

Таблица 4

Продукт	Пределы выкипания* (°C) для нефти типа			
	I	II	III	средние
Керосин	120—230	115—235	115—240	110—240
Дизельное топливо				
зимнее	110—330	110—335	115—335	110—330
летнее с температурой вспышки				
40 °C	120—390	120—385	120—380	120—380
60 °C	145—375	150—370	145—370	150—370
Бензиновый дистиллят	Н. к.— 180	Н. к.— 180	Н. к.— 180	Н. к.— 180
Фракция дизельного топлива				
летнего				
«от керосина»	230—320	235—315	235—325	240—320
«от бензина»	180—370	180—375	180—370	180—370
зимнего «от бензина»	180—300	180—310	180—305	180—300

* При потенциально возможном содержании продуктов.

(масс.) на нефть (см. рис. 2). Полученные значения потенциалов свидетельствуют о значительном различии качества нефтяных смесей I, II и III типов и подтверждают правомерность такого деления их.

В табл. 3 показано влияние отбора бензинового дистиллята (минимального, среднего и максимального) и керосина (от 0 до 20 % масс.) на потенциал суммы светлых нефтепродуктов. При отборе керосина 10 % (масс.) на нефть максимально возможный отбор бензинового дистиллята для нефтей типов I, II и III существенно различается (соответственно 22,88; 15,38; 13,4 % масс. на нефть), а минимальный отбор бензинового дистиллята из нефти типа I превышает максимальные его отборы из нефтей типов II и III. Разница между потенциалами суммы светлых нефтепродуктов при отборе керосина 10 % (масс.) на нефть и примерно одинаковом отборе бензинового дистиллята (минимальном из нефти типа I и максимальном из нефтей типов II и III) в случае сравнения нефтей типов I и II составляет около 10 % (масс.), а в случае сравнения нефтей типов II и III — около 4 % (масс.) на нефть.

Данные табл. 3 наглядно показывают различие нефтей трех типов по возможности получения из них бензиновых дистиллятов. Данные, представленные на рис. 1, позволяют определить потенциал суммы светлых нефтепродуктов при фиксированных значениях от-

бора бензинового дистиллята, данные табл. 3 — во всем возможном диапазоне изменения отбора как керосина, так и бензинового дистиллята, т. е. для любых условий производства топливных дистиллятов. Вместе с этим пределы выкипания одноименных продуктов и фракций для нефтей трех типов довольно близки (табл. 4).

Естественно, качество товарных нефтей выделенных типов не является постоянным во времени. Поэтому деление нефтей на типы следует проводить систематически. Результаты обобщения могут быть использованы для перспективной оценки (моделирования) качества товарных нефтей при замене в потоке одной составляющей или нескольких, что очень важно для оценки влияния изменений качества нефти на экономику ее переработки. На рис. 1 и 2 в качестве условных примеров приведены штриховые кривые, характеризующие смоделированную нефть: нефть типа II, в которой 40 % ее составляющей нефти типа I заменено нефтью типа III. Как видно, по содержанию топливных дистиллятов новая нефтяная смесь существенно хуже нефтяной смеси типа III, принятой за базу.

Предлагаемая классификация (типизация) характеризует нефть только с точки зрения получения из них товарных моторных топлив. Остатки (мазут и гудрон) этих нефтей могут существенно различаться по качеству, в том числе и по химическому составу.

ВНИИ НП

УДК 665.637.73

А. Ф. Корж

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ФИЛЬТРАТА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ

В процессе депарафинизации масел основная доля энергетических затрат приходится на перекачку и регенерацию растворителя. В этой связи наметилась тенденция к снижению кратности разбавления сырья растворителем и расхода растворителя на промывку осадка (парафиновой лепешки) на фильтрах [1, 2]. Разделение на фильтрах суспензии, полученной при охлаждении рафината с растворителем, включает помимо основной операции — фильтрования вспомогательные: промывку осадка растворителем, продувку его инертным газом и разбавление растворителем (репульсионную промывку) в шнеке фильтра [3, 4]. В результате проведения вспомогательных операций выход

депарафинированного масла увеличивается на 10—20 % [1]. Повышение расхода растворителя на эти операции не всегда приводит к повышению их эффективности, оцениваемой по содержанию масла в гаче. Свойства осадка пропускать в процессе фильтрования через свои поры фильтрат и растворитель зависят не только от размера пор, но и от других факторов, в частности от показателей поверхностных свойств фильтрата и растворителя: поверхностного натяжения на границе фаз и угла смачивания поверхности осадка [5—7].

Поверхностные свойства фильтрата и растворителя определяют высоту их поднятия в порах осадка и давление,

под действием которого они удерживаются в порах осадка, согласно уравнениям [6]:

$$h=4\sigma \cos \theta/dqg \quad (1)$$

$$p=4\sigma \cos \theta/d \quad (2)$$

где h — высота поднятия жидкости в капиллярах, м; σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с газом, Н/м; θ — угол смачивания, град; d — диаметр пор, м; ρ — плотность жидкости, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; p — капиллярное давление, Па.

Капиллярное давление возникает при контактировании осадка одновременно с жидкостью и газом, т. е. при существ-

Таблица 1

Жидкость	Поверхностное натяжение $\times 10^{-3}$ (Н/м) на границе с воздухом при -20°C					Угол смачивания, град		
	без ПАВ	с 0,01 % ПАВ				без ПАВ	с 0,01 % ПАВ	
		ОЖК	прогалита	АСК	МАСК		ОЖК	прогалита
Растворитель (60 % МЭК+40 % толуола)	30,90	32,27	32,00	31,60	31,60	10	8	8
Фильтрат 60*	31,26	32,27	32,17	31,31	31,30	23	18	18
80*	31,00	32,16	31,68	30,95	30,92	—	—	—

* Содержание растворителя (% масс.) в смеси его с депарафинированным маслом.

вовании трех фаз: жидкости, твердого тела (осадка) и газа [6]. В процессе депарафинизации масел применяют вакуум-фильтры с вращающимся барабаном. При выходе из корыта фильтра поверхности барабана с сформировавшимися на ней слоем осадка (парафиновой лепешкой) фильтрат продолжает впитываться в поры осадка под действием перепада давлений на фильтре. В результате через некоторое время на поверхности осадка исчезает слой жидкости (фильтрата) и появляется слой газа (газовая фаза).

Фильтрат начинает удерживаться в порах осадка под действием капиллярных сил. Например, в осадке образованном при -20°C при фильтровании суспензии, состоящей из 60 % растворителя — смеси 60 % метилэтилкетона (МЭК) с 40 % толуола и 40 % рафината вязкостью $30 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C , основную долю составляют поры диаметром не более 1 мкм. В таком осадке фильтрат 60 (табл. 1) без добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) удерживается, согласно уравнению (2), давлением $\sim 115 \text{ кПа}$ и поднимается в порах, согласно уравнению (1), на высоту 13 м.

В промышленных условиях толщина слоя осадка составляет $\sim 10 \text{ мм}$ и перепад давлений на фильтре не превышает 68 кПа. Следовательно, при промывке осадка такой фильтрат не может быть вытеснен из пор диаметром 1 мкм и менее. Чтобы исключить удержание фильтрата в порах осадка, необходимо орошать осадок растворителем в момент исчезновения (или раньше) на его поверхности фильтрата. Исследования показывают, что фильтрат исчезает с поверхности осадка через 8—10 с после выхода его из корыта фильтра.

Зная скорость вращения барабана, можно определить место установки первого и последующего рядов форсунок для подачи растворителя на поверхность барабана. Через 20—30 с после выхода из корыта фильтра осадок в результате действия капиллярного давления покрывается сетью глубоких тре-

щин и промывка его становится малоэффективной. Под действием капиллярных сил растворитель стремится проникнуть в поры осадка сверху вниз, а фильтрат — подняться в порах снизу вверх (см. рисунок).

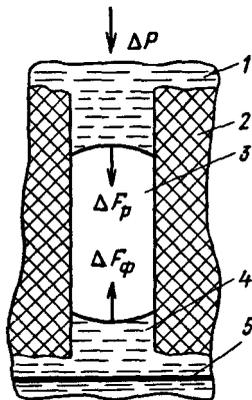


Схема действия сил в капилляре осадка на фильтре:

1 — растворитель; 2 — осадок (твердые углеводороды); 3 — газ; 4 — фильтрат (депарафинированное масло + растворитель); 5 — фильтровальная ткань.

Движущей термодинамической силой процесса проникновения жидкости в поры (процесса смачивания) является изменение свободной энергии ΔF на единицу поверхности смачиваемого твердого тела. Эта сила (Н/м) для жидкостей со слабо изменяющимся поверхностным натяжением при введении вспомогательного вещества определяется по уравнению [7]:

$$\Delta F = \sigma \cos \theta \quad (3)$$

Согласно уравнению (3) и схеме действия капиллярных сил (см. рисунок), фильтрат вытесняется растворителем при условии

$$\Delta P = \Delta F_p - \Delta F_\phi = \sigma_p \cos \theta_p - \sigma_\phi \cos \theta_\phi > 0 \quad (4)$$

где ΔP — равнодействующая движущая сила процесса вытеснения филь-

трата, Н/м; ρ и ϕ — индексы, обозначающие показатели свойств соответственного растворителя и фильтрата.

Из уравнения (4) следует, что ΔP можно увеличить, повысив поверхностное натяжение растворителя и снизив поверхностное натяжение фильтрата. Поверхностное натяжение растворителя и фильтрата можно регулировать, изменяя состав растворителя, так как поверхностное натяжение толуола больше поверхностного натяжения МЭК, и используя ПАВ [8, 9]. Исходя из значений поверхностного натяжения растворителя и фильтрата на границе с воздухом и уравнения (4), можно рекомендовать для разбавления сырья и осадка (последнего в шнеке фильтров) растворитель, максимально обогащенный МЭК (в основном растворитель после первой ступени регенерации), а для промывки осадка — растворитель, максимально обогащенный толуолом (в основном растворитель после третьей ступени регенерации), при экономическом оправданном температурном эффекте депарафинизации.

Максимальное обогащение растворителя метилэтилкетаном можно контролировать по температуре помутнения фильтрата, соответствующей ступени фильтрования, по методике, принятой для топлив (ГОСТ 5066—56). Температура помутнения фильтрата свидетельствует о выделении из него депарафинированного масла в виде капель и косвенно указывает на снижение растворяющей способности растворителя данного состава при температуре, равной температуре помутнения фильтрата.

При промывке осадка на фильтре растворителем, состав которого обеспечивает получение фильтрата с температурой помутнения, равной температуре промывки осадка, поры осадка заполняются капельками депарафинированного масла; в результате эффективность промывки снижается. Поэтому температура и состав растворителя, поступающего на промывку, должны обеспечивать для получаемого при промывке фильтрата температуру помутнения

От редакции

В № 3 журнала с. г. в рубрике «Защищены диссертации» [стр. 46] опубликованы сведения о диссертации С. А. Апостолова, снятой соискателем с защиты. Редакция приносит извинения за допущенную ошибку.

Таблица 2

Показатели	Депарафинизация рафината	
	без ПАВ	с ОЖК (100 г/т сырья)
Содержание масла в гаче, % (масс.)	34±1	27±0,5
Скорость фильтрования, кг/(ч·м ²)	350	385
Выход депарафинированного масла при -15 °С, % (масс.)	78,0	79,5

Условия депарафинизации. Температура фильтрования — минус 20 °С; подача растворителя (60 % МЭК+40 % толуола), % масс. на сырье: на разбавление сырья — 150, на промывку лепешки на первой и второй ступенях — по 20, в шнек первой ступени — 70; время, с: фильтрования на первой и второй ступенях — по 75, промывки на первой и второй ступенях — по 95, перемешивания в шнеке — 120.

ниже температуры растворителя на 2—7 °С, т. е. в пределах точности определения температуры помутнения фильтра, температуры, состава и расхода растворителя.

Поверхностное натяжение растворителя и фильтра следует контролировать при температуре их применения из-за различия температурных коэффициентов их поверхностного натяжения [8, 9]. Для определения поверхностного натяжения растворителя и фильтра можно использовать метод отрыва кольца от поверхности жидкости, обеспечивающий высокие точность и сходимости определений [10].

В табл. 1 представлены показатели поверхностных свойств растворителя и фильтратов рафината вязкостью 30 мм²/с при 50 °С в чистом виде и с добавками ПАВ — деэмульгаторов нефтяных эмульсий (ОЖК, прогалита) и алкилсилилатных присадок (АСК, МАСК). Эти ПАВ в экономически оправданной для промышленного применения концентрации 0,01 % слабо изменяют поверхностные свойства растворителя и фильтратов. Однако, например, ОЖК при концентрации 0,01 % в растворителе позволяет повысить равнодействующую движущую силу процесса вытеснения фильтра — при -20 °С с $1,65 \cdot 10^{-3}$ до $3,17 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Равнодействующая сила $3,17 \times$

$\times 10^{-3}$ Н/м составляет 20—30 % движущей силы процесса вытеснения, рассчитанной по уравнениям (2) и (4), при перепаде давлений на фильтре 40—68 кПа для пор диаметром 1 мкм. Скорость вытеснения фильтра растворителем зависит от смачиваемости осадка, разности значений поверхностного натяжения растворителя и фильтра, вязкости фильтра, структуры пор осадка и их распределения по размерам.

Эффективность указанных ПАВ в процессе депарафинизации рафинатов была проверена в лабораторных условиях при минимальной кратности разбавления сырья растворителем, минимальной подаче растворителя на вспомогательные операции и времени фильтрования и промывки осадка, соответствующем частоте вращения барабана 0,21 мин⁻¹ и толщине слоя осадка ~10 мм. В табл. 2 приведены условия и результаты депарафинизации рафината вязкостью 30 мм²/с при 50 °С с добавлением деэмульгатора ОЖК, наиболее эффективного из указанных ПАВ [11].

Применение ОЖК при минимальном расходе растворителя позволяет увеличить выход депарафинированного масла на 1,5 % (см. табл. 2). Этот результат можно улучшить, применяя растворитель оптимального состава в оптималь-

ном количестве на соответствующих стадиях процесса депарафинизации масла без увеличения общего его расхода.

Таким образом, для увеличения отбора депарафинированного масла при минимальных кратности разбавления сырья растворителем и расходе растворителя на промывку осадка необходимо регулировать качество растворителя и фильтратов с учетом их поверхностных свойств, изменяя состав растворителя и применяя ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Часть 3, 6-е изд. М., Химия, 1978.— 424 с.
2. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М., Химия, 1978.— 320 с.
3. Скобло А. И., Трегубова И. А., Молоканов Ю. К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М., Химия, 1982.— 584 с.
4. Малиновская Т. А. и др. Разделение суспензии в химической промышленности. М., Химия, 1983.— 264 с.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. М., Химия, 1976.— 512 с.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., Химия, 1982.— 400 с.
7. Капиллярная химия. Пер. с японск. / Под ред. К. Тамару. М., Мир, 1983.— 272 с.
8. Справочник химика. М.—Л., Химия, 1966, т. 1.— 1071 с.
9. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л., Химия, 1975.— 248 с.
10. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М., Высшая школа, 1983.— 216 с.
11. А. с. 1077921 (СССР).

Новополюцкий политехнический институт

ОБМЕН ОПЫТОМ

УДК 665.6.62

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫРАБОТКИ ПАРАФИНОВОГО ДИСТИЛЛЯТА НА УСТАНОВКЕ АВТ

Л. М. Пильч, Ю. Н. Лебедев,
М. Ю. Беляевский, Л. Г. Верташова,
В. Н. Денисов, А. М. Чернер,
Л. В. Павлов

Установка АВТ Грозненского НПЗ им. А. Шерипова включает вакуумный блок для переработки мазута, состоящий из двух последовательно работающих колонн 1 диаметром 5/8,6 м и 6 диаметром 6,4 м и двух печей 4 и 5. Обе колонны оборудованы желобчатыми тарелками. По проектной схеме мазут, нагреваясь в печи 4, поступает в колонну 1, в которой отбираются фракция до 350 °С, широкая вакуумная фракция и гудрон. После колонны 1 широкая вакуумная фракция, нагреваясь в печи 5, поступает в колонну 6, где

разделяется на фракции 350—450, 430—490 °С и остаток >490 °С.

Первые две фракции являются сырьем для производства парафинов. Проектная схема вакуумного блока не обеспечивала парафиновое производство необходимым количеством сырья в связи с перегрузкой печей 4 и 5. Технологическая схема до модернизации предусматривала использование колонны 1 в качестве предварительного испарителя с отбором фракции н. к.—360 °С и нагревание полугудрона в печах 4 и 5 после колонны 1.

В колонне 6 отбирались парафиновая фракция и гудрон. В данном случае недостаток тепла восполнялся, однако превысить проектную производительность не удалось. Для обеспечения парафинового производства необходимым количеством сырья нужно было увеличить производительность вакуумного блока и достигнуть более глубокого извлечения из мазута парафиновых дистиллятов до 480—490 °С с получением следующих фракций: н. к.—330, 280—430, 320—460 и 420—480 °С.

С этой целью были модернизированы