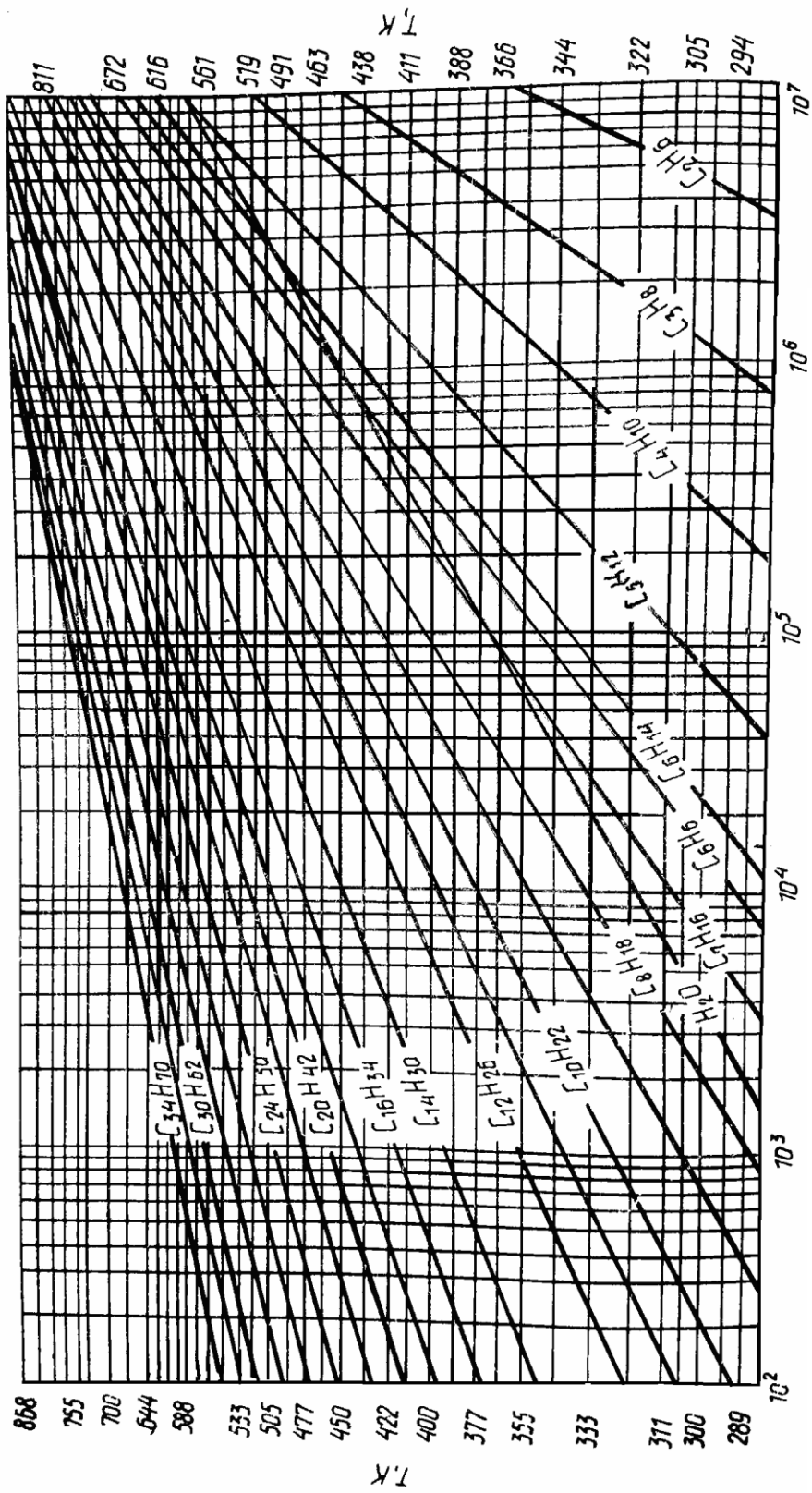


Рисунок 1 – Графік Кокса

**Додаток Б**

Таблиця 1 – Значення температурної функції для розрахунку тиску насиченої пари

Температура, °C	f(T)	Температура, °C	f(T)	Температура, °C	f(T)	Температура, °C	f(T)
-40	12,122	100	5,595	240	3,144	380	1,952
-30	11,363	110	5,343	250	3,031	390	1,891
-20	10,699	120	5,107	260	2,924	400	1,832
-10	10,031	130	4,885	270	2,821	410	1,776
0	9,448	140	4,677	280	2,724	420	1,721
10	8,914	150	4,480	290	2,630	430	1,668
20	8,421	160	4,297	300	2,542	440	1,618
30	7,967	170	4,124	310	2,456	450	1,569
40	7,548	180	3,959	320	2,375	460	1,521
50	7,160	190	3,804	330	2,297	470	1,476
60	6,800	200	3,658	340	2,222	480	1,432
70	6,660	210	3,519	350	2,150	490	1,339
80	6,155	220	3,387	360	2,082	500	1,348
90	5,866	230	3,263	370	2,005	-	-

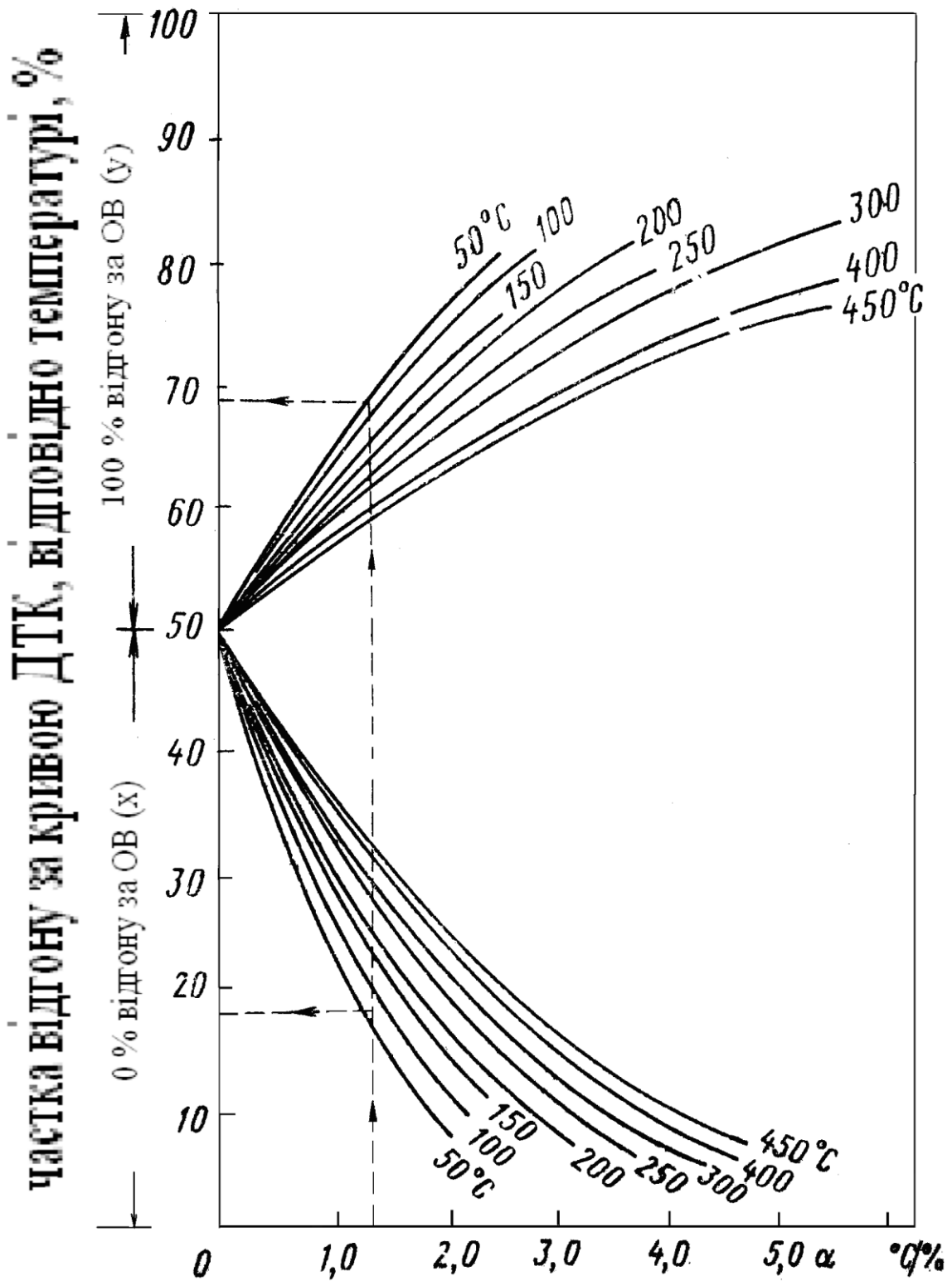


Рисунок 2 – Графік Обрядчікова та Смідович

## Додаток Г

Таблиця 2 – Середня температурна поправка для підрахунку густини рідких нафтопродуктів

$d^{20}_4$	$\alpha$	$d^{20}_4$	$\alpha$
0,7000-0,7099	0,000897	0,8500-0,8599	0,000699
0,7100-0,7199	0,000884	0,8600-0,8699	0,000686
0,7200-0,7299	0,000870	0,8700-0,8799	0,000673
0,7300-0,7399	0,000857	0,8800-0,8899	0,000660
0,7400-0,7499	0,000844	0,8900-0,9099	0,000647
0,7500-0,7599	0,000831	0,9000-0,9199	0,000633
0,7600-0,7699	0,000818	0,9100-0,9199	0,000620
0,7700-0,7799	0,000805	0,9200-0,9299	0,000607
0,7800-0,7899	0,000792	0,9300-0,9399	0,000594
0,7900-0,7999	0,000778	0,9400-0,9499	0,000581
0,8000-0,8099	0,000765	0,9500-0,9599	0,000567
0,8100-0,8199	0,000752	0,9600-0,9699	0,000554
0,8200-0,8299	0,000738	0,9700-0,9799	0,000541
0,8300-0,8399	0,000725	0,9800-0,9899	0,000522
0,8400-0,9499	0,000712	0,9900-1,000	0,000515

## Додаток Д

Таблиця 3 – Значення коефіцієнту  $\alpha$  для розрахунку ентальпії рідких нафтопродуктів

t, °C (K)	$\alpha$ (47), кДж/кг	t, °C (K)	$\alpha$ (47), кДж/кг	t, °C (K)	$\alpha$ (47), кДж/кг	t, °C (K)	$\alpha$ (47), кДж/кг
0 (273)	0,00	130(403)	248,17	260(533)	553,75		
5 (278)	8,46	135(408)	258,90	265(538)	566,65	390(663)	916,39
10(283)	17,05	140(413)	269,66	270(543)	579,60	395(668)	931,73
15(288)	25,72	145(418)	279,89	275(548)	592,67	400(673)	946,94
20(293)	34,44	150(423)	291,45	280(553)	605,83	405(678)	962,19
25(298)	43,28	155(428)	302,47	285(558)	619,07	410(683)	977,56
30(303)	52,16	160(433)	313,62	290(563)	632,39	415(688)	992,98
35(308)	61,17	165(438)	324,80	295(568)	645,80	420(693)	1008,53
40(313)	70,26	170(443)	336,07	300(573)	659,29	425(698)	1024,16
45(318)	79,40	175(448)	347,47	305(578)	672,87	430(703)	1039,83
50(323)	88,66	180(453)	358,91	310(583)	686,53	435(708)	1055,62
55(328)	98,00	185(458)	370,47	315(588)	700,27	440(713)	1071,50
60(333)	107,38	190(463)	382,08	320(593)	714,10	445(718)	1091,62
65(338)	116,94	195(468)	393,77	325(598)	728,01	450(723)	1103,47
70(343)	126,78	200(473)	405,59	330(603)	742,00	455(728)	1119,14
75(348)	136,30	205(478)	417,44	335(608)	756,08	460(733)	1135,82
80(353)	145,93	210(483)	429,43	340(613)	770,28	465(738)	1152,08
85(358)	155,44	215(485)	441,45	345(618)	784,53	470(743)	1164,48
90(363)	165,71	220(493)	453,60	350(623)	798,86	475(748)	1184,93
95(368)	175,72	225(498)	465,84	355(628)	813,02	480(753)	1201,48
100(373)	185,82	230(503)	478,12	360(633)	827,81	485(758)	1218,11
105(378)	196,00	235(508)	490,52	365(638)	842,39	490(763)	1234,83
110(383)	206,27	240(513)	503,00	370(643)	857,06	495(768)	1251,63
115(388)	216,62	245(518)	515,33	375(648)	871,85	500(773)	1268,52
120(393)	227,05	250(523)	528,19	380(653)	886,68		
125(398)	237,57	255(528)	540,88	385(658)	901,64		



**Додаток Є**

Таблиця 4 – Густина та питомий об'єм рідкого фурфуролу

t,°C	г/см <sup>3</sup>	см <sup>2</sup> /г	t,°C	г/см <sup>3</sup>	см <sup>2</sup> /г
-30	1,24	0,806	80	1,04	0,961
-20	1,23	0,813	100	1,00	1,000
-10	1,21	0,827	120	0,96	1,040
0	1,19	0,840	140	0,92	1,090
+20	1,16	0,862	160	0,88	1,140
40	1,12	0,893	180	0,84	1,190
60	1,06	0,925	200	0,79	1,266

Таблиця 5 – Абсолютний тиск насиченої пари фурфуролу

t,°C	мм.рт.ст..	t,°C	мм.рт.ст.	t,°C	мм.рт.ст.
40	7,4	90	62,5	140	380,0
50	11,8	100	88,5	150	515,0
60	18,5	110	132,5	160	705,0
70	30,0	120	184,0	161	735,0
80	44,5	130	272,0	161,7	760,0
°C	ама	°C	ама	°C	ама
161	1,00	190	2,00	220	4,00
170	1,25	200	2,50	230	5,00
180	1,50	210	3,25	240	6,30

Таблиця 6 – Теплоємність рідкого фурфуролу

t,°C	ккал/кг	t,°C	ккал/кг	t,°C	ккал/кг	t,°C	ккал/кг
0	133,0	50	125,5	100	118,0	200	100,0
10	131,5	60	124,0	120	115,0	220	94,0
20	130,0	70	122,5	140	112,0	240	88,0
30	128,5	80	121,0	160	108,0	260	82,0
40	127,0	90	119,5	180	104,0		

**Додаток Е**

Таблиця 7 – Вміст теплоти в рідині та насиченій парі фурфуролу

t,°C	ккал/кг		t,°C	ккал/кг		t,°C	ккал/кг	
	рідини	пари		рідини	пари		рідини	пари
0	-	133,0	70	27,7	150,2	180	76,5	180,5
10	3,7	135,2	80	32,0	153,0	200	88,0	188,0
20	7,4	137,4	90	38,3	157,8	220	99,0	193,0
30	11,3	139,8	100	40,5	158,5	240	110,4	198,4
40	15,2	142,2	120	49,2	164,2	260	120,9	262,9
50	19,3	144,8	140	58,8	170,8			
60	22,2	146,2	160	68,8	174,8			

Таблиця 8 – Рівноважний склад рідкої та парової фаз системи фурфурол – вода

Мол. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C	Мол. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C	Мол. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C
рідині	пари		рідині	пари		рідині	пари	
0	0	100,0	50	9,2	97,90	94	64,0	146,0
1	5,5	98,56	70	9,5	98,70	96	81,0	154,8
2	8,0	98,07	80	11,0	100,60	98	90,0	158,8
4	9,2	97,90	90	19,0	109,50	100	100,0	161,7
9,2	9,2	97,90	92	32,0	122,50			
Мас. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C	Мас. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C	Мас. % C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> в		t,°C
рідині	пари		рідині	пари		рідині	пари	
0,2	1,5	99,90	4,5	22,2	98,61	11,0	32,6	98,02
0,4	3,0	99,82	5,0	23,6	98,58	12,0	33,3	97,98
0,6	4,4	99,74	5,5	24,8	98,50	13,0	33,9	97,95
0,8	5,8	99,67	6,0	25,8	98,43	14,0	34,4	97,93
1,0	7,0	99,60	6,5	26,8	98,37	15,0	34,7	97,92
1,5	10,0	99,42	7,5	28,5	98,26	16,0	34,8	97,91
2,0	12,7	99,25	8,0	29,1	98,21	17,0	34,9	97,91
2,5	15,0	99,11	8,3	29,6	98,19	18,0	35,0	97,90
3,0	17,1	98,99	8,5	29,6	98,17	18,4	35,0	97,90
3,5	19,0	98,87	9,0	30,5	98,13			
4,0	20,7	98,76	10,0	31,7	98,07			

## Додаток Ж

Таблиця 10 – Взаємна розчинність фурфуролу та води

t, °C	Мас. %		t, °C	Мас. %		t, °C	Мас. %	
	фурфуролу в воді	води у фурфуролі		фурфуролу в воді	води у фурфуролі		фурфуролу в воді	води у фурфуролі
0	-	2,5	30	6,3	5,6	70	9,4	9,2
5	-	3,5	35	6,3	6,1	80	11,0	11,1
10	-	3,9	40	6,8	6,4	90	11,9	14,3
15	-	4,3	45	6,8	6,6	97,5	12,1	14,3
20	5,9	4,5	50	7,3	6,9			
25	6,1	5,1	60	8,2	8,0			

Навчальне видання

*ТЕРТИШНА Олена* – докторка техн. наук, професорка кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

*ТЕРТИШНИЙ Олег* – кандидат техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського державного аграрно-економічного університету, м. Дніпро

*ТОПІЛЬНИЦЬКИЙ Петро* – кандидат техн. наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», Львів

*СУХИЙ Костянтин* – доктор техн. наук, професор каф. технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, ректор ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

## **ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ОЛИВ. ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА**

Підручник

Авторська редакція  
Комп'ютерна верстка  
Технічний редактор

Олена ТЕРТИШНА  
Тетяна КІЖЛО  
Тетяна КІЖЛО

Підписано до друку 10.05.2023. Формат 60×84/16. Папір ксерокс.

Умов. друк. арк. 12,5. Тираж 300 прим. Зам. № 132

Друк ризограф. Гарнітура Bookman Old Style

Редакційно-видавничий відділ ДВНЗ УДХТУ

пр. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5026 від 16.12.2015.