

Кобилов Х.Х.

Ректификация нефтегазоконденсатного сырья в укрепляющей колонне с использованием альтернативного отпаривающего агента

AnyScanner

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И ИННОВАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

БУХАРСКОГО
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

Кобилов Хасан Халилович

РЕКТИФИКАЦИЯ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ В УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОТПАРИВАЮЩЕГО АГЕНТА

(монография)

Бухара – 2023

AnyScanner

УДК 66.02
ББК 35.514
К 52

Кобилов Хасан Халилович
Ректификация нефтегазоконденсатного сырья в укрепляющей колонне с использованием альтернативного отпаривающего агента. [Текст]: монография / Кобилов Х.Х. – Бухара: издательство "УМИД", 2023, – 112 стр.

В монографии представлены результаты исследования по интенсификации процесса ректификации нефтегазоконденсатного сырья с использованием в качестве отпаривающего агента углеводородных паров вместо перегретого водяного пара. Перегонкой нефтегазоконденсатное сырье разделяется на дистиллятные фракции, которые являются основой различных видов моторных топлив. Интенсивность процесса ректификации (сложной перегонки) происходящий в ректификационной колонне зависть от эффективности массообмена между паровой и жидкой фаз. Увеличение скорости массообмена можно достичь увеличением контактной поверхности между фазами, совершенствованием гидродинамической обстановки в аппарате, с применением различных отпаривающих агентов. В настоящее время в качестве отпаривающего агента используется водяной пара.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников нефтеперерабатывающей промышленности, а также преподавателей, стажеров-исследователей, старших научных сотрудников-соискателей и студентов высших учебных заведений.

Рецензенты:

Л.Н. Ниязов – Проректор по международному сотрудничеству Бухарского государственного медицинского института, кандидат химических наук, доцент (PhD).

К.К. Шарипов – Заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело» Бухарского инженерно-технологического института, кандидат химических наук, доцент.

Данная монография рассмотрено на II заседании Совета Бухарского инженерно-технологического института 09.09.2023г. и рекомендовано к изданию.

ISBN 978-9910-9556-4-8

© Кобилов Х.Х. 2023.
© Издательство «УМИД», 2023.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
БУХАРСКОГО ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

КОБИЛОВ ХАСАН ХАЛИЛОВИЧ

РЕКТИФИКАЦИЯ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ В УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОТПАРИВАЮЩЕГО АГЕНТА

МОНОГРАФИЯ

Бухара – 2023

Ректификация нефтегазоконденсатного сырья в укрепляющей колонне с использованием альтернативного отпаривающего агента. Монография/ Кобилов Х.Х.

Бухарского инженерно-технологического института **Рассмотрен Ученым советом и рекомендован к публикации. (_____).**

Рецензенты:

Л.Н. Ниязов – Проректор по международному сотрудничеству Бухарского государственного медицинского института PhD, доцент

К.К. Шарипов – Заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело» Бухарского инженерно-технологического института, к.х.н., доцент

Х.Х.Кобилов Ректификация нефтегазоконденсатного сырья в укрепляющей колонне с использованием альтернативного отпаривающего агента. Бухара. Бухарского инженерно-технологического института. 2023.....

В монографии представлены результаты исследования по интенцификации процесса ректификации нефтегазоконденсатного сыря с использованием в качестве отпаривающего агента углеводородных паров вместо перегретого водяного пара. Перегонкой нефтегазоконденсатное сырье разделяется на дистиллятные фракции, которые являются основой различных видов моторных топлив. Интенсивность процесса ректификации (сложной перегонки) происходящий в ректификационной колонне зависть от эффективности массообмена между паровой и жидкой фаз. Увеличение скорости массообмена можно достичь увеличением контактной поверхности между фазами, совершенствованием гидродинамической обстановки в аппарате, с применением различных отпаривающих агентов. В настоящее время в качестве отпаривающего агента используется водяной пара.

Для научных и инженерно-технических работников нефтеперерабатывающей промышленности, а также переподавателей, стажеров-исследователей-сосискателей, сташих научных сотрудников-соискателей и студентов высших учебных заведений.

© Кобилов Х.Х.,
© БМТИ 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ………. 5

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ …… 14

1.1. Основные уравнения процесса перегонки жидких смесей ……. 16

1.2. Конструктивные особенности ректификационных колонн и применяемых в них контактных устройств …… 22

1.3. Сравнительный анализ и технические особенности перегонки нефтегазоконденсатного сырья ……. 30

1.4. Расчет и методы интенсификации основных параметров ректификации нефтегазоконденсатного сырья ……. 39

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ …….

2.1. Диффузия компонентов нефтегазоконденсатного сырья в газах и в жидкости при ректификации ……. 49

2.2. Массоотдача в процессе ректификации с использованием углеводородных отпаривающих агентов …….. 49

2.3. Определение коэффициента массопередачи и степени его интенсификации при ректификации нефтегазоконденсатного сырья … 53

2.4. Исследование пограничной диффузионной пленки при ректификации нефтегазоконденсатного сырья с использованием альтернативного отпаривающего агента …… 61

Глава 3. ЛАБОРАТОРНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ В МОДЕЛЬНОЙ 63

УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ ……..
3.1. Определение плотности и вязкости углеводородного сырья …… 70
3.2. Получение дистиллятных фракций и отпаривающего агента …….. 70
3.3. Определение потенциального количества светлых фракций в нефтегазоконденсатном сырье …… 75
3.4. Определение средней температуры кипения …….. 77
3.5. Экспериментальное исследование фракционного состава углеводородного сырья и дистиллятных фракций ……. 81
3.6. Исследование наложений температур кипений дистиллятных фракций …… 82
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ И ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ …….. 87
4.1. Плотность нефти, газового конденсата, их смесей и дистиллятных фракций …….. 89
4.2. Вязкость нефти, газового конденсата и их смесей, а также дистиллятных фракций …….. 90
4.3. Точки кипения углеводородов ……
4.4. Давление насыщенных паров углеводородов …… 96
4.5. Теплоемкость нефти, газового конденсата, их смесей и дистиллятных фракций …… 104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ……..
ЛИТЕРАТУРА …….

ВВЕДЕНИЕ

Расширение ассортимента выпускаемых продукций и улучшения их качества в нефтеперерабатывающих заводах, сопровождается, модернизацией, техническим и технологическим перевооружением предприятий, внедряются энергосберегающие методы производства. Вышеуказанные стратегические направления развития производства в нефтеперерабатывающих заводах соответствуют комплексам мероприятий Антикризисной программы, приведенной в книге Президента страны: «В первую очередь, это дальнейшее ускоренное проведение модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий, широкое внедрение современных гибких технологий. Это, прежде всего, касается базовых отраслей экономики, экспортоориентированных и локализуемых производств. Ставится задача ускорения реализации принятых отраслевых программ модернизации, технического и технологического перевооружения производства, перехода на международные стандарты качества, что позволить обеспечить устойчивые позиции, как на внешнем, так и на внутреннем рынках» [1].

Согласно вышеприведенным директивам, намечается осуществить ряд крупных проектов в нефтегазовой сфере. В частности, создание совместных предприятий по производству 1,3 млн тонн синтетических жидких топлив и 500 тысяч тонн полиэтилена и полипропилена из добываемых в республике газа для отечественных и зарубежных производителей

Эти и другие предприятия, построенные в Узбекистане за годы независимости, а также намечаемые в ближайшей перспективе строительства современных предприятий в нефтегазовой отрасли, вносят значительный вклад в развитие экономики страны, увеличение выпуска импортозамещающей и экспортоориентированной продукции, создание

новых рабочих мест и являются ярким свидетельством мощного потенциала страны, которой по силам возведение крупных промышленных объектов.

Перегонкой нефтегазоконденсатное сырье разделяется на дистиллятные фракции, которые являются основой различных видов моторных топлив. Интенсивность процесса ректификации (сложной перегонки) происходящий в ректификационной колонне зависть от эффективности массообмена между паровой и жидкой фаз. Увеличение скорости массообмена можно достичь увеличением контактной поверхности между фазами, совершенствованием гидродинамической обстановки в аппарате, с применением различных отпаривающих агентов. В настоящее время в качестве отпаривающего агента используется водяной пар. Подача водяного пара в ректификационные и стриппинг–колонны, в качестве отпаривающего агента, при перегонке углеводородного сырья влечет такие негативные последствия как:

- значительные энергетические и технологические затраты производства перегретого водяного пара;
- подача водяного пара в ректификационные колонны обусловливает образование, в процессе конденсации углеводородных паров, водяного конденсата. В свою очередь отделение водяного конденсата от полученных фракций требует специальных аппаратов, проведения технологических процессов очистки и дополнительных энергетических затрат;
- водяной пар и его конденсат, находясь в составе смеси углеводородов, снижают интенсивность тепломассообменных процессов и эффективность технологических показателей оборудований для их осуществления;
- образуемый водяной конденсат способствует усилению коррозии контактирующих поверхностей аппаратов;
- в составе водяного конденсата присутствуют остатки нефтепродуктов, сернистые и других химические соединения, требующие

дополнительных расходов, связанных с их удалением и утилизацией. В свою очередь эти примеси усугубляют экологические проблемы производства.

Применение различных методов перегонки достигается повышения эффективности производства нефтепродуктов. Высокоэффективным и прогрессивным является метод сухой перегонки. Он основан на исключение перегретого водяного пара, применяемого в качестве отпаривающего агента. Применение данного метода первичной перегонки нефтегазоконденсатного сырья наряду с пресечением выше указанных недостатков способствует улучшению качества дистиллятных фракций за счет исключения обводнения нефтепродуктов (особенно авиакеросина и дизельного топлива) и необходимость их последующей осушки, а также снижению нагрузки колонн по парам, что приводит к уменьшению диаметра аппарата и уносу жидкости между тарелками.

В настоящее время в научных работах крупных ученых (О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин, С.А.Ахметов и др.) сделаны выводы о перспективности применения альтернативных водяному пару отпаривающих агентов, таких как азот, окись и двуокись углерода, а также инертные газы [18,19]. Многими исследователями и специалистами данной отрасли предложены технологические и конструктивные решения проблемы сокращения водяного пара как отпаривающего агента и теплоносителя в процессе перегонки [32-36].

Таким образом, обоснование перспективности использования высокоэффективного отпаривающего агента (например, углеводородных паров) в место традиционного (перегретого водяного пара) при ректификации нефтегазоконденсатного сырья и определение особенностей процесса массообмена является актуальной научно-технической проблемой.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Современный нефтеперерабатывающий комплекс характеризуется высокоэффективными технологическими процессами, воплощающими в себе совершенные способы переработки нефтегазоконденсатного сырья. Особое внимание уделено техническому оснащению предприятий, обеспечивающие высокие технико-экономические показатели производства. В нефтеперерабатывающих заводах, в зависимости от производимой продукции, в процессе перегонки эксплуатируются высокопроизводительные ректификационные установки различных конструкций и технологических параметров. Процессы перегонки нефти осуществляют на так называемых атмосферных трубчатых (АТ) и вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках [2,5,14,15,18-20].

Современные процессы перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ–АТ, ЭЛОУ–АВТ, вторичная перегонка и т.д.

Диапазон мощностей применяемых в настоящее время установок перегонки нефти широк – от 0,5 до 10 млн т нефти в год. Во второй половине прошлого века проектировались и строились установки мощностью с 1,5; 2 и 3 млн т/год нефти, а далее началось широкое распространение ввода в эксплуатацию высокопроизводительных установок АВТ мощностью 6 млн т/год и более.

Технология и аппаратурное оформление первичной перегонки нефти имеет целый ряд принципиальных особенностей, обусловленных природой сырья и требованиями к получаемым продуктам, а также своеобразностью проводимых процессов. Нефть как сырье для перегонки обладает

следующими свойствами: имеет непрерывный характер выкипания, невысокую термическую стабильность тяжелых фракций и остатков, содержащих значительное количество сложных малолетучих и практически нелетучих смолистоасфальтеновых и серо-, азот- и металлорганических соединений, резко ухудшающих эксплуатационные свойства нефтепродуктов и затрудняющих последующую их переработку [18,19,21-28].

Поскольку температура термической стабильности тяжелых фракций примерно соответствует температурной границе деления нефти между дизельным топливом и мазутом по кривой истинной температуре кипения (ИТК), первичную перегонку нефти до мазута проводят обычно при атмосферном давлении, а перегонку мазута – в вакууме. Выбор температурной границы деления нефти при атмосферном давлении между дизельным топливом и мазутом определяется не только термической стабильностью тяжелых фракций нефти, но и технико-экономическими показателями процесса разделения в целом. В некоторых случаях температурная граница деления нефти определяется требованиями к качеству остатка. Так, при перегонке нефти с получением котельного топлива температурная граница деления проходит около 300 ^{o}C, т. е. примерно половина фракции дизельного топлива отбирается с мазутом для получения котельного топлива низкой вязкости. Однако такой вариант в настоящее время не является основным. В последние годы для расширения ресурсов дизельного топлива, а также сырья каталитического крекинга – наиболее важного и освоенного процесса, углубляющего переработку нефти, – на установках АТ и АВТ осуществляется все более глубокий отбор дизельной фракции и вакуумного газойля соответственно. При этом для углубленной перегонки топливных фракций в качестве отпаривающего агента применяется перегретый водяной пар [2,5,12,18-20,23,29].

При производстве моторных топлив одним из основных процессов переработки нефтегазоконденсатного сырья является его перегонка. Она

основана на сложном массообменном процессе, механизма его протекания и расчет параметров базируется на сложные фундаментальные научные законы.

1.1. Основные уравнения процесса перегонки жидких смесей

Процессы массообмена, происходящие при ректификации углеводородов, связаны с переходом компонентов из одной фазы в другую. Движущей силой этих процессов является разность концентраций или градиент концентраций, а скорость процесса определяется скоростью перехода вещества из одной фазы в другую [15-17,22-26,28-30,32,33]. Массообменные процессы обратимы, т.е. направление переноса компонентов смеси может изменяться в зависимости от рабочих условий (давления, температуры) и свойств разделяемой смеси. Перенос вещества прекращается при достижении состояния равновесия между фазами.

В результате массообмена концентрация каждого компонента в обеих фазах изменится и, в конце концов, наступит состояние равновесия. Состояние равновесия следует понимать так, что обмен между фазами не прекращается, однако скорости перехода компонентов из одной фазы в другую выравниваются. В состоянии равновесия между концентрациями любого компонента смеси в обеих фазах имеется определенная зависимость. Так, если в фазе L концентрация какого-то компонента x^*, а в фазе G – концентрация y^*, то в состоянии равновесия [14-17,18-20]

$$y^*=f_1(x), \tag{1.1}$$

соответственно

$$x^*=f_2(y). \tag{1.2}$$

Соотношение между фактической концентрацией и равновесной позволяет судить о направлении процесса. Если фактическая концентрация компонента в фазе G больше равновесной ($y >> y^*$), то данный компонент

будет переходить из фазы *G* в фазу *L*. Если имеет место обратное соотношение, то переход вещества происходит из фазы *L* в фазу *G*. В зависимости от процесса и участвующих в нем веществ определяется конкретный вид уравнений (1.1) и (1.2).

Нефть, газовый конденсат и их фракции являются многокомпонентными смесями, состоящими из большого числа компонентов. Поэтому обычно нефть и нефтепродукты рассматривают состоящими из некоторого числа (обычно 10 и более) узких по температурам кипения фракций, отождествляемых с индивидуальными компонентами. В координатах $x^* - y^*$ каждому такому компоненту (фракции) отвечает своя кривая равновесия.

Согласно закону конвективной диффузии, количество вещества *M*, переданного в единицу времени из фазы к поверхности раздела фаз, пропорционально поверхности фазового контакта *dF* и разности концентраций в потоке $C_ф$ и на границе раздела фаз $C_{гр}$, т. е.

$$dM = \beta\left(C_ф - C_{гр}\right)\cdot dF\ , \qquad (1.3)$$

где β – коэффициент массоотдачи.

При ректификации нефтегазоконденсатных смесей скорость переноса вещества из одной фазы в другую *dM* пропорциональна движущей силе процесса ΔC, характеризующей степень отклонения системы пар – жидкость от состояния равновесия, и поверхности контакта фаз *dF*. Следовательно

$$dM = k\cdot\Delta C\cdot dF\ , \qquad (1.4)$$

где *k* – коэффициент массопередачи; ΔC – движущая сила процесса.

Сутью коэффициента массопередачи является характеристика величины массы вещества, переходящего из одной фазы в другую в единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе процесса, равной единице. Однако независимо от этого $\Delta C = C^* - C$, где *C* – фактическая концентрация в ядре потока одной из фаз, а C^* – равновесная концентрация в той же фазе. Из сопоставления уравнений (1.3) и (1.4)

нетрудно установить, что размерности коэффициентов массопередачи и массоотдачи одинаковы.

Иногда используют объемный коэффициент массопередачи, относя количество переданной массы к единице объема ректификационной колонны или контактной ее зоны. В этом случае уравнение массопередачи при ректификации можно записать в следующем виде:

$$dM = k_V \cdot \Delta C \cdot dV = k \cdot a \cdot \Delta C \cdot dV\,, \qquad (1.5)$$

где a – поверхность контакта фаз в единице рабочего объема колонны или ее контактной зоны, м^2/м^3; K_V – объемный коэффициент массопередачи, равный

$$k_V = k \cdot a\,. \qquad (1.6)$$

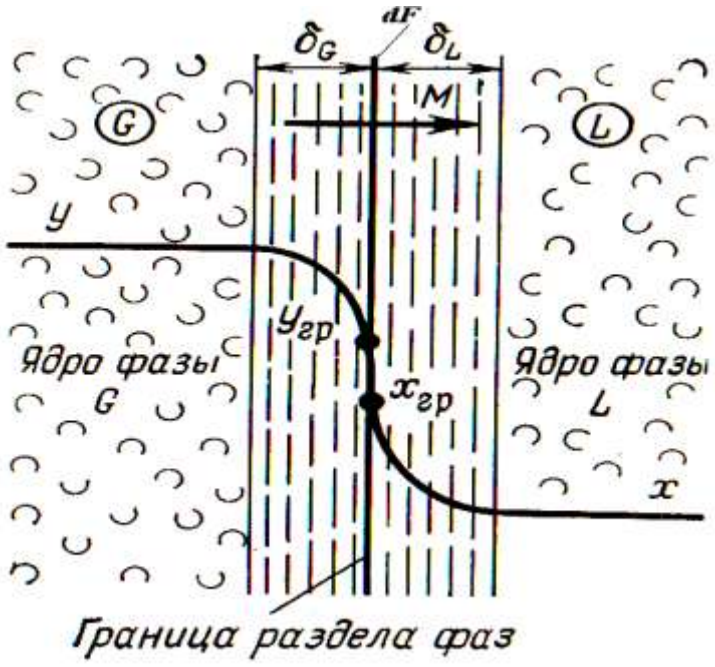

Рис 1.1.Схема массообменного процесса при ректификации между жидкой и паровой фазами

В соответствии со схемой, приведенной на рис. 1.1, процесс массопередачи из фазы L в фазу G можно представить следующими уравнениями массопередачи [3-8;13-16]:

$$dM = k_y \cdot (y - y^*) \cdot dF\,, \text{ или } \; y - y^* = dM / \left(k_y \cdot dF\right), \qquad (1.7)$$

конвективной диффузии со стороны фазы *G* к границе раздела фаз и от границы раздела в фазу *L*

$$\begin{cases} dM = \beta_y (y - y_{гр}) \cdot dF \\ dM = \beta_x (x_{гр} - x) \cdot dF \end{cases},$$

или

$$y - y_{гр} = dM / (\beta_y \cdot dF), \tag{1.8}$$

$$x_{гр} - x = dM / (\beta_x \cdot dF). \tag{1.9}$$

Уравнение равновесия между фазами представим в виде прямой

$$y^* = a + m \cdot x, \tag{1.10}$$

где *m* – тангенс угла наклона равновесной линии. Поскольку на границе раздела фаз имеет место состояние равновесия, то

$$y_{гр} = a + m \cdot x_{гр}. \tag{1.11}$$

Из уравнений (1.10) и (1.11) получим

$$m \cdot (x_{гр} - x) = y_{гр} - y^*. \tag{1.12}$$

С учетом этого выражения, умножив обе части уравнения (1.9) на *m*, получим

$$y_{гр} - y^* = m \cdot (x_{гр} - x) = (m \cdot dM) / (\beta_x \cdot dF). \tag{1.13}$$

Сложив, левые и правые части уравнений (1.8) и (1.13), получим

$$y - y^* = (1/\beta_y + m/\beta_x) \cdot dM / dF. \tag{1.14}$$

Сопоставив между собой уравнения (1.7) и (1.14), получим следующую зависимость между коэффициентом массопередачи k_y и коэффициентами массоотдачи β_y и β_x:

$$1/k_y = 1/\beta_y + m/\beta_x. \tag{1.15}$$

Первое слагаемое $1/\beta_y$ соответствует сопротивлению массопереносу в фазе *G*, а второе m/β_x – сопротивлению массопереносу в фазе *L*. Таким образом, полученный результат можно сформулировать так: общее

сопротивление массопереносу между фазами равно сумме фазовых сопротивлений массопереносу.

Если обе части уравнения (1.15) разделить на m, то нетрудно установить, что

$$m \cdot k_y = k_x, \tag{1.16}$$

где k_x – коэффициент массопередачи при представлении движущей силы через концентрации компонента в жидкой фазе L.

С учетом этого получим также другую запись закона аддитивности фазовых сопротивлений массопереносу

$$1/k_x = 1/\beta_x + 1/(m \cdot \beta_y). \tag{1.17}$$

Коэффициент массоотдачи представляет собой массу вещества, переданную через единицу поверхности в единицу времени при разности концентраций в ядре потока и на границе раздела фаз, равной единице. Коэффициент массоотдачи определяется гидродинамическими и физико-химическими факторами, а также геометрией и размерами системы. Обычно общий вид подобных уравнений следующий:

$$Nu_Д = A \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Pr}_Д^n. \tag{1.18}$$

В нем $Nu_Д = \beta l/D$ – диффузионный критерий Нуссельта; $\mathrm{Re} = wl\rho/\mu = wl/\nu$ – критерий Рейнольдса; $\mathrm{Pr}_Д = \mu/\rho D = \nu/D$ – диффузионный критерий Прандтля.

Величины коэффициента A и показателей степени m и n определяются в результате обработки экспериментальных данных.

В процессе перегонки происходит частичное испарение исходной смеси с целью получения одного из продуктов, например, обогащенного низкокипящим компонентом (НКК). Различают постепенное, однократное и многократное испарение смесей. Образующийся при перегонке отгон, продукт, обогащенный НКК, в дальнейшем подвергают конденсации. Процесс постепенного испарения осуществляют так, что образовавшаяся в

процессе испарения паровая фаза непрерывно удаляется из системы в момент ее образования. При этом принимают, что сосуществующие в системе фазы находятся в состоянии равновесия.

Процессы однократного испарения (ОИ) осуществляют таким образом, чтобы образовавшаяся в системе паровая фаза оставалась в ней до наступления состояния равновесия. Многократный процесс испарения или конденсации состоит в повторении несколько раз процессов ОИ с целью более полного разделения исходной смеси.

В нефте- и газопереработке приходится разделять сложные и многокомпонентные углеводородные смеси. При разделении таких смесей ОИ любой компонент будет распределяться в определенном соотношении между паровой и жидкой фазами. Материальный баланс процесса ОИ для любого компонента запишется в виде

$$x_{i,F} = e \cdot y_i + (1-e) \cdot x_i \,. \qquad (1.19)$$

Образовавшаяся паровая фаза состава y_i находится в равновесии с жидким остатком состава x_i. Тогда уравнение (1.19) можно записать в следующем виде:

$$x_{i,F} = e \cdot K_i \cdot x_i + (1-e) \cdot x_i \,, \qquad (1.20)$$

откуда

$$x_i = \frac{x_{i,F}}{1+e \cdot (K_i - 1)} \cdot \qquad (1.21)$$

Просуммировав концентрации по всем компонентам, получим

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{x_{i,F}}{1-e \cdot (K_i - 1)} = 1. \qquad (1.22)$$

Из уравнения (1.22) методом последовательных приближений можно определить долю отгона e при заданных температуре и давлении. При полном испарении смеси e=1 и

$$\sum_i \frac{x_{i,F}}{K_i} = 1. \qquad (1.23)$$

Уравнение (1.23) является уравнением изотермы паровой фазы и позволяет определить температуру начала конденсации паров при заданном давлении *p* [5,8,14,17].

Если в уравнении (1.19) выразить x_i через y_i, согласно уравнению равновесия, то

$$x_{i,F} = e \cdot y_i + (1-e) \cdot \frac{y_i}{K_i}, \quad \text{или} \quad y_i = \frac{K_i \cdot x_{i,F}}{1 + e \cdot (K_i - 1)}. \qquad (1.23)$$

Сложив составы всех компонентов паровой фазы, получим

$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{K_i \cdot x_{i,F}}{1 + e \cdot (K_i - 1)} = 1. \qquad (1.24)$$

Полученное уравнение также можно использовать для определения доли отгона смеси *e*. Оно дает большую точность, чем уравнение (1.22) при малых долях отгона. Из уравнения (1.25) можно найти температуру кипения смеси при *e*=0, которое является уравнением изотермы жидкой фазы

$$\sum_i K_i \cdot x_{i,F} = 1. \qquad (1.26)$$

1.2. Конструктивные особенности ректификационных колонн и применяемых в них контактных устройств

В блоке перегонки ректификационная колонна является ключевым аппаратом, где происходит основной процесс – разделение углеводородной смеси на дистиллятные фракции. Подбор конструкции колонны и контактных устройств в основном обеспечивают эффективное проведение процесса ректификации.

В зависимости от назначения колонны могут быть полными, которые имеют концентрационную и отгонную секции, или неполными: укрепляющая

колонна не имеет отгонной секции, а отгонная колонна – концентрационной секции. В концентрационной колонне сырье вводится под нижнюю тарелку, а в отгонной – на верхнюю.

Кроме того, различают простые и сложные колонны. В простой колонне сырье разделяется на два продукта. В сложной колонне число отбираемых продуктов больше двух. Они могут выводиться в виде дополнительных боковых пагонов. Применяемые в нефте- и газопереработке ректификационные колонны подразделяются:

а) по назначению для: атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута; вторичной перегонки бензина; стабилизации нефти, газоконденсатов, нестабильных бензинов; фракционирования нефтезаводских, нефтяных и природных газов; отгонки растворителей в процессах очистки масел; разделения продуктов термодеструктивных и каталитических процессов переработки нефтяного сырья и газов и т.д.;

б) по способу межступенчатой передачи жидкости: с переточными устройствами (с одним, двумя или более); без проточных устройств провального типа;

в) по способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз: тарельчатые; насадочные; роторные.

По величине давления колонны ректификации, применяемые на промышленных установках перегонки нефтяного сырья, можно подразделить на следующие типы:

а) атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0,1-0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;

б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоком вакууме) при остаточном давлении в зоне питания (100 и 30 Па соответственно), предназначенные для фракционирования мазута на

вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;

в) колонны, работающие под повышенным давлением (1-4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных газов.

Повышение или понижение давления в ректификационной колонне сопровождается, как правило, соответствующим повышением или понижением температурного режима.

Температурный режим, наряду с давлением, является одним из наиболее значимых параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками регулирования являются температуры поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов ректификации.

Как показала практика эксплуатации промышленных установок, перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температуре в зоне питания ректификационной колонны 320–360°С.

Для контакта потоков пара низкокипящего компонента и жидкости в процессах ректификации применяются вертикальные аппараты колонного типа. Аппараты этого типа в основном классифицируются в зависимости типа контактных устройств. По типу внутренних контактных устройств различают тарельчатые, насадочные и пленочные колонные аппараты.

Исходя из того, что в нефте- и газопереработке применяют главным образом тарельчатые колонные аппараты, мы сочли целесообразным более детально остановиться на рассмотрении контактных устройств данной конструкции. В тарельчатых аппаратах межфазный контакт происходит в надтарелочной жидкости. В ректификационных колоннах применяются тарелки различных конструкций (колпачковые, клапанные, струйные, провальные и т.п.), существенно различающиеся по своим рабочим

характеристикам и технико-экономическим данным. При выборе конструкции контактного устройства учитывают как их гидродинамические и массообменные характеристики, так и экономические показатели работы колонны при использовании того или иного типа контактных устройств.



Рис. 1.2. Классификация контактных устройств массообменного аппарата

В соответствии с классификацией тарельчатые контактных устройств (рис. 1.2) они подразделяются:

– по способу организации относительного движения контактирующих потоков жидкости и пара различают контактные устройства с противоточным, прямоточным и перекрестноточным движением фаз

– по регулируемости сечения контактирующих фаз. На тарелке с нерегулируемым и регулируемым сечениями [2,5,12,22,30].

Независимо от схемы движения потоков в пределах отдельного контактного устройства (контактной ступени) в целом по аппарату, как правило, осуществляется противоток пара и жидкости.

В тарельчатых колоннах пар проходит через слой жидкости, находящейся на тарелке. При этом пар дробится на мелкие пузыри и струи, которые с большой скоростью движутся в жидкости. Образуется газожидкостная система – пена. В зависимости от характера диспергирования пара и жидкости различают следующие основные способы контактирования пара и жидкости на тарелках:

а) барботажный, когда пар диспергируется в жидкости; на полотне тарелки образуется слой пены, в которой осуществляется массообмен между фазами;

б) струйный, возникающий при больших скоростях пара, когда жидкость становится дисперсной фазой, а пар – сплошной; контакт между фазами осуществляется на поверхности капель и струй жидкости, движущихся в потоке пара в межтарельчатом пространстве с большой скоростью.

В ректификационных колоннах применяются сотни различных конструкций контактных устройств, существенно различающихся по своим характеристикам и технико-экономическим показателям. При этом в эксплуатации находятся наряду с самыми современными конструкциями контактные устройства таких типов, которые, хотя и обеспечивают получение целевых продуктов, но не могут быть рекомендованы для современных и перспективных производств.

Противоточные тарелки характеризуются высокой производительностью по жидкости, простотой конструкции и малой металлоемкостью. Основной их недостаток - низкая эффективность и узкий диапазон устойчивой работы, неравномерное распределение потоков по сечению колонны, что существенно ограничивает их применение.

Прямоточные тарелки отличаются повышенной производительностью, но умеренной эффективностью разделения и повышенным гидравлическим сопротивлением, и трудоемкостью изготовления, предпочтительны для применения в процессах разделения под давлением.

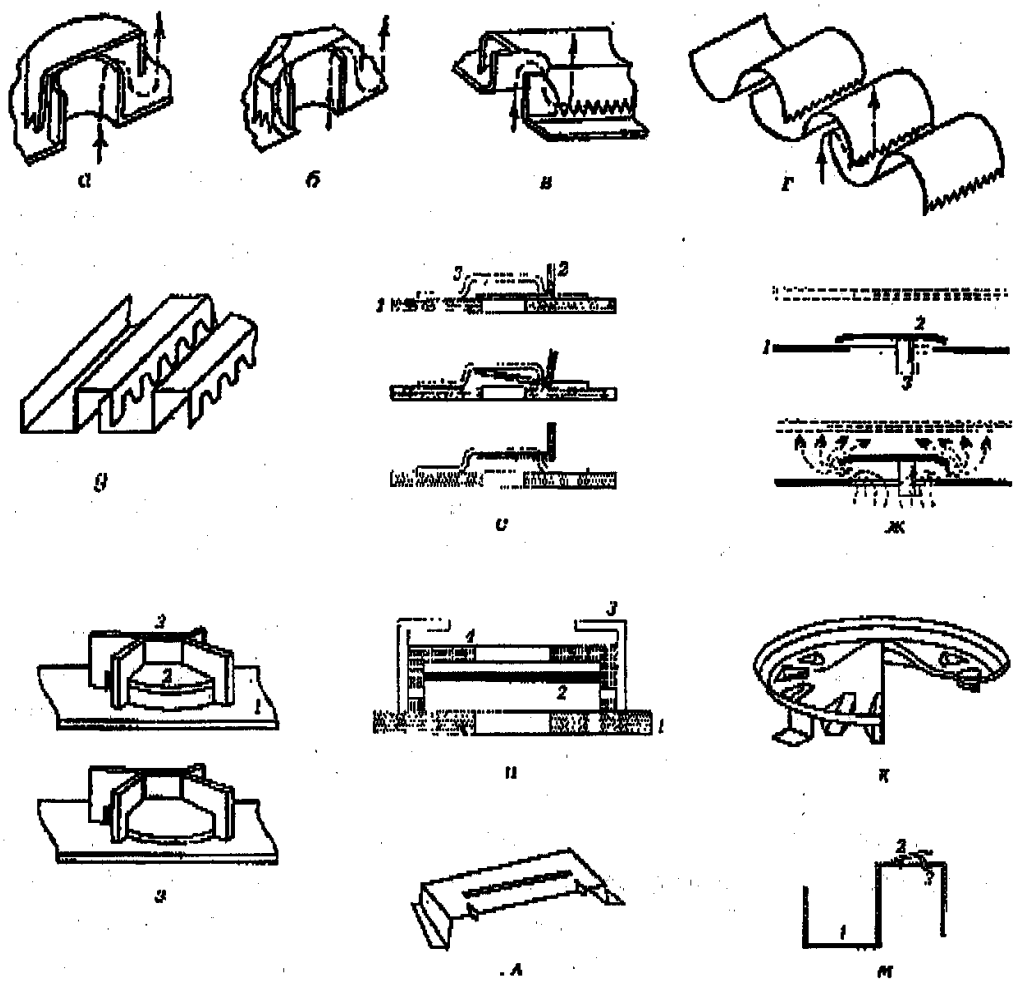

Рис. 1.3. Типы некоторых колпачков и клапанов: колпачки:
а - круглый; б - шестигранный; в - прямоугольный; г - желобчатый; д - 8-образный; клапаны: е - прямоугольный; ж - круглый с нижним ограничителем; з - то же с верхним ограничителем; и - балластный; к - дисковый эжекционный перекрестноточный; л - пластинчатый перекрестно-прямоточный; м - 8-образный колпачок с клапаном; 1 - диск тарелки; 2 - клапан; 3 - ограничитель; 4 - балласт

К перекрестноточным типам тарелок, получившим в современной технологии переработки нефти и газа преимущественное применение, относятся:

1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз следующих конструкций: ситчатые, ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, 8-образными, желобчатыми колпачками (рис. 1.3, а-д);

2) тарелки с регулируемым сечением следующих конструкций: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекционными клапанами; клапанные с балластом; комбинированные колпачково-клапанные (например, 8-образные и ситчатые с клапаном) и др.

Клапанные и балластные тарелки получают за последнее время все более широкое распространение, особенно для работы в условиях значительно меняющихся скоростей газа, и постепенно вытесняют старые конструкции контактных устройств.

Балластные тарелки отличаются по устройству от клапанных тем, что в них между легким клапаном и ограничителем установлен более тяжелый, чем клапан, балласт. Балластная тарелка, более широкий рабочий диапазон, более высокую (на 15–20%) эффективность разделения и пониженное (на 10–15%) гидравлическое сопротивление.

Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки (рис. 1.3, к,л).

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями и переливными устройствами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск с просечными отверстиями (каналами) для эжекции жидкости.

При минимальных нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются

в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жидкости над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жидкости в надклапанном пространстве. Они имеют следующие достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жидкости; исключительно высокий КПД (80–100 %), высокая производительность, превышающая на 20 % производительность колпачковых тарелок, и т.д.

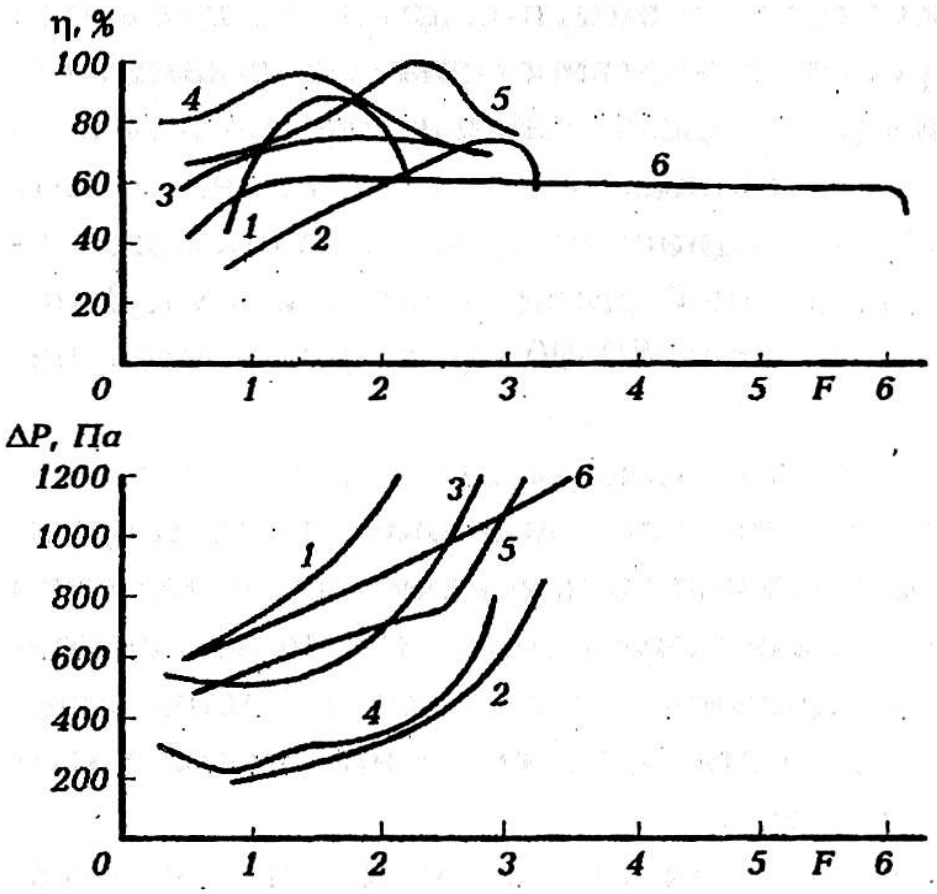

Рис 1.4. Параметры тарелок: 1 – s-образными колпачками; 2 – ситчатая с отбойником; 3 – клапанная с перекрестно-прямоточная; 4 – s-образная с клапаном; 5 – клапанная балластная; 6 – вихревая**.**

Сравнение эффективности некоторых конструкций тарельчатых контактных устройств виде зависимости КПД (η) и гидравлического сопротивления (ΔP) тарелок некоторых типов от F-фактора ($F = \omega\sqrt{\rho}$, ω – скорость пара, ρ - плотность пара) приведено на рис. 1.4, [12]. Видно, что

лучшими показателями по гидравлическому сопротивлению обладают тарелки ситчатые и 8–образные с клапанами, а по КПД – клапанная балластная и 8–образная с клапаном.

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок, эффективно работающих «всегда и везде», не существует. При выборе конкретного типа тарелок из множества альтернативных вариантов следует отдать предпочтение той конструкции, основные (не обязательно все) показатели эффективности которой в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения ректификационных колонн. Так, в вакуумных колоннах предпочтительно применение контактных устройств, имеющих как можно меньше гидравлическое сопротивление.

Современные высокопроизводительные нефтегазоперерабатывающие производства оснащены крупными и сложными по конструкции аппаратами и машинами, способными функционировать в условиях низких температур, глубокого вакуума и высоких давлений и часто в агрессивных средах.

1.3. Сравнительный анализ и технические особенности перегонки нефтегазоконденсатного сырья

Промышленная переработка смесей нефти и газового конденсата на современном НПЗ осуществляется путем сложной многоступенчатой физической и химической переработки на отдельных или комбинированных технологических установках, предназначенных для получения ассортимента нефтепродуктов.

Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения,

термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладоагентов, теплоносителей и т.п.

Четкость погоноразделения - основной показатель эффективности работы ректификационных колонн – характеризует их разделительную способность. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, а также отбором фракций от потенциала.

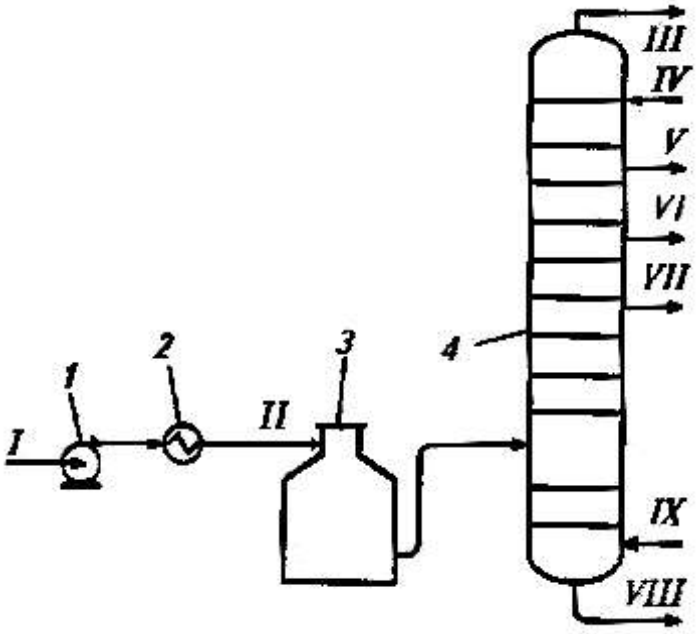

Рис. 1.5. Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме однократной перегонки в одной ректификационной колонне: *1* – насос; *2* – теплообменник; *3* – печь; *4* – ректификациионная колонна; *I* – сырье; *II* – нагретое сырье; *III* – парогазовая смесь; *IV* – орошение; *V–VII* – компоненты светлых нефте-продуктов; *VIII* – мазут; *IX* – водяной пар

В настоящее время перегонка нефтегазоконденсатного сырья на современных атмосферных установках и на атмосферных секциях комбинированных установок осуществляется различными способами. Основные из них следующие: однократное испарение в одной ректификационной колонне; перегонка с предварительным испарением легких фракций в испарителе (эвапораторе); двукратное испарение в двух последовательно расположенных колоннах. По этим схемам эксплуатируется большое число мощных технологических установок АВТ индивидуальных и комбинированных.

Имеются разновидности в аппаратурном оформлении однотипных установок — разное число тарелок, разные системы орошения, подвода и отвода тепла, неодинаковое число получаемых боковых фракций и т. д.

1) Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме однократной перегонки в одной ректификационной колонне проводится следующим образом (рис. 1.5).

Сырая нефть, нагретая горячими потоками в теплообменнике *2*, направляется в печь *3* и затем – в ректификационную колонну *4*, где происходит однократное ее испарение и разделение на требуемые фракции. В случае обессоленной нефти электродегидраторы в схемах установок отсутствуют.

Схему однократного испарения в одной ректификационной колонне применять нецелесообразно. Она рассчитана на переработку стабилизированных нефтей с содержанием бензиновых фракций до 10% (масс.). Переработка нефтегазоконденсатных смесей, с высоким содержанием растворенного газа и низкокипящих фракций, по этой схеме затруднительна, так как повышается давление на питательном насосе до печи, наблюдается нестабильность температурного режима и давления в основной колонне из-за колебаний состава сырья, невозможность конденсации легких бензиновых фракций, насыщенных газообразными компонентами, при низком давлении в воздушных конденсаторах. Повышение же давления в колонне снижает четкость фракционирования.

2) Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме с предварительным испарением легких фракций в испарителе.

На некоторых нефтеперерабатывающих заводах ранее использовались установки первичной перегонки с предварительным испарением легких фракций в пустотелой колонне предварительного испарения (испарителе, эвапораторе). Перегонка нефтагазоконденсатного сырья по схеме с предварительным испарением показана на рис. 1.6.

Сырье забирается насосом *1* и прокачивается через теплообменник *2* и поступает в испаритель *3*. Испаритель представляет собой пустотелую цилиндрическую колонну, в которой отделяются легкие компоненты. Количество продуктов в паровой фазе зависит от степени предварительного подогрева нефти. С низа испарителя *3* поток полуотбензиненной нефти прокачивается насосом *4* через трубчатую печь *5* и вводится в ректификационную колонну *6*.

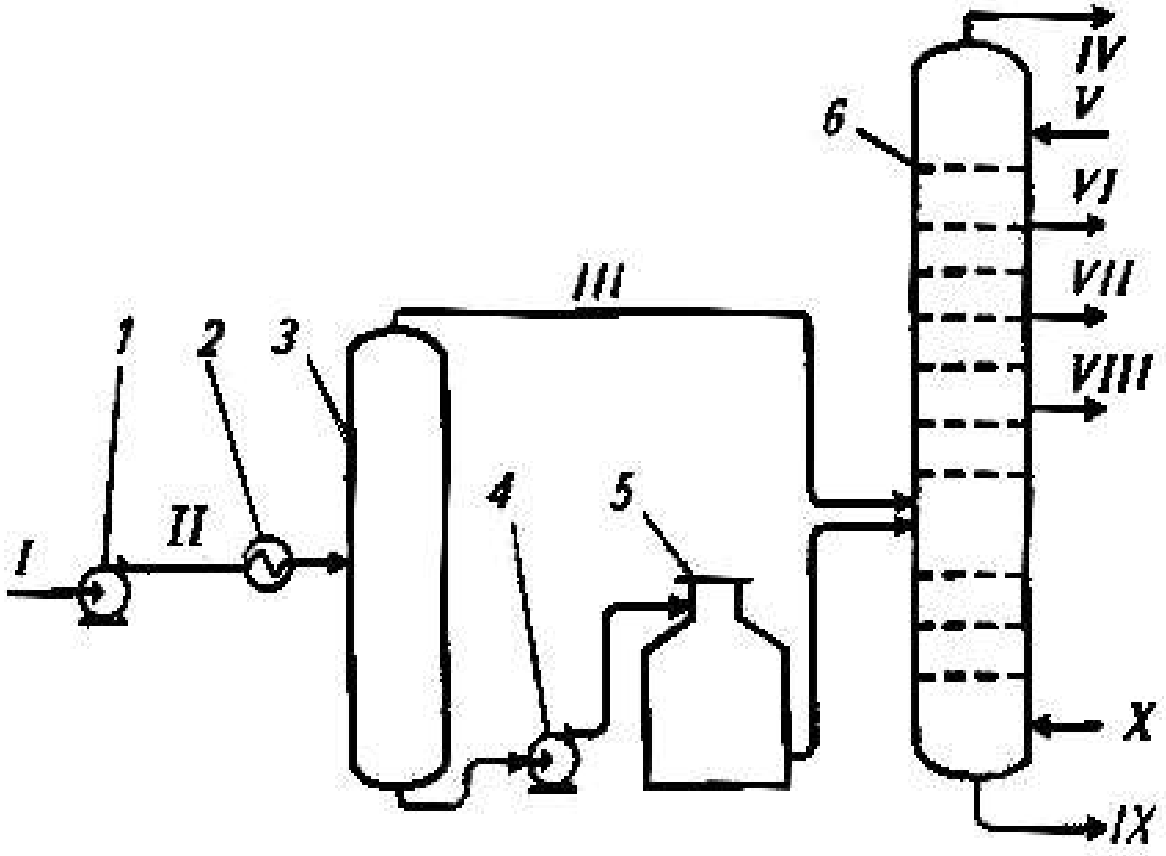

Рис. 1.6. Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме с предварительным испарением легких фракций в испарителе: *1,4* – насосы; *2* – теплообменник сырой нефти; *3* – испаритель (эвапоратор); *5* – печь; *6* – ректификационная колонна; *I* – сырье; *II* – нагретое сырье; *III* – парогазовая смесь; *IV* – смесь водяных и бензиновых паров; *V* – орошение; *VI–VIII* – компоненты светлых нефтепродуктов; *IX* – мазут; *X* – водяной пар

Легкие фракции, отделившиеся в испарителе, также подаются в колонну *6* и вместе с более высококипящими фракциями подвергаются ректификации.

В результате предварительного испарения легких фракций разгружается трубчатая печь и снижается давление в ней. При этом не требуются самостоятельные конденсационные устройства для охлаждения паров, выходящих из первой колонны при двухколонной схеме, отпадает необходимость в сложных дополнительных аппаратах, насосах, снижаются энергетические затраты. Такая схема приемлема лишь для переработки стабильных малосернистых нефтей, не содержащих большого количества растворенных газов – не более 1 – 1,5 % (мас.) на нефть.

В схеме 2 одновременная ректификация в одной колонне легких и тяжелых фракций снижает температуру печи, но при высоком содержании бензиновых фракций и растворенных газов атмосферная колонна чрезмерно перегружается по парам, что заставляет увеличивать ее диаметр. Все коррозионно-активные вещества попадают вместе с парами из испарителя в колонну, т.е. испаритель не защищает атмосферную колонну от коррозии.

3) Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме двукратной перегонки в двух ректификационных колоннах**.**

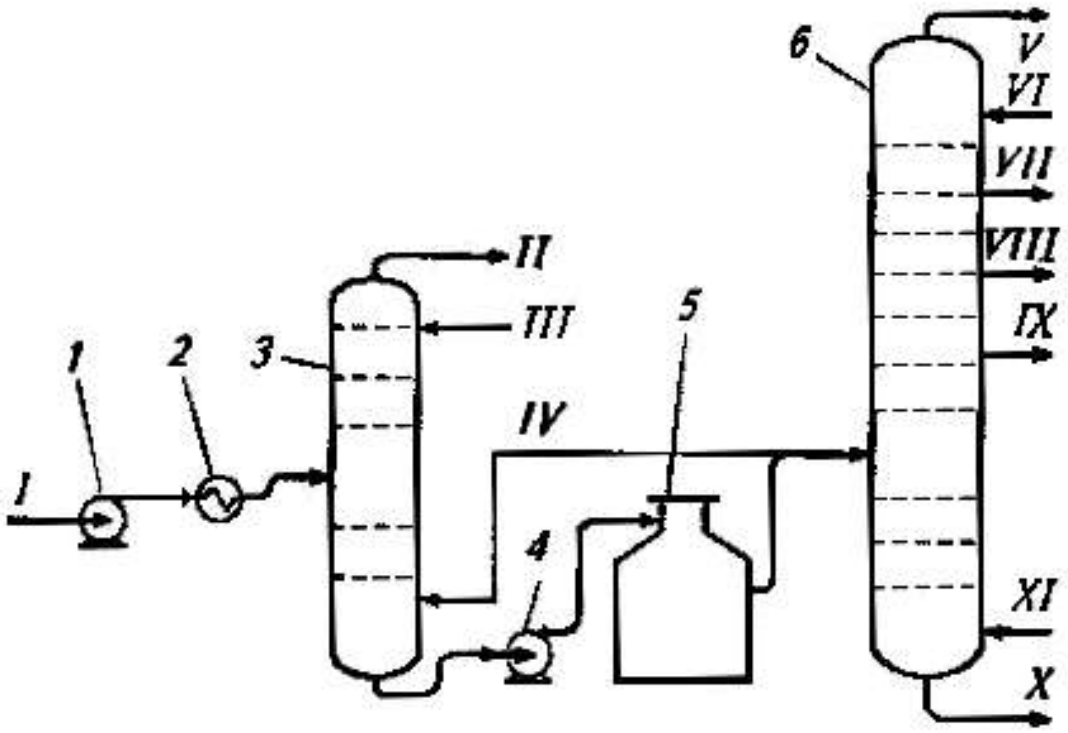

Рис. 1.7. Перегонка нефтегазоконденсатного сырья по схеме двукратной перегонки в двух ректификационных колоннах: *1,4* – сырьевой насос; *2* – теплообменник; *3* – первая ректифика-ционная колонна; *5* – печь; *6* – основная ректи-фикационная колонна; *I* – сырье; *II* – смесь газов и легкого бензина; *III* – острое орошение; *IV* – горячая струя; *V* – парогазовая смесь; *VI* – орошение основной колонны; *VI –IX* – компоненты светлых нефтепродуктов; *X* – мазут; *XI* – водяной пар

При большом содержании в нефти растворенного газа и низкокипящих фракций переработка ее по схеме однократного испарения без предварительного испарения нагретой нефти затруднена, поскольку в питательном насосе и во всех аппаратах, расположенных в схеме до печи, создается повышенное давление. Кроме того, при этом возрастает нагрузка печи и ректификационной колонны. В связи с увеличением масштабов переработки загазованных сернистых нефтей наиболее распространена

перегонка нефти по схеме двукратного испарения – в двух ректификационных колоннах (рис. 1.7).

Сырая нефть забирается насосом *1* и через теплообменник *2* подается в первую ректификационную колонну *3*, где с верха ее отбирается легкая фракция бензина н.к.–85 °С.

Остаток из первой колонны 3 –полуотбензиненная нефть – насосом *4* подается через трубчатую печь *5* в основную ректификационную колонну *6*, в которой отбираются все остальные требуемые фракции — компоненты светлых нефтепродуктов и остаток – мазут. Часть нагретой в печи нефти возвращается в первую колонну (горячая струя). Нагрев горячей струи возможен в отдельной печи. По этой схеме перерабатываются нефти с большим содержанием легкокипящих бензиновых компонентов и газа. При этом газы уходят с верха первой колонны вместе с легкими бензиновыми парами. В результате предварительного выделения из нефти части бензиновых компонентов удается избежать большого давления в змеевике печи. При работе по этой схеме необходимы более высокие температуры нагрева в печи, чем при однократном испарении (с одной колонной), вследствие раздельного испарения легкокипящих и тяжелых фракций. Установки, работающие по схеме двукратного испарения, имеются на многих нефтеперерабатывающих заводах в нашей стране и за рубежом.

Схема 3 – наиболее распространенная в практике. Она относительно гибка и работоспособна при значительном изменении содержания бензиновых фракций и растворенных газов. Коррозионно-агрессивные вещества удаляются через верх первой колонны, таким образом, основная колонна защищена от коррозии. Благодаря предварительному удалению бензиновых фракций в змеевиках печи и теплообменниках не создается высокого давления, что позволяет устанавливать более дешевое оборудование без усиления его прочности. Но при работе по этой схеме следует нагревать нефть в печи до более высокой температуры, чем при

однократном испарении, вследствие раздельного испарения легких и тяжелых фракций. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой.

Первичной перегонкой на основе ректификации получают углеводородные фракции, которые служат основой товарных топлив широкого ассортимента качества и сферой применения [5,12,18,31]. При этом в качестве отпаривающего агента используется водяной пар. Он вводится в ректификационную и стриппинг-колонны в виде острого пара [32]. В зависимости от технологического режима, ориентировки производства на те или иные топливные фракции, их фракционного состава, а также других параметров процесса и сырья суммарный расход водяного пара, используемого в качестве отпаривающего агента, составляет 2,0–6,5 % от количества сырья, поступающего в ректификационную колонну. Например, схема комбинированной установки ЭЛОУ–АТ предусматривает подачу водяного пара в кубы атмосферной и отпарных колонн. Водяной пар проходит через ректификационную колонну и конденсируется вместе с головным продуктом. Водный конденсат, загрязненный нефтепродуктами и дурнопахнущими соединениями серы, сливают в канализацию и направляют на очистку, как и другие сточные воды [32,33].

Для сокращения водяного пара, подаваемого в ректификационные колонны в качестве отпаривающего агента, авторами работы [33] предложен ввод водного конденсата, получаемого при конденсации головных продуктов ректификационных колонн. При этом отпаривающим агентом является водяной пар, который вводится в ректификационную колонну в виде конденсата водяного пара.

Авторами [34] предложено устройство для разделения углеводородных смесей, сущность которого заключается во вводе тепла в колонну нагретым сырьем путем провода его через змеевик, находящийся в объеме среднего продукта.

Использование водяного пара в качестве отпаривающего и эжектирующего агента обусловливает его контакт с нефтяными продуктами и способствует его загрязнению, как нефтяными фракциями, так и сернистыми, азотистыми и другими примесями. После конденсации образуется вода – технологический конденсат, который следует очищать от примесей.

Для уменьшения энергетических потерь ряд исследователей (А.К.Мановян, Т.И.Багиров, А.А.Кондратьев и др.) предлагают решения по совершенствованию схемы перегонки нефти [18].

В частности, одним из путей снижения расхода водяного пара в низ ректификационной колонны и уменьшения водяного (технологического) конденсата (на примере установки ЭЛОУ-АВТ–6) может быть следующее решение. Флегма выводится с нижних тарелок концентрационной секции атмосферной колонны, нагревается в печи и вместо «горячей струи» подается в низ отбензиниваюшей колонны. В этом случае в отгонной секции увеличивается паровое число (так как дистиллятная фракция при 350–370 °С будет в большей части находиться в парообразном состоянии), что положительно скажется на фракционирующей способности при меньшем количестве циркулирующего продукта. Подаваемая в отгонную секцию фракция уйдет с низа вместе с отбензиненной нефтью и нагреется в атмосферной печи до 350–370 °С. В этом случае дистиллятная фракция является испаряющим агентом и увеличивает долю отгона на входе в атмосферную колонну, что положительно отразится на фракционирующей способности колонны, в связи с чем потребуется меньше пара.

В силу того, что ликвидируется «горячая струя», исключается циркуляция тяжелых фракций нефти при нагреве их до высоких температур в узле отбензинивания. Это благоприятно повлияет на качество выделенных фракций. При этом необходимо также заменить водяной пар, используемый в

качестве отпаривающего агента в атмосферной части фракционирования нефти, на нефтяные испаряющие фракции.

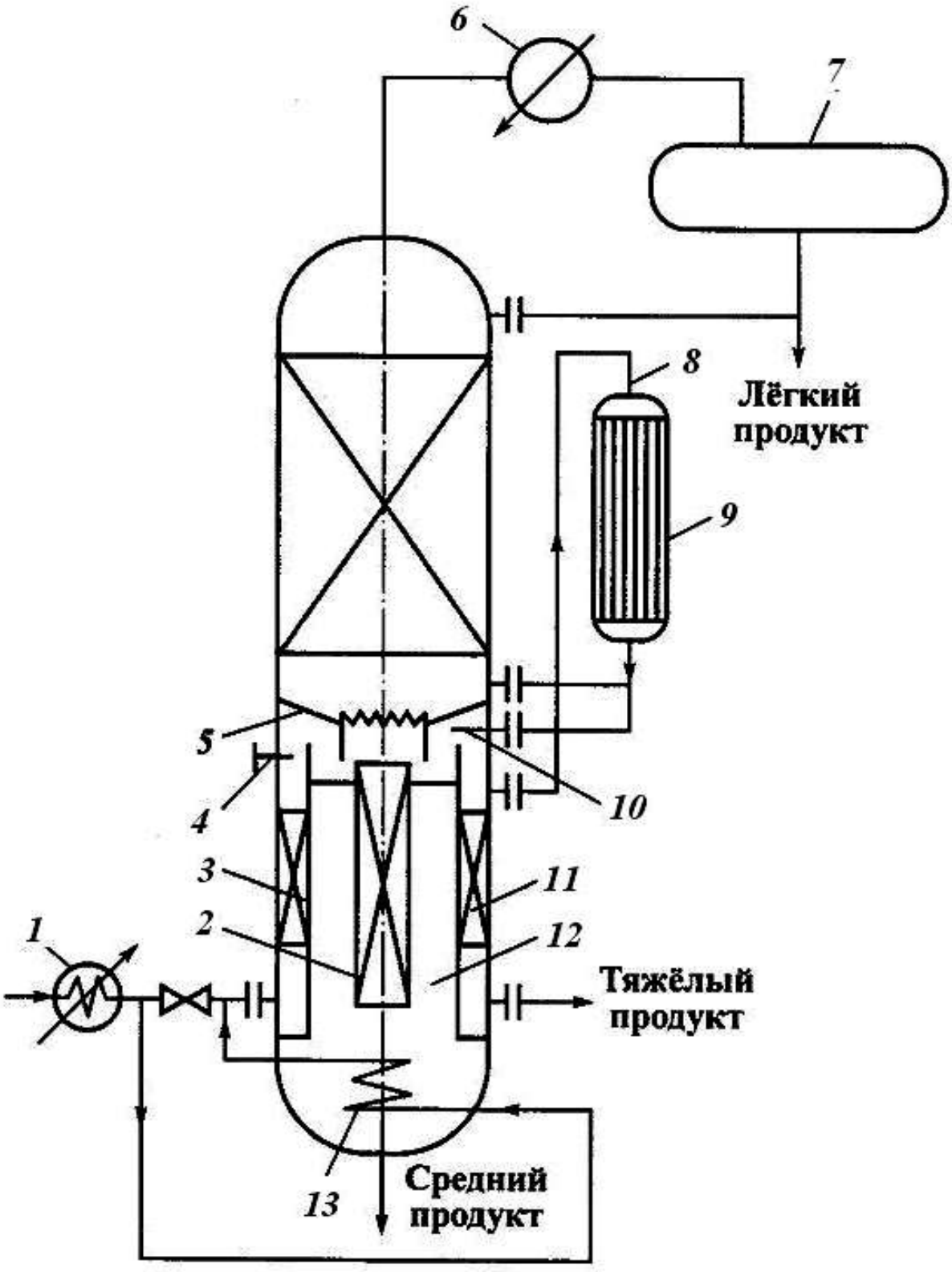

Рис. 1.8. Устройство для разделения углеводородных смесей: *1* –

подогреватель сырья; *2* – верхняя колонна; *3* – обечайка; *4, 10* – штуцера внешнего и внутреннего орошения; 5 – перегородка; *6*– конденсатор; *7*– флегмовая ёмкость; *8* – линия парового потока; *9* – теплообменник; *11* – нижняя колонна; *12* – зазор; *13* – испаритель;

Для сокращения водяного пара, подаваемого в кубовые части основной и отпарных ректификационных колонн, авторами работы предложена конструкция устройства для разделения углеводородных смесей (рис. 1.8). Оно работает следующим образом. Сырьевой поток через подогреватель *1* и испаритель *13* в паровом состоянии подают в нижнюю часть нижней колонны *11*. За счёт ректификации в нижней колонне *11* выделяют тяжёлый продукт и отводят его с низа колонны.

Паровой поток из нижней колонны *11* по линии *8* с теплообменником *9*, в котором происходит его охлаждение, подают в среднюю часть верхней колонны *2*. В верхней ректификационной колонне *2* происходит отделение лёгкой фракции, часть которой после прохождения конденсатора *6* и флегмовой ёмкости *7* отбирают как лёгкий продукт, а другую часть возвращают в верхнюю колонну в качестве орошения.

Средняя фракция стекает в нижнюю часть верхней колонны *2*, имеющую меньший диаметр и расположенную с зазором *12* в обечайке *3*, установленной в нижней колонне *11*. Орошение производят через штуцера *4*, *10* внешнего и внутреннего орошения, соответственно, которые соединены по жидкости с гидрозатвором, разделяющим верхнюю и нижнюю колонны. За счет ректификации в нижней части верхней колонны, осуществляемой с помощью тепла от испарителя, получаемого от перегретого сырья, происходит отделение легкого продукта. Выделенную таким образом среднюю фракцию отводят с низа верхней колонны.

1.4. Расчет и методы интенсификации основных параметров ректификации нефтегазоконденсатных сырья

Технологическими расчетами определяют основные параметры процесса ректификации: давление, температуру, жидкостные и паровые нагрузки, число тарелок в колонне и др. Эти данные служат исходным материалом для гидравлических расчетов, обусловливающих выбор размеров основных рабочих сечений колонны и тарелок. Правильно организованный гидравлический режим работы колонны обеспечивает получение заданной производительности и эффективности аппарата.

Диаметр тарельчатых колонн с переливными устройствами определяется паровой и жидкостной нагрузками и допустимой скоростью движения паров в колонне. Линейную скорость паров в колонне определяют по уравнению

$$w = 0{,}847 \cdot 10^{-4} \cdot C\sqrt{(\rho_{ж} - \rho_{п})/\rho_{п}}\,, \qquad (1.27)$$

а массовую скорость – по уравнению

$$G = 0{,}305 \cdot C\sqrt{\rho_{п} \cdot (\rho_{ж} - \rho_{п})}, \qquad (1.28)$$

где G – массовая скорость паров в свободном сечении колонны, кг/(м^2·ч); $\rho_п$, $\rho_{ж}$ – плотность пара и жидкости, кг/м^3; C – коэффициент, зависящий от конструкции тарелки, расстояния между тарелками и поверхностного натяжения жидкости σ. Коэффициент C определяют по графику приведенному в справочных материалах, при $\sigma < 20 \cdot 10^{-3}$ Н/м и вводят поправку по следующему уравнению:

$$C = C_{20}\sqrt[4]{\sigma/20 \cdot 10^{-3}}\,. \qquad (1.29)$$

Коэффициент C_{20} определяют по графику из справочных материалов.

Расстояние между тарелками обычно принимают от 0,2 до 0,8 м. Диаметр колонны в метрах можно найти по уравнению

$$D_k = 2\sqrt{\frac{G_п}{C\sqrt{\rho_{п} \cdot (\rho_{ж} - \rho_{п})}}}\,, \qquad (1.30)$$

где $G_п$ – паровая нагрузка, кг/ч.

Полученный по приведенным уравнениям диаметр колонны округляют до ближайшего стандартного и затем проверяют его приемлемость после расчета переливных устройств.

Эффективность, т. е. отношение числа теоретических тарелок к числу действительных тарелок в колонне, зависит от большого числа переменных, включая нагрузки тарелки по пару и жидкости, организацию движения потоков пара и жидкости на тарелке, конструкцию тарелки и т. д. В общем случае эффективность тарелки определяют экспериментально. Для расчета эффективности тарелок, работающих в оптимальном режиме при разделении углеводородных смесей, могут быть использованы следующие уравнения:

$$\eta = 0{,}492 \cdot \left(\mu_{ж} \cdot \alpha\right)^{-0{,}245}, \qquad (1.31)$$

где $\mu_{ж}$ – вязкость жидкого сырья при условиях ввода питания, мПа·с; α – относительная летучесть ключевых компонентов сырья. Аналогичное уравнение получено с учетом состава питания $x_{i,\,F}$

$$\eta = 0{,}17 - 0{,}616 \cdot \lg \sum_{(i)} x_{i,F} \cdot \mu_{i,F}, \qquad (1.32)$$

где $x_{i,F}$ – мольная доля i-го компонента в сырье; $\mu_{i,F}$ – его вязкость, мПа·с.

Для колпачковых тарелок уравнение имеет вид

$$\eta = 0{,}541\left(\mu_{ж} \cdot \alpha\right)^{-0{,}246} \cdot \left(L/G\right)^{0{,}295} \cdot 10^{-0{,}06+0{,}30h}, \qquad (1.33)$$

где h – средняя глубина погружения прорези в слой жидкости, м.

Фактическое число тарелок $N_{\text{ф}}$ можно определить аналитическим расчетом, либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки η:

$$N_{\text{ф}} = N_{\text{ф}}/\eta\,. \qquad (1.34)$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне $\eta_{\text{т}}$ изменяется в пределах 0,3–0,9.

На показатели интенсивности и четкости погоноразделения ректификационной колонны, кроме ее разделительной способности, в

значительной степени влияют физические свойства, компонентный состав, число и характер распределения компонентов перегоняемого сырья

При ректификации нефтегазоконденсатных смесей происходит интенсивное парообразование НКК из смеси. Эти пары являются насыщенными. Они находятся в равновесии с жидкостью. Чем выше температура, тем выше давление, при котором находится данная равновесная система. Для насыщенных паров существует однозначная зависимость между давлением паров и температурой $P = f$ (T). Общий вид такой зависимости приведен в [5, 14, 18-20].

Давление насыщенных паров определяют по табличным данным или эмпирическим уравнениям. Уравнение Антуана

$$\lg P = \left(A - B\right)/\left(C + t\right), \qquad (1.35)$$

где P – давление насыщенных паров; A, B, C – константы, зависящие от свойств вещества; t – температура. Константы A, B и C определяют экспериментально.

Интенсификация массообменна при ректификации углеводородных смесей базируется на исследовании ускорения составляющих элементов-показателей процесса. Эти составляющие могут быть как массообменными, так

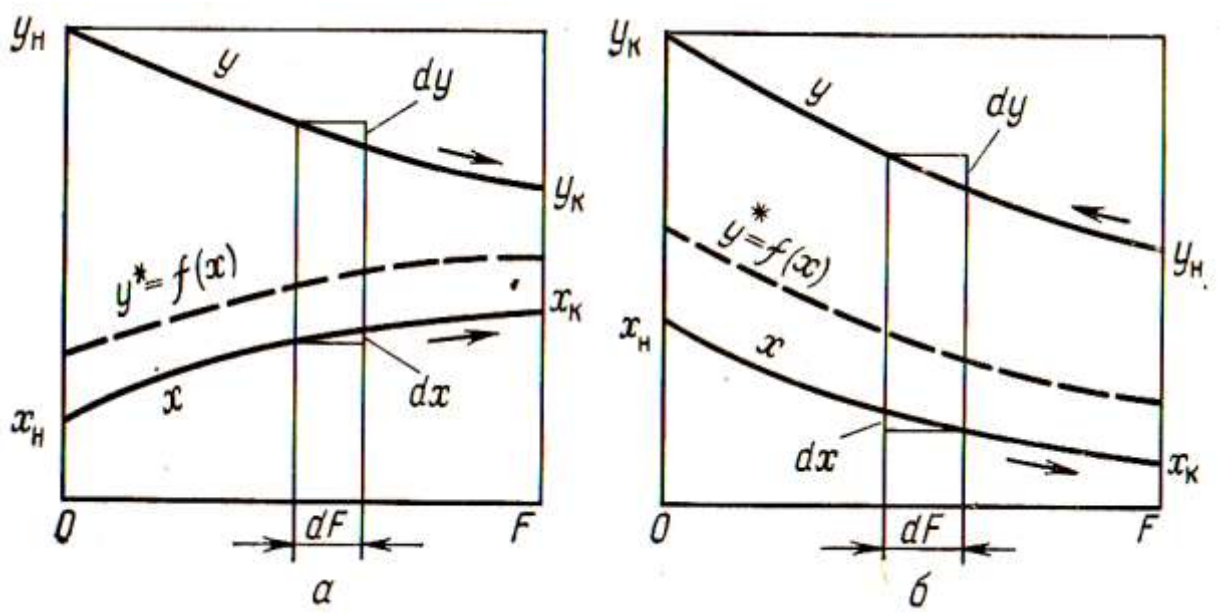

Рис. 1.9. Изменение концентраций вдоль поверхности контакта фаз: *а* – прямоток; *б* – противоток

и гидродинамическими показателями процесса. Одним из этих показателей является движущая сила процесса.

Вдоль поверхности контакта фаз движущая сила обычно изменяется, поэтому при расчетах массообменных процессов необходимо пользоваться средним значением движущей силы. На рис. 1.9 дана схема, показывающая изменение концентраций и движущей силы вдоль поверхности контакта фаз.

В том случае, когда равновесная и рабочая линии являются прямыми, среднюю движущую силу процесса массопереноса определяют как среднелогарифмическую

$$\Delta_{\text{ср}} = \left(\Delta_н - \Delta_к\right)/\ln\left(\Delta_н/\Delta_к\right). \qquad (1.36)$$

где $\Delta_н$ и $\Delta_к$ – движущие силы в начале и конце процесса.

Массообменный аппарат с противоточным взаимодействием двух фаз G (паровой) и L (жидкой) (рис. 1.10) с концентрациями целевого компонента в них соответственно y и x. Материальный баланс по данному компоненту для всего аппарата составляется в виде:

$$Gy_н + Lx_н = Gy_к + Lx_к \qquad (1.37)$$

или количество переданной массы M можно выразить следующим образом:

$$M = G \cdot (y_н - y_к) = L \cdot (x_к - x_н). \quad (1.38)$$

Отсюда соотношение между потоками обеих фаз равно:

$$l = L/G = (y_н - y_к)/(x_к - x_н). \quad (1.39)$$

Для определения составов внутренних потоков в произвольном сечении аппарата *1–1* можно записать уравнение материального баланса для части аппарата, расположенной ниже этого сечения (исчерпывающей)

$$Gy + Lx_к = Gy_н + Lx. \quad (1.40)$$

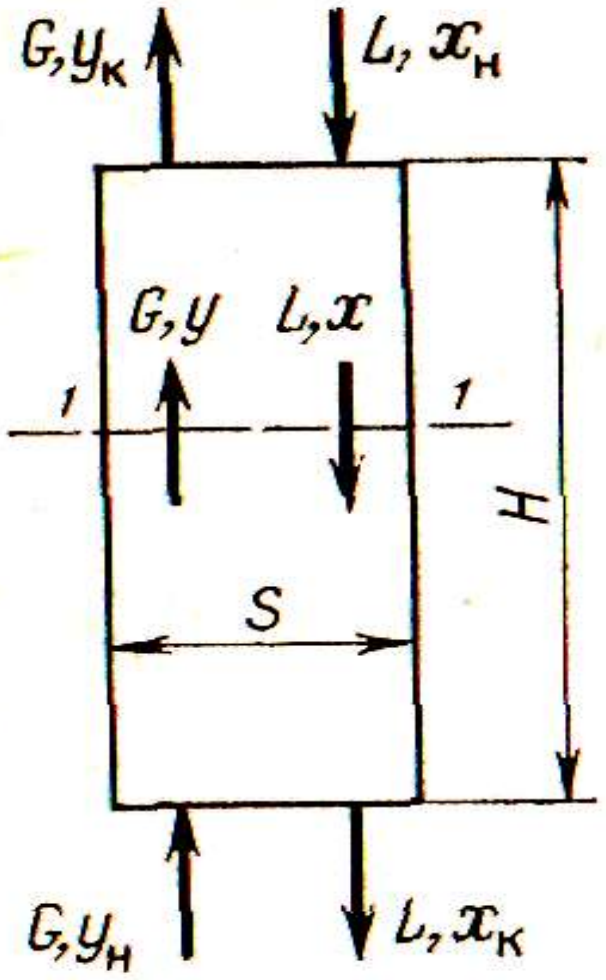

Рис. 1.10. Схема потоков в противоточном массообменном аппарате.

Записав это уравнение в несколько ином виде

$$y = Lx/G + (y_н - (L/G) \cdot x_к) = lx + (y_н - lx_х) \quad (1.41)$$

получим так называемое уравнение рабочей линии, которое дает зависимость между неравновесными (рабочими) составами фаз в произвольном сечении аппарата. Уравнение рабочей линии позволяет проследить за изменением концентраций компонента по высоте аппарата. При $l = L/G$ = const уравнение рабочей линии в координатах x–y будет прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным l (рис. 1.11).

При ректификации, когда основная масса диффундирующего компонента переходит из жидкой *L* фазы паровой *G*, рабочая линия располагается на диаграмме *x–y* ниже равновесной кривой.

Скорость переноса массы *dM* в ректификационной колонне, имеющей поверхность контакта фаз (*dF*), можно выразить через коэффициент массопередачи *k* и движущую силу Δy: $dM = k \cdot \Delta y \cdot dF$.

Из вышеприведенных уравнений видно, что интенсификации массообменного процесса при ректификации можно добиться увеличением движущей силы (разности концентраций в начале и конце процесса), и поверхности контакта фаз.

При массообмене с обеих сторон поверхности контакта фаз образуются неподвижные или ламинарнодвижущиеся пленки, в которых перенос вещества осуществляется только молекулярной диффузией. Эти пленки отделяют поверхность контакта фаз от ядра потока, в котором концентрация практически постоянна; все изменения концентрации вещества происходят в пленке [4]. В пограничном слое толщиной $\delta_Г$ происходит резкое, близкое к линейному, изменение концентраций. Поскольку в этой области потока скорость процесса определяется молекулярной диффузией, роль конвективной диффузии мала. Это объясняется тем, что на границе раздела фаз усиливается тормозящее действие сил трения между фазами и сил поверхностного натяжения на границе жидкой

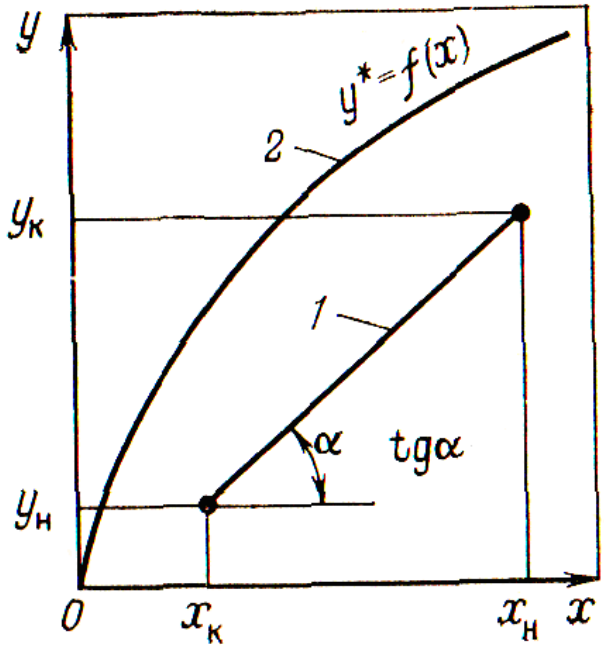

Рис. 1.11. Рабочая и равновесная линии на диаграмме *x–y:* *1* – рабочая линия; *2* – линия равновесия.

фазы [3,12]. Образование гидродинамического пограничного слоя вблизи поверхности раздела фаз ведет к возникновению в нем диффузионной пограничной пленки толщиной δ, обычно гораздо меньшей толщиной, чем $\delta_Г$. В ядре потока массоперенос осуществляется, в основном, турбулентными пульсациями, поэтому концентрация распределяемого вещества в ядре потока практически постоянна.

Существует зависимость коэффициента массоотдачи β от толщины пограничной пленки (δ):

$$\beta = D/\delta\,, \tag{1.42}$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии распределяемого вещества. Из этого уравнения следует, что величина коэффициента массоотдачи обратно пропорциональна толщине пограничной пленки.

Очевидно, в пограничном слое между контактирующими фазами сосредоточено основное сопротивление процессу переноса диффундирующей массы. Одним из путей интенсификации массообменного процесса является уменьшение пограничного слоя – пленки.

Молекулярная диффузия распределяемого компонента описывается первым законом Фика, который для всей поверхности F имеет вид

$$M = -D \cdot F \cdot \tau \cdot \partial c/\partial n\,. \tag{1.43}$$

Интегрированием уравнения (1.50), с учетом пленочной модели, можно получить выражение

$$M = \left(D/\delta\right) \cdot F\left(c - c_{гр}\right), \tag{1.44}$$

где c и $c_{гр}$ – концентрация, соответственно в ядре фазы и на границе раздела фаз. Уменьшение толщины пограничной пленки является одним из путей интенсификации массообменного процесса. Создание турбулентного движения фаз, особенно у межфазной пленки, и физико-химические свойства фаз, участвующие в массообмене, влияют на скорость этого процесса.

Установлено, что на разделительную способность ректификационных колонн значительное влияние оказывают число контактных ступеней (теоретических тарелок) и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т.д.), иметь достаточное число теоретических тарелок и соответствующие флегмовое и паровое числа.

При расчетах массообменных аппаратов также определяется число теоретических тарелок, которые обеспечивает получение равновесных потоков жидкой и паровой фаз, покидающих контактную зону.

Реальные контактные устройства обычно отличаются по своему разделительному действию от теоретической тарелки, поэтому действительное число тарелок N_T определяют, используя КПД контактной ступени η_T

$$N_Д = N_T / \eta_T \ . \qquad (1.45)$$

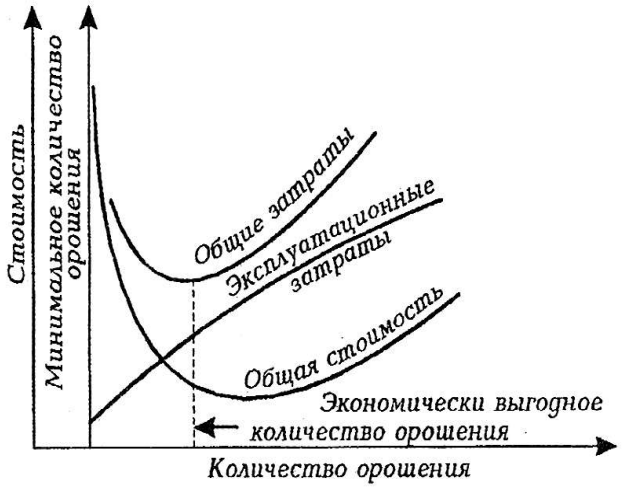

Рис. 1.12. Изменение затрат в зависимости от количества орошения в ректификационной колонне

Анализ зависимости числа теоретических тарелок и флегмового числа показывает закономерность, обусловливающую граничные пределы нормального функционирования ректификационных колонн: заданная четкость разделения смесей может быть достигнута лишь при одновременном выполнении ограничений по флегмовому числу и числу теоретических тарелок:

$$R_{мин}<R<\infty,\ \ \infty>N^{T}>N^{T}_{мин}, \qquad (1.46)$$

где $R_{мин}$ и $N^{T}_{мин}$ - минимальные значения соответственно флегмового числа и числа теоретических тарелок.

Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, затем расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта эксплуатации колонн установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию (рис. 1.12), не намного превышает минимально необходимое $R_{мин}$

$$R_{опт}= \gamma \cdot R_{мин}\,, \qquad (1.47)$$

где γ – коэффициент избытка флегмы (в пределах 1,0–1,3).

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ

2.1. Диффузия компонентов нефтегазоконденсатного сырья в газах и в жидкости при ректификации

Изучение механизма процесса перегонки дает возможность понимать суть, представлять элементарные процессы, происходящие в жидкой и паровой фазах, а также пограничной зоне их раздела и этим самым совершенствовать и интенсифицировать его.

Механизм переноса массы при ректификации многокомпонентных смесей является сложным и трудноописуемым явлением. Перенос массы между жидкой и паровой фаз осуществляется молекулярной и конвективной диффузией. Молекулярная диффузия происходит путем перемещения

молекул относительно неподвижного слоя или в слое движущимся ламинарно в направлении, перпендикулярном движению потока. При конвективной диффузии происходит перемешивание макроскопических объемов вследствие конвективных токов, которые обусловливаются чаще всего турбулентными пульсациями в потоке.

Диффузионный перенос легколетучего компонента смеси из жидкой фазы в газовую происходит через поверхность раздела, которая образуется на месте соприкосновения обеих фаз. Литературные материалы показывают, что по ту и другую стороны поверхности раздела образуются тонкие пограничные диффузионные слои, в которых наблюдаются резкое изменение концентрации [4,8,85,99]. Движение жидкости внутри пограничного слоя носит ламинарный характер, причем скорость движения возрастает линейно с увеличением расстояния от поверхности раздела в массе газа или жидкости носит турбулентный характер. Здесь преобладает конвективная диффузия. Таким образом, в разных зонах той или другой фазы действуют различные механизмы переноса в зависимости от гидродинамических условий.

Перенос вещества внутри фазы в основном происходит путем конвекции и молекулярной диффузии одновременно. При ректификации посредством только одной молекулярной диффузии компонент перемещается только в пограничных зонах, где преобладает ламинарный режим течения пограничных слоев фаз. В других зонах преобладает конвективный перенос диффундирующего компонента, осуществляемый под действием турбулентных пульсаций.

Методика экспериментального определения коэффициентов диффузии относительно сложна. При расчетах процессов массопередачи рекомендуется использование имеющихся экспериментальных данных, а при их отсутствии коэффициенты диффузии определяют расчетным путем.

Значения коэффициента диффузии D_n [м^2/с] диффундирующего газообразного компонента A углеводородной смеси в отпаривающий агент B рекомендуется рассчитывать по следующей формуле [3,6,7,9,31,84]

$$D_n = \left[\left(0{,}0043 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2}\right) \Big/ P\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2\right] \cdot \left[\left(1/M_A\right) + \left(1/M_B\right)\right]^{1/2}, \qquad (2.1)$$

где T – абсолютная температура, К; P давление (абсолютное), кгс/см^2;

V_A и V_B – молярные объемы взаимодействующих веществ, см^3/моль;

M_A и M_B – молярные массы, кг/кмоль.

При использовании вместо водяного пара углеводородного отпаривающего агента соответственно меняются условия процесса диффузии распределяемого компонента. Для исследования коэффициента диффузии определенного распределяемого компонента разделяемой смеси в углеводородный отпаривающий агент нами проведены расчеты данного коэффициента при использовании различных углеводородов в качестве отпаривающего агента.

В качестве распределяемого компонента выбраны углеводороды гексан, с физико-химическими свойствами: молярная масса M_A=86 кг/кмоль, молярный объем V_A=140,6 см^3/моль, кинематическая вязкость ν=1,24·10^{-6} м^2/с; и октан – молярная масса M_A=114 кг/кмоль, молярный объем V_A=185 см^3/моль, кинематическая вязкость ν=0,85·10^{-6} м^2/с.

Коэффициенты диффузии распределяемых компонентов рассчитывались в процессе ректификации при температуре T=473 К.

Таблица 2.1

Коэффициент диффузии гексана в водяной пар и в углеводороды

Паровая фаза	M_B, кг/кмоль	V_B, см^3/моль	$D_n \cdot 10^6$, м^2/с
Водяной пар	18	18,9	18,54
Этан	30	51,8	11,77
Пропан	44	74	9,28
Бутан	58	96,2	7,85

Пентан	72	118,4	6,91
Гептан	100	162,8	5,72

Таблица 2.2

Коэффициент диффузии октана в водяной пар и в углеводороды

Паровая фаза	M_B, кг/кмоль	V_B, см^3/моль	$D_n \cdot 10^6$, м^2/с
Водяной пар	18	18,9	16,05
Этан	30	51,8	10,22
Пропан	44	74	8,01
Бутан	58	96,2	6,75
Пентан	72	118,4	5,91
Гексан	86	140,6	5,32
Гептан	100	162,8	4,86

В качестве отпаривающих агентов использованы водяной пар, этан, пропан и так далее ряд алканов до C_7 атомов углерода. Результаты определения коэффициента диффузии гексана и октана в водяной пар и углеводороды приведены в табл. 2.1 и 2.2.

Обобщение результатов расчета приведенных в табл. 2.1. и 2.2 показывают увеличение коэффициента диффузии гексана и октана в углеводородах в среднем от $5{,}29 \cdot 10^{-6}$ до $11 \cdot 10^{-6}$, м^2/с (при уменьшении числа атомов углерода от C_7 до C_2).

При расчете коэффициента диффузии распределяемого вещества в жидкости использовано следующее выражение [9, 85]:

$$D_{ж} = 7{,}4 \cdot 10^{-12} \cdot \left[\left((\beta M_B)^{1/2} T\right) / \mu V_A^{0,6}\right], \qquad (2.2)$$

где μ – вязкость жидкости, в которой происходит диффузия, мПа·с; β – параметр, учитывающий ассоциацию молекул растворителя; M_B – молярная

масса растворителя, кг/кмоль; T – абсолютная температура, К; V_A – молярный объем диффундирующего вещества, см^3/моль.

Результаты определения коэффициентов диффузии гексана и октана в углеводородные жидкие среды приведены в табл. 2.3 и табл. 2.4.

Таблица 2.3

Коэффициент диффузии гексана в углеводородные жидкие фазы

Жидкая фаза	V_B, см^3/моль	M_B, кг/кмоль	$D_{ж}\cdot10^9$, м^2/с
Нонан	207,2	128	14,34
Декан	229,4	142	14,11
Ундекан	251,6	156	13,88
Додекан	273,8	170	13,64
Тридекан	296	184	13,41
Тетрадекан	318,2	198	13,19
Пентадекан	340,4	212	12,97

Таблица 2.4

Коэффициент диффузии октана в углеводородные жидкие фазы

Жидкая фаза	V_B, см^3/моль	M_B, кг/кмоль	$D_{ж}\cdot10^9$, м^2/с
Нонан	207,2	128	12,16
Декан	229,4	142	11,97
Ундекан	251,6	156	11,77
Додекан	273,8	170	11,57
Тридекан	296	184	11,38
Тетрадекан	318,2	198	11,19
Пентадекан	340,4	212	11,00

Результатов расчета приведенных в табл. 2.3. и 2.4 показывают увеличение коэффициента диффузии гексана и октана в жидких углеводородах в среднем от $12 \cdot 10^{-9}$ до $13{,}25 \cdot 10^{-9}$, $м^2/с$ (при уменьшении числа атомов углерода от C_{15} до C_9).

Значения коэффициентов диффузии гексана и октана в углеводородные отпаривающие агенты и углеводородные жидкие фазы, приведенные в табл. 2.1-2.4, будут использованы при расчете массообменных показателей ректификации нефтегазоконденсатного сырья с применением углеводородного отпаривающего агента.

2.2. Массоотдача в процессе ректификации с использованием углеводородных отпаривающих агентов

Значение коэффициента массоотдачи распределяемого компонента в фазах зависит от физико-химических характеристик фазы и самого компонента. Определение массообменных коэффициентов экспериментальным путем очень сложно. Расчет массоотдачи основывается на расчетах критериальных уравнений, описывающих параметры процесса, а также уравнений по определению коэффициента диффузии. Дифференциальные уравнения молекулярной и конвективной диффузии не решаются аналитически в общем виде. Но они используются для получения безразмерных критериев подобия, применение которых при обработке экспериментальных данных по массообмену позволяет получать достаточно простые расчетные уравнения. Поэтому для расчета таких показателей пользуются критериальными уравнениями. В данном случае критериальная зависимость массообмена имеет следующий вид:

$$Nu' = f\left(\mathrm{Re}, Ga, \mathrm{Pr}'\right), \qquad (2.13)$$

где составляющие этого уравнения являются критерием установившихся процессов массоотдачи: $Ga = g\, h_{cm}^3 / \nu^2$ – критерий Галилея для газовой фазы; g– ускорение свободного падения, м/с^2; h_{cm} – высота слоя светлой жидкости на тарелке ректификационной колонны; м; ν – кинематическая вязкость газа, м^2/с; $\mathrm{Pr}' = \nu / D$ – диффузионный критерий Прандтля; $\mathrm{Re} = (w \cdot h_{cm}) / \nu$ – критерий Рейнольдса; w – скорость газа в свободном сечении колонны, м/с.

Критерии подобия могут быть получены, например, при приведении дифференциального уравнения к безразмерному виду.

При ректификации нефтегазоконденсатных смесей, как и при других массообменных процессах, происходит перенос распределяемой массы из ядра потока к границе раздела фаз. Количество распределяемой массы описывается законами Фика и конвективной диффузии. Сравнение уравнений этих законов $D(dc/dn)dF = \beta \cdot \Delta c \cdot dF$ служит основой вывода уравнения диффузионного критерия Нуссельта

$$Nu_{Д} = (\beta \cdot l) / D, \qquad (2.4)$$

где l – характерный линейный размер.

В выражении критерия Нуссельта содержится искомая величина – коэффициент массоотдачи β.

В основном перегонка нефтегазоконденсатных смесей проводится в тарельчатых ректификационных колоннах. Для определения диффузионного критерия Нуссельта для тарельчатых колонн рекомендовано следующее уравнение [3,4,6,9]:

$$Nu_{д} = 0{,}69 \cdot \mathrm{Pr}'^{0{,}5} \cdot \mathrm{Re}^{0{,}72} \cdot Ga^{0{,}24}. \qquad (2.5)$$

Из уравнения (2.5) определения диффузионного критерия Нуссельта выводится уравнение расчета коэффициента массоотдачи β:

$$\beta = \left(Nu_{Д} \cdot D\right)/l \,. \qquad (2.6)$$

Применение вместо водяного пара углеводородного отпаривающего агента меняет параметры процесса диффузии распределяемого компонента и значения, характеризующих критерий. Для исследования коэффициента масоотдачи при диффузии распределяемых компонентов перегоняемой смеси – гексана и октана в углеводородный отпаривающий агент нами проведены расчеты данного показателя. При этом в качестве отпаривающих агентов были использованы пары различных углеводородов.

Проведены расчеты по определению коэффициента массоотдачи между жидкостью и отпаривающим агентом при ректификации нефтегазоконденсатных смесей. Физико-химическими свойствами распределяемых компонентов при расчете коэффициента массоотдачи в паровой фазе для гексана и октана приведены в главе 2.1.

Рассчитывался коэффициент массоотдачи при температуре системы 473 К, скорости отпаривающего агента в свободном сечении аппарата w=0,6 м/с, высоте слоя светлой жидкости над тарелкой l=0,05 м. В качестве отпаривающих агентов использованы водяной пар и парафиновый ряд атомами углерода C_2–C_7 в молекуле углеводорода.

Результаты расчета коэффициента массоотдачи в паровой фазе приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Значения коэффициента массоотдачи при диффузии углеводородов в процессе перегонки с использованием углеводородных отпаривающих агентов

Состав паровой фазы (отпаривающий агент)	$\nu \cdot 10^6$, м^2/с	V_B, см^3/моль	M_B, кг/кмоль	$\beta_y \cdot 10^{-3}$, м/ч
Распределяемый компонент – гексан				
Водяной пар	12,61	18,9	18	5,7

Этан	2,39	51,8	30	14,5
Пропан	2,01	74	44	14,6
Бутан	1,73	96,2	58	15,0
Пентан	1,49	118,4	72	15,5
Гептан	1,00	162,8	100	18,7
Распределяемый компонент – октан				
Водяной пар	12,61	18,9	18	5,32
Этан	2,39	51,8	30	13,5
Пропан	2,01	74	44	13,6
Бутан	1,73	96,2	58	13,9
Пентан	1,49	118,4	72	14,4
Гексан	1,24	140,6	86	15,5
Гептан	1,00	162,8	100	17,2

Приведенные в табл. 2.5 результаты показывают, что при распределении компонента смеси – гексана, значение коэффициента массоотдачи [м/ч] водяного пара составляет $5{,}7 \cdot 10^3$, в углеводородных отпаривающих агентах $14{,}5 \cdot 10^3 \div 18{,}7 \cdot 10^3$ (с учетом углеродного состава C_2–C_7 и в дальнейших значениях этой таблицы), а при распределении октана водяной пар имеет значение этого параметра $5{,}32 \cdot 10^3$, углеводородные отпаривающие агенты имеют значения этого параметра $13{,}5 \cdot 10^3 \div 17{,}2 \cdot 10^3$.

Одним из эффективных методов интенсификации процесса ректификации является метод сухой перегонки, основанный на исключение водяного пара, применяемого в качестве отпаривающего агента [18,19,32]. В свою очередь, применение углеводородных паров в качестве отпаривающего агента вместо водяного пара проявляется как перспективный метод среди ряда других. Глубокое изучение и расчеты этого процесса способствуют ускорению применения данного технологического новшества в производстве.

Исходя из этого, нами проведены расчеты параметров процесса ректификации нефтегазоконденсатных смесей с применением различных отпаривающих агентов. В качестве альтернативных отпаривающих агентов водяному пару (ВП) служили пары углеводородов: пары из газофракционирующей установки (ГФУ) и пары легкой нафт (ЛН). В качестве распределяемых веществ были выбраны фракции (пределы кипений фр.1 – 60–80 °С и фр.2 – 120–130 °С) нефтегазоконденсатной смеси.

Рассчитывался коэффициент массоотдачи при скорости отпаривающего агента в свободном сечении аппарата w=0,6 м/с, высота слоя светлой жидкости над тарелкой h=0,05 м и температуре системы 180 °С. Результаты расчета коэффициента массоотдачи в паровой фазе приведены в табл. 2.6.

Обобщение результатов приведенных этой таблице показывает, что среднее значение коэффициента массоотдачи в паровой фазе при отпаривании вышеуказанных фракций водяным паром составило $5{,}52\cdot10^3$ м/ч, а значение коэффициента массоотдачи при отпаривании углеводородными парами из ГФУ – $14{,}1\cdot10^3$ м/ч, парами легкой нафты – $15{,}5\cdot10^3$ м/ч.

Таблица 2.6

Значения коэффициента массоотдачи [β_y, м/ч] при отпаривании фракций нефтегазоконденсатного сырья с использованием различных отпаривающих агентов

Фракции	Параметры	Отпаривающий агент		
		Водяной пар	пары из ГФУ	пары ЛН
Фракция1	Pr′	1,76	0,57	–
	$Re\cdot10^{-3}$	2,38	15,8	–
	$Ga\cdot10^{-6}$	7,74	341	–
	$\beta_y\cdot10^{-3}$, м/ч	5,72	14,6	–
Фракция 2	Pr′	2,04	0,68	0,61

	$Re \cdot 10^{-3}$	2,38	15,8	24,2
	$Ga \cdot 10^{-6}$	7,74	341	796
	$\beta_y \cdot 10^{-3}$, м/ч	5,32	13,6	15,5

Для определения коэффициента массопередачи при ректификации нефтегазоконденсатных смесей необходимо также определение коэффициента массоотдачи в жидкой фазе. При аналитическом расчете коэффициента массоотдачи в жидкой фазе тарельчатой колонны рекомендуется следующее уравнение для определения диффузионного критерия Нуссельта [3,4]:

$$Nu_Д = 0{,}23 \mathrm{Pr}^{0,5} \mathrm{Re}^{1,10} Ga^{0,24} Г^{-1}, \qquad (2.7)$$

где $Г$= 1–ε – геометрический симплекс; ε – газосодержание пены.

С применением этого уравнения проведены расчеты по определению коэффициента массоотдачи в жидкой фазе при диффузии в них компонентов углеводородной смеси – гексана и октана в процессе ректификации нефтегазоконденсатных смесей. Динамическая вязкость растворителя при температуре системы 373 К: μ=18,2·10^{-5} Па·с, молярный объем гексана и октана приведены в главе 2.1. Результаты расчета коэффициента массоотдачи в жидкой фазе β_x диффундирующих компонентов – гексана и октана приведены в табл 2.7.

Как установлено, при диффузии гексана происходит увеличение значения коэффициента массоотдачи в жидкой фазе β_x с 0,41·10^3 до 1,77·10^3 м/ч, а при диффузии октана – с 0,38·10^3 до 1,63·10^3 м/ч с учетом изменения состава жидкой фазы с C_{15} по C_9 атомов углерода в молекуле углеводорода. Результаты этих расчетов свидетельствуют об увеличении значения β_x при диффузии в нем гексана и октана в среднем в 4,3 раза с учетом выше приведенного изменения состава жидкой фазы.

Таблица 2.7

Значения коэффициента массоотдача в жидкой фазе при диффузии гексана и октана, $\beta_x \cdot 10^{-3}$, м/ч

Жидкая фаза	Гексан	Октан
Нонан	1,77	1,63
Декан	1,68	1,54
Ундекан	0,89	0,82
Додекан	0,73	0,67
Тридекан	0,59	0,54
Тетрадекан	0,49	0,45
Пентадекан	0,41	0,38

Их определение на основе аналитических выражений и критериальных уравнений является менее сложным и приемлемо-точным методом. Интенсификация массообменного процесса и выявление оптимального режима его проведения основываются на определении такого массообменного параметра, как коэффициент массоотдачи в участвующих в процессе фазах. Значение этого параметра зависит от физико-химических параметров распределяемого компонента и дисперсной среды.

Проведены расчеты по определению эффективности нового способа перегонки нефтегазоконденсатных смесей с применением альтернативных отпаривающих агентов на основе расчета коэффициентов массоотдачи (β) и массопередачи (k), являющихся основными показателями процесса массообмена. При проведении расчетов в первую очередь определяются значения β, затем k.

Тарельчатые ректификационные колонны широко применяются для перегонки жидкого углеводородного сырья. Диффузионный критерий Нуссельта для тарельчатых ректификационных колонн рекомендовано

определять с учетом критериев Рейнольдса (Re), Галилея (Ga) и диффузионного критерия Прандтля (Pr′) по выражению (2.5) [4,6,11]. Применение вместо водяного пара углеводородного отпаривающего агента меняет параметры процесса диффузии распределяемого компонента и значения, характеризующие этих критерий.

Таблица 2.8

Степень интенсификации массоотдачи ($I_\beta = \beta/\beta_{в.п.}$) в паровой фазе при диффузии в них распределяемого компонента

Паровая фаза	Распределяемый компонент	
	гексан	октана
Водяной пар	–	–
Этан	2,55	2,55
Пропан	2,56	2,56
Бутан	2,61	2,60
Пентан	2,72	2,70
Гексан	–	2,91
Гептан	3,26	3,24

Нами определена степень интенсификации массоотдачи $I_\beta = \beta/\beta_{в.п.}$ в виде соотношения значений коэффициента массоотдачи в углеводородных отпаривающих агентах к значению этого показателя в водяном паре. Коэффициент массоотдачи в углеводородной паровой фазе увеличиться (табл. 2.8) относительно водяной в среднем на 2,9 раза.

В табл. 2.9. приведены результаты определения степени интенсификации массоотдачи в паровой фазе при отпаривании фракций нефтегазоконденсатного сырья с использованием паров из ГФУ и паров ЛН в качестве отпаривающего агента относительно водяного пара.

Таблица 2.9

Степень интенсификации массоотдачи в паровой фазе при применения углеводородных отпаривающих агентов

Распределяемая фракция	пары из ГФУ	пары ЛН
фр.1	2,558	-
фр.2	2,553	2,915

Полученные результаты исследования по применению углеводородных паров вместо водяного пара, используемых в качестве отпаривающего агента, показывают увеличение коэффициента массоотдачи в углеводородных парах в среднем на 2,75 раза. Данная интенсификация процесса ректификации путем применения метода сухой перегонки нефтегазоконденсатных смесей показывает перспективность создания и внедрения его в производство.

2.3. Определение коэффициента массопередачи и степени его интенсификации при ректификации нефтегазоконденсатного сырья

Полученные в предыдущей главе значения коэффициентов массоотдачи в паровой и жидкой фазах послужат исходными параметрами при расчете коэффициента массопередачи. С целью исследования массообмена при отпаривании фракций нефтегазоконденсатного сырья рассчитан коэффициент массопередачи. В качестве диффундирующих компонентов были фракции нефтегазоконденсатного сырья фр.1 и фр.2. Традиционным отпаривающим агентом является перегретый водяной пар. Альтернативными отпаривающими агентами для исследования интенсификации массообмена служат углеводородные пары, образуемые при проведении исследуемого массообменного процесса (пары из ГФУ и ЛН). Параметры этих углеводородов приведены в приложении.

Таблица 2.10

Значение коэффициента массопередачи [*k*, м/ч] и степень его увеличения [I_k] при отпаривании фракций нефтегазоконденсатного сырья с использованием различных отпаривающих агентов относительно водяного пара

Отпаривающий агент	Распределяемая фракция			
	фр. 1	$I_k = k/k_{в.п.}$	фр. 2	$I_k = k/k_{в.п.}$
Водяной пар	1751,5	–	1602,5	–
Пары из ГФУ	1912,7	1,1	2190,4	1,4
Пары ЛН	–	–	1749,2	1,1

Использование традиционного отпаривающего агента показывает значение коэффициента массопередачи *k* [м/ч] при отпаривании фр.1 – 1751,5 и фр.2 – 1602,5. Эти же фракции отпариваются углеводородами со следующими коэффициентами массопередачи: парами из ГФУ фр.1 – 1912,7 и фр.2 – 2190,4; парами легкой нафты фр.2 – 1749,2.

Отношение коэффициента массопередачи при применении углеводородных паров (*k*) к коэффициенту массопередачи при применении водяного пара ($k_{в.п.}$) показывает степень интенсивности массопередачи ($I_k = k/k_{в.п.}$). Из приведенной таблицы 2.10 видно, что степень увеличения коэффициента массопередачи **[**I_k] при ректификации нефтегазоконденсатного сырья составила в среднем 1,25 раза в зависимости от вида применяемого отпаривающего агента и распределяемой фракции.

2.4. Исследование пограничной диффузионной пленки при ректификации нефтегазоконденсатного сырья с использованием альтернативного отпаривающего агента

В процессе ректификации углеводородной смеси между паровой и жидкой фазой происходит обмен компонентами. При этом между контактирующими фазами образуется пограничный диффузионный слой. В пограничном слое происходит резкое изменение концентраций распределяемого компонента; поскольку в этой области потока скорость процесса определяется молекулярной диффузией, и в свою очередь роль конвективной диффузии мала. Образование пограничного слоя вблизи поверхности раздела фаз ведет к возникновению в нем диффузионной пограничной пленки толщиной δ. В пограничном слое между контактирующими фазами сосредоточено основное сопротивление процессу переноса распределяемого компонента. Одним из путей интенсификации массообменного процесса является уменьшение пограничного слоя – пленки [4, 8].

При перегонке распределяемый компонент диффундирует через пограничный диффузионный слой, образуемый между взаимно контактирующими фазами. Данному процессу способствует разница концентраций этого компонента в фазах. Молекулярная диффузия, преобладающая в пограничном слое толщиной ($\delta_Г$), способствует резкому снижению разности концентрации распределяемого компонента, так как в этой области потока роль конвективной диффузии незначительна. Тормозящим действием сил трения между фазами объясняется такое существенное снижение массобмена на границе раздела фаз. Возникновению диффузионной пограничной пленки толщиной $\delta_Д$ способствует образование вблизи поверхности раздела фаз гидродинамического пограничного слоя. Толщина этой пленки гораздо меньше толщины $\delta_Г$. Переход от пограничного слоя к пограничной пленке определяется критерием Шмидта: $\mathrm{Sc} = \mu/(\rho \cdot D)$, где μ – динамическая вязкость пара; ρ – плотность пара, D – коэффициент диффузии распределяемого компонента в паре. Концентрация распределяемого вещества в ядре потока практически постоянна, поскольку

там массоперенос осуществляется в основном турбулентными пульсациями. В пограничном слое, между контактирующими фазами, сосредоточено основное сопротивление процессу переноса диффундирующего компонента [4]. Уменьшение пограничного слоя пленки является одним из эффективных путей интенсификации массообменного процесса.

Происходящие процессы на границе раздела фаз объясняются множеством трактовок и моделей. Двухпленочная модель Льюиса и Уитмена является одной из распространенных среди них. Согласно этой модели с обеих сторон поверхности контакта фаз образуются неподвижные или ламинарно движущиеся пленки, в которых перенос вещества осуществляется только молекулярной диффузией. Эти пленки отделяют поверхность контакта фаз от ядра потока, в котором концентрация практически постоянна; все изменения концентрации вещества происходят в пленке.

Сравнением уравнений молекулярной и конвективной диффузии выводится уравнение для определения толщины диффузионной пленки межфазного пограничного слоя

$$\delta = D/\beta \,, \qquad (2.8)$$

где β – коэффициент массоотдачи отпаривающего агента.

Из уравнения (2.8) следует, что величина β обратно пропорциональна толщине пленки δ .

Для ряда состава паровых фаз рассчитаны толщины пленок пограничного слоя, образуемого водяным паром ($\delta_{\text{вп}}$) и углеводородом (δ), при диффузии гексана и октана. Результаты расчета приведены в табл. 2.11 и 2.12.

Параметры распределяемого компонента для расчета толщины диффузионной пленки – гексана и октана приведены в главе 2.1. Рассчитывалась толщина диффузионной пленки при температуре T=473 К.

Таблица 2.11

Толщина диффузионной пленки паровой фазы при отпаривании распределяемых компонентов углеводорода (на примере гексана и октана) различными отпаривающими агентами и степень их уменьшения ($I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$)

Паровая фаза	Распределяемый компонент гексан		Распределяемый компонент октан	
	$\delta \cdot 10^7$, м	$I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$	$\delta \cdot 10^7$, м	$I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$
Водяной пар	52,93	–	49,24	–
Этан	18,01	2,94	16,78	2,93
Пропан	14,15	3,74	13,15	3,74
Бутан	11,72	4,52	10,86	4,53
Пентан	6,93	5,33	9,18	5,36
Гексан	–	–	7,65	6,43
Гептан	6,83	7,75	6,30	7,81

Результаты расчетов, приведенные в табл. 2.11, показывают, что толщина пограничной пленки образуемой углеводородным отпаривающим агентом (с учетом количества атомов углерода в пределах C_2–C_7), при диффузии в них – гексана колеблется от $6{,}83 \cdot 10^{-7}$ до $18{,}01 \cdot 10^{-7}$ м, при этом данный показатель для водяного пара составляет $52{,}93 \cdot 10^{-7}$ м; октана – колеблется от $6{,}30 \cdot 10^{-7}$ до $16{,}78 \cdot 10^{-7}$ м, при этом данный показатель для водяного пара составляет $49{,}24 \cdot 10^{-7}$ м. Обобщение этих результатов таблицы показывают существенного уменьшения толщины пограничной диффузионной пленки, образуемой углеводородами. Сравнением толщины пограничной диффузионной пленки, создаваемой водяным $\delta_{вп}$ и углеводородным паром δ, получаем степень уменьшения этого параметра

$I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$. Этот показатель равен в пределах 2,94÷7,75 при диффузии гексана, 2,93÷7,81 – при диффузии октана.

Нами также определены толщина пленок пограничного слоя, создаваемые углеводородными отпаривающими агентами (парами из ГФУ и ЛН) и водяным паром (ВП) при отпаривании фракций фр.1 и фр.2.

При определении толщины пограничной пленки, образуемой парами и газами углеводородов, применяемыми в качестве отпаривающего агента, использована формула (2.8). Результаты этих расчетов и значения критерий Шмидта (*Sc*), Рейнольдса (Re) и Шервуда (*Sh*) систематизированы в табл. 2.12.

Приведенные результаты показывают, что при отпаривании парами фракций фр.1 и фр.2 средняя толщина диффузионной пленки, создаваемой водяным паром составила – $4{,}33\cdot10^{-6}$ м, а парами из ГФУ – этот показатель снизился до $0{,}78\cdot10^{-6}$ м, при отпаривании парами ЛН – до $0{,}47\cdot10^{-6}$ м.

Для интенсификации конвективного массопереноса надо включить факторы, уменьшающие толщину пограничной пленки, например за счет улучшения физико-химических и теплофизических свойств, участвующих в массообмене, фаз или оптимизацией гидродинамической обстановки межфазной границы. Например, применение в качестве отпаривающего агента углеводородных паров, оптимизация режима движения паровой фазы около границы раздела, где возникает ламинарная пограничная пленка. Расчет ее толщины выполняется через определение критерия Рейнольдса (Re).

Таблица 2.12

К определению толщины пограничной пленки, создаваемой отпаривающими агентами

Распределяемая фракция	Отпаривающий агент	*Sc*	$\mathrm{Re}\cdot10^{-3}$	$Sh\cdot10^{-4}$	$\delta\cdot10^{6}$, м	$I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$

Фракция 1	ВП	1,765	2,38	1,11	4,49	–
	Пары из ГФУ	0,575	15,8	6,17	0,81	5,54
Фракция 2	ВП	2,039	2,38	1,20	4,17	–
	Пары из ГФУ	0,667	15,8	6,64	0,75	5,56
	Пары ЛН	0,606	24,2	10,5	0,47	8,87

Это значит, что интенсивность массоотдачи будет зависеть и от Re. Преобразованием диффузионный перенос через пленку можно получить безразмерное число Шервуда $Sh = (\beta \cdot l)/D$, где l – определяющий линейный размер. Физический смысл Sh вытекает как соотношение потоков в одной и той же фазе, выраженное в терминах конвекции и диффузии.

По полученным результатам расчетов толщины диффузионного пограничного слоя проведены определения степени его уменьшения при применении альтернативного отпаривающего агента в процессе ректификации нефтегазоконденсатного сырья.

Проведены сравнения толщины диффузионной пленки, образуемой углеводородными отпаривающими агентами и водяным паром. Альтернативными отпаривающими агентами и отпариваемыми фракциями служат те же углеводороды, которые охарактеризованы в главе 2.1. Полученные соотношения толщины пограничных пленок (табл. 2.12), создаваемых водяным паром ($\delta_{в.п.}$) и парами углеводородов (δ), показывают степень ее уменьшения ($I_\delta = \delta_{в.п.}/\delta$). Результаты расчетов выявляют уменьшение толщины пограничных пленок при отпаривании с использованием паров из ГФУ в 5,55 раза, при использовании паров ЛН в 8,87 раза. В свою очередь уменьшение толщины пограничной диффузионной пленки способствует ускорению процесса массообмена между фазами, участвующими в процессе перегонки.

ГЛАВА 3. ЛАБОРАТОРНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ В МОДЕЛЬНОЙ УКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОЛОННЕ

3.1. Определение плотности и вязкости углеводородного сырья

В лабораторных условиях проведены экспериментальные определения плотности нефтей, газовых конденсатов, а также их смесей и дистиллятных фракций.

Существует методика определения плотности с использованием ареометра, согласно которой при погружении в анализируемые нефтепродукты они не должны тонуть и не должны всплывать бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности.

Перед определением плотности анализируемая проба нефтепродукта в стеклянной таре выдерживается в водяной ванне при температуре 20 °С с тем, чтобы проба приняла эту температуру. Далее она устанавливается в чистый сухой стеклянный цилиндр диаметром 5 см на прочную подставку. Затем осторожно по стеклянной палочке наливается исследуемый нефтепродукт с таким расчетом, чтобы при погружении ареометра он не переливался через края цилиндра. Затем чистый и сухой ареометр, придерживаемый за верхний конец, медленно и осторожно опускается в анализируемую пробу. После того как ареометр установится, и прекратятся его колебания, проводится отсчет значения плотности по верхнему краю мениска. При этом одновременно контролируется температура образца по термометру ареометра или дополнительному термометру. При отсчете по шкале ареометра берется значение плотности нефтепродукта при температуре анализа (т.е. 20 °С). В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001–0,002.

Проведены лабораторные исследования плотности Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата, а также их смесей и топливных фракций. Полученные результаты этих лабораторных исследований нашли отражения в табл. 3.1; 3.2 и 3.3.

Таблица 3.1

Плотность нефти и газоконденсатного сырья при температуре 20ºС

№	Наименование углеводородного сырья	Плотность ρ, кг/м^3
1	Газлийская нефти	786,6
2	Гиссарский газовый конденсат	746

Таблица 3.2

Результаты определения плотности дистиллятных фракций, полученных разгонкой на АРН-2 Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата

№	Наименование углеводородного сырья	Плотность фракций при 20 °С, кг/м^3		
		бензиновая, н.к.-170 °С	керосиновая, 120-230 °С	дизельная, 170-к.к. °С
1	Газлийская нефть	743,1	784,2	819,5
2	Гиссарский газовый конденсат	735	784,5	815,6

Таблица 3.3

Плотность смеси Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата при различных их соотношениях (при температуре 20 ºС)

№	Соотношение составляющих смеси Газлийской нефти : Гиссарского газового конденсата	Плотность ρ, кг/м^3
1	30 : 70	757,6

4	35 : 65	759,4
3	40 : 60	761,7
4	45 : 55	763,6
5	50 : 50	765,5
6	55 : 45	767,7
7	60 : 40	769,8
8	65 : 35	772,1
9	70 : 30	774,1

Подробно методы измерения вязкости газов и жидкостей и конструкции вискозиметров изложены в работах [40,65,66,76,79,80].

Теоретическим обоснованием метода капилляра является известное уравнение Гагена–Пуазейля для ламинарного течения газов и жидкостей:

$$\mu = \left(\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P\right) / \left(8 \cdot V \cdot l\right), \qquad (3.1)$$

где ΔP – перепад давления на концах капилляра; r – радиус капилляра; l – длина капилляра; V – объем вещества, протекшего через капилляр в единицу времени.

Для определения коэффициента вязкости по этому уравнению необходимо знать диаметр и длину капилляра, перепад давления на концах капилляра, объем вещества, протекшего через капилляр в единицу времени.

В реальных условиях при расчете коэффициента динамической вязкости из данных опыта в уравнение (3.1) необходимо вводить ряд поправок в зависимости от конструкции используемого вискозиметра и условий проведения опыта.

Метод капилляра считается наиболее надежным и теоретически обоснованным из всех методов исследования вязкости газов и жидкостей.

Проведенный обзор и анализ современных методов экспериментального определения коэффициента динамической вязкости

показал, что для исследования вязкости нефтей, газовых конденсатов и их дистиллятных фракций целесообразно использовать капиллярный метод. Приборы, необходимые для проведения лабораторного эксперимента: вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВПЖТ-4, ВНЖТ или ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4, ВНЖ, термостат, резиновая трубка, водоструйный насос или резиновая груша, секундомер. Измерение времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести является сущностью метода определения вязкости. Испытания проводятся в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра,

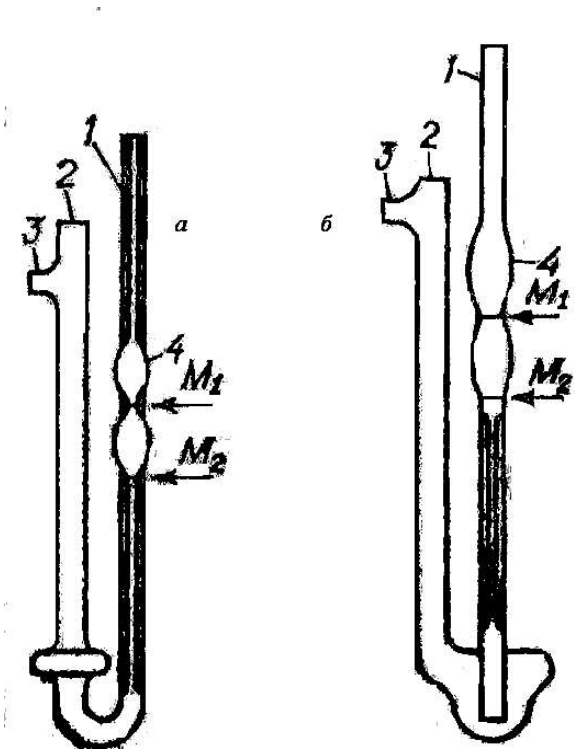

Рис. 3.1. Вискозиметры Пинкевича: *а* – тип ВПЖТ-4; *б* – тип ВПЖТ-2; *1,2*– колено; 3 – отводная трубка; *4* – расширение капиллярной трубки

чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры вышеуказанных типов. В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ-4 и ВПЖТ-2 (рис. 3.1).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтепродуктом. Для этого на отводную трубку *3* надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено *2* и перевернув вискозиметр, опускают колено *1* в сосуд с нефтепродуктом и засасывают нефтепродукт с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или

иным способом до метки M_2, следя за тем, чтобы в нефтепродукте не образовалось пузырьков воздуха. Вискозиметр извлекают из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение.

Снимают с внешней стороны конца колена *1* избыток нефтепродукта и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение *4* было ниже уровня нефтепродукта. После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефтепродукт в колено примерно до 1/3 высоты расширения *4*. Соединяют колено *1* с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефтепродукта от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2 %, кинематическую вязкость ν (мм^2/с), вычисляют как среднее арифметическое по формуле

$$\nu = W \cdot \tau \,, \qquad (3.2)$$

где W – постоянная вискозиметра, мм^2/с^2; τ – среднее время истечения нефтепродукта в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость (μ мПа·с) исследуемого нефтепродукта вычисляют по формуле

$$\mu = \nu \cdot \rho \,, \qquad (3.3)$$

где ν – кинематическая вязкость, мм^2/с; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см^3.

Допускаемые расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

–60 ÷ –30	–30÷ 15	–5÷150
±2,5	±1,5	±1,2

В лабораторных условиях проведены исследования вязкости Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата. Полученные результаты этих исследований приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Результаты определения вязкости Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата

№ п/н	Углеводородное сырье	Наименование показателей	Значение вязкости
1	Газлийская нефть	Условная вязкость при 50 °С, усл.град.	1,05
		Кинематическая вязкость, мм^2/с	1,5
2	Гиссарский газовый конденсат	Условная вязкость при 50 °С, усл.град.	1
		Кинематическая вязкость, мм^2/с	1,0

3.2. Получение дистиллятных фракций и отпаривающего агента

В лабораторной установке путем ректификации нефтегазоконденсатной смеси получены фракции общей нафты – н.к.-180 ºС, керосиновой 180-240 ºС, 240-300 ºС, 300-360 ºС.

В лабораторной установке получен отпаривающий агент (фракция легкой нафты). Для этого использована лабораторная ректификационная колонна (рис. 3.2). Наливается через горловину (*22*) в куб (*20*) фракция общей нафты объемом.

2000 мл, при этом кран (*14*) находиться в закрытом положении. Проверяется герметичность крепления холодильника (*2*) и патрубков подвода и отвода охлаждающей воды к нему, термометра (*1*), а также надежность и правильность соединений электропроводов. После полной готовности к пуску установки включается электрическое питание. Регулируя ЛАТРом (*18*) напряжение электрического тока устанавливается температура в печи (*21*) и

соответственно в кубе с образцом углеводорода (*20*). По достижению температуры кипения смеси начинается интенсивное появление пузырьков пара на поверхности жидкости. Образовавшиеся пары поднимаются вверх, проходят кран (*23*) и попадают в холодильник (*2*). Здесь происходить их конденсация и охлаждение. Сбор конденсата происходить в мерной емкости (*3*). По мере вскипания смеси ее температура поднимается. Для получения дистиллята легкой нафты процесс останавливается при показании 80 °С термометра *1*, показывающего температуру выходящих из куба паров. При этом образовавшийся дистиллят будет иметь предел выкипания н.к.-80 °С.

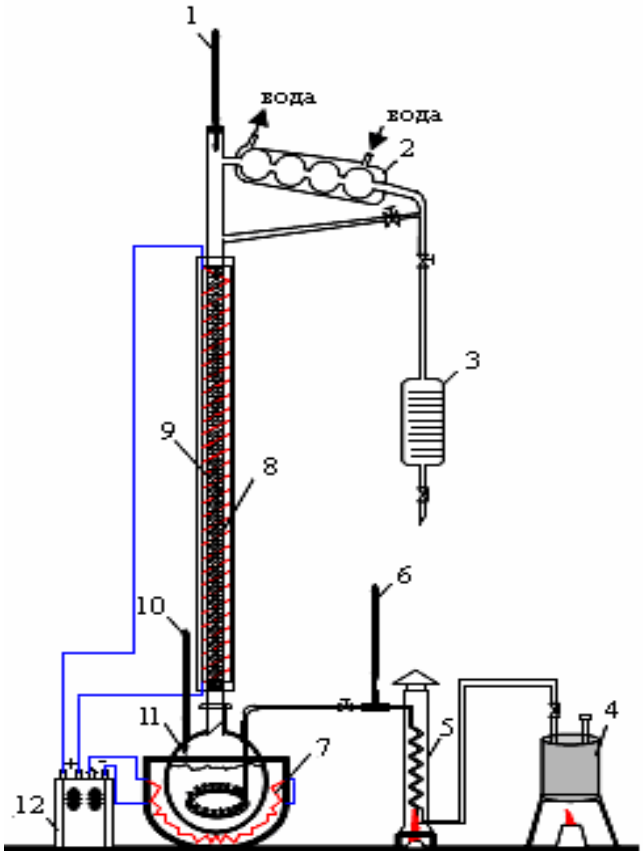

Рис. 3.2. Лабораторно-экспериментальная ректификационная установка: 1,6,10 –термометры; 2 – дефлегматор; 3 – сборник; 4 –парогенератор; 5 – печь;7,9 – электронагревательные элементы; 8- колонна; 11 – куб колонны; 12- трансформатор.

3.3. Определение потенциального количества светлых фракций в нефтегазоконденсатном сырье

На нефтеперерабатывающих заводах, где перерабатывается жидкое углеводородное сырье с высоким содержанием низкокипящих углеводородов целесообразно использовать установки первичной перегонки с предварительным испарением легких фракций в пустотелой колонне предварительного испарения (испарителе, эвапораторе) и последующим двух кратным испарением в ректификационных колоннах. В результате предварительного испарения легких фракций разгружается трубчатая печь и снижается давление в ней. Легкие фракции, отделившиеся в испарителе, также подаются в колонну и вместе с более высококипящими фракциями подвергаются ректификации. При этом не требуются самостоятельные конденсационные устройства для охлаждения паров, выходящих из испарителя, отпадает необходимость в сложных дополнительных аппаратах, насосах, снижаются энергетические затраты. Для второй ступени перегонки используются сложные ректификационные колонны, которые снабжены с отпарными (стриппинг) колонными. Наверх этой колонны в качестве острого орошения подается верхний дистиллят, а в различные точки по высоте колонны — несколько промежуточных циркуляционных орошений.

Применение промежуточного циркуляционного орошения позволяет рационально использовать избыточное тепло колонны для подогрева сырья в теплообменниках, при этом выравниваются нагрузки по высоте колонны, что обеспечивает оптимальные условия ее работы. Выбирая схему орошения для работы колонны, учитывается степень регенерации тепла, влияние промежуточного орошения на четкость ректификации и размеры аппарата. Оптимальной является схема, при которой острым (верхним) орошением колонны снимается около 40 % тепла, а остальное промежуточными.

Учитывая высокое содержание низкокипящих компонентов в составе местных жидких углеводородов, целесообразно глубокое исследование его фракционного состава.

В зависимости от состава нефти, варианта ее переработки и особых требований к топливным и масляным фракциям состав продуктов установок первичной и вакуумной перегонок нефти может быть различным. Так, при переработке нефтегазоконденсатного сырья получают следующие фракции (с условными пределами выкипания по преимущественному содержанию целевых компонентов): бензиновые н.к.–140(180) °С, керосиновые 140(180)–240 °С, дизельные 240–350 °С, вакуумный дистиллят (газойль) 350–490 °С (500 °С) или узкие вакуумные масляные погоны 350–400, 400–450 и 450–500 °С, тяжелый остаток >500 °С – гудрон.

Как правило, определением фракционного состава изучается составляющие нефти, газоконденсатного сырья и их продуктов переработки по пределам кипения. Это достигается путем их разделения перегонкой и получением отдельных частей смеси, каждая из которых является менее сложной смесью. Углеводородные фракции в отличие от индивидуальных соединений не имеют постоянной температуры кипения. Они выкипают в определенных интервалах температур. Температуры начала и конца кипения зависят от химического состава фракции.

Таким образом, фракционный состав нефти и нефтепродуктов показывает содержание в них различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. Этот показатель имеет большое практическое значение. По фракционному составу нефти и газового конденсата судят о том, какие нефтепродукты и в каких количествах можно из нее выделить, а фракционный состав бензинов и других моторных топлив характеризует их испаряемость, полноту испарения и др.

На лабораторном аппарате АРН-2 проведена разгонка газоконденсатного сырья по определению содержания светлых продуктов месторождений Кукдумалак, Устюрт, Газли, а также поступаемые из Мубарекского газоперерабатывающего завода (МГПЗ), Шуртан и СП Гиссарнефтегаз. Все образцы газоконденсатов обладали высоким

содержанием светлых продуктов, особенно содержанием бензиновых фракций.

Таблица 3.5

Выход светлых фракций газоконденсатов различных месторождений (% об.)

	Фракции	Кукдумалак	МГПЗ	Устюрт	Газли	Шуртан	Гиссар
1	Бензиновая	71,0	76,5	70,0	30,0	90,3	64,0
2	Керосиновая	15,0	13,5	14,0	19,0	5,0	19,0
3	Газойлевая	9,0	6,5	11,5	41,0	1,2	12,5
	Итого	95,0	96,5	96,0	90,0	96,5	95,5

Из данных табл. 3.5 видно что, содержание светлых продуктов в составе газоконденсатного сырья меняется в широком диапазоне. На пример, бензиновая фракция меняется от 64 % в Гиссарском газоконденсате, до 90,3 % в газоконденсате поступаемого из Шуртана. Содержание керосиновой фракции в газоконденсате меняется менее широком диапазоне чем бензиновая - от 5 % в составе Шуртанского до 19% в составе Газлийского газоконденсатного сырья. Газойлевая фракция наименьше в составе газоконденсата поступаемого из Шуртана 1,2 %, а наибольшее количество в газоконденсате Газлийского месторождения. Общее содержание светлых продуктов в газоконденсатном сырье различных месторождений колеблется от 90 до 96,5%.

Таблица 3.6

Потенциал содержания дистиллятных фракций Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти

№	Доля отгона фракций, % об.	Температура перегонки, °С	
		Гиссарский газовый конденсат	Газлийская нефть

		Бензиновая н.к.-170 °С	Керосиновая 120-230 °С	Дизельная 170-к.к. °С	Бензиновая н.к.-170 °С	Керосиновая 120-230 °С	Дизельная 170-к.к. °С
1	10 %	76	157	213	86	159	226
2	20 %	83	160	223	93	164	232
3	30 %	91	164	230	99	169	238
4	40 %	98	168	238	104	173	243
5	50 %	107	173	244	109	177	250
6	60 %	114	178	254	115	181	257
7	70 %	121	184	262	121	186	264
8	80 %	132	190	275	130	191	273
9	90 %	147	202	292	144	200	283
10	Температура к.к., °С	166	222	316	165	212	311
11	Потенциал, % об.	69,27	16,19	11,06	44,37	15,22	30,46
12	Сумма светлых фракций, % об.	96,52			90,06		

По вышеприведенной методике проведены лабораторные исследования на предмет определения содержания светлых фракций Газлийской нефти и Гиссарского газового конденсата. Отличительной частью является то, что при данном исследовании фиксируется показатель температуры, при которой в мерном цилиндре будет находиться количество от 10-90 % от начального объема анализируемого нефтепродукта. Результаты этих лабораторных опытов с дистиллятных фракций Гиссарского газоконденсата и Газлийской нефти приведены в табл. 3.2.

3.4. Определение средней температуры кипения

Если известна кривая разгонки ИТК, то расчет характеристических точек кипения может быть выполнен путем пересчета кривой ИТК в кривую разгонки по Энглеру. Данная широкая фракция разбивается на N узких

фракций, соответствующих числу зафиксированных температур T_i, остатков перегоняемого образца, и находятся $\bar{T}_b$ для каждой из них

$$\overline{T}_{bi} = \left(T_i + T_{i+1}\right)/2 . \qquad (3.4)$$

Основываясь на результаты разгонки Гиссарского газоконденсата, приведенные в табл. 3.6 можно рассчитать среднюю температуру кипения фракций. Так, исходя из уравнения (3.4), средняя температура кипения бензиновой фракции этого сырья:

$$\overline{T}_{б} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(76 + 107 + 147\right)/3 = 107\ ^{\circ}\mathrm{C},$$

средняя температура кипения керосиновой фракции Гиссарского газоконденсата:

$$\overline{T}_{к} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(157 + 173 + 202\right)/3 = 177\ ^{\circ}\mathrm{C},$$

средняя температура кипения дизельной фракции Гиссарского газоконденсата:

$$\overline{T}_{д} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(213 + 244 + 292\right)/3 = 250\ ^{\circ}\mathrm{C}.$$

Исходя из материалов, приведенных в табл. 3.2 можно рассчитать среднюю температуру кипения фракций. Так исходя из уравнения (3.4), средняя температура кипения бензиновой фракции Газлийской нефти:

$$\overline{T}_{б} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(86 + 109 + 144\right)/3 = 113^{\circ}\mathrm{C},$$

средняя температура кипения керосиновой фракции Газлийской нефти:

$$\overline{T}_{к} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(159 + 177 + 200\right)/3 = 179^{\circ}\mathrm{C},$$

средняя температура кипения дизельной фракции Газлийской нефти:

$$\overline{T}_{д} = \left(T_{10} + T_{50} + T_{90}\right)/3 = \left(226 + 250 + 283\right)/3 = 253^{\circ}\mathrm{C}.$$

3.5. Определение фракционного состава углеводородного сырья и дистиллятных фракций

Нефть, газовый конденсат и их фракции представляют собой сложную смесь органических соединений. В их составе обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения. Поэтому исследование химического состава нефти и ее продуктов как совокупность всех входящих в их состав соединений – сложнейшая и не всегда разрешимая задача.

Фракционный состав нефти и нефтепродуктов определяется путем разделения по температурам кипения методом перегонки и ректификации. Для более полной характеристики определяются относительная плотность и средняя молярная масса каждого погона и смеси в целом. По результатам ректификации строят кривую ИТК, которая содержит достаточно полную информацию о составе смеси.

Проведение ректификация по ГОСТу 11011–85 в аппарате АРН–2 ограничивается температурой 450–460 °С из-за возможного термического разложения остатка. Единой унифицированной программой исследования нефтей рекомендуется остаток (до момента начала разложения) от разгонки в аппарате АРН–2 перегонять по методу ГрозНИИ в колбе Мановяна [55] до температуры выкипания 560–580 °С. При этом характер кривой ИТК практически не искажается.

В лабораторных условиях проведено исследование фракционного состава Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти, а также их смеси в соотношении 70/30.

Таблица 3.7

Фракционный состав газового конденсата, нефти и их смеси (70/30)

Пределы выкипания фракции, °С	Выход фракций, % об.					
	Гиссарский газоконденсат		Нефтегазоконденсатная смесь		Газлийская нефть	
	Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный
н.к.	33°С		34°С		37°С	
н.к.-60	4	4	4	4	3	3
60-80	11	15	9	13	6	9
80-100	9	26	8	21	5	14
100-120	17	43	15	36	14	28
120-140	15	58	11	47	10	38
140-160	11	69	10	57	10	48
160-180	8	76	7	64	8	56
180-200	6	82	6	70	5	61
200-220	3	85	5	75	5	66
220-240	3	88	5	80	5	71
240-260	2	90	6	86	6	77
260-280	2	92	3	89	5	82
280-300	1	93	3	92	5	87
300-320	-	-	2	94	3	90
320-340	-	-	1	95	3	93
к.к.		310 °С		344 °С		343 °С
Остаток		4		2,5		4,5
Выход		94		95,5		93,5
Потери		2		2		2

Фракционный состав нефти и нефтепродуктов определяется путем разделения по температурам кипения методом перегонки и ректификации. Совокупность выхода (в процентах по массе или объему) отдельных фракций, выкипающих в определенных температурных диапазонах, называется фракционным составом нефти, нефтепродукта или смеси.

В лабораторных условиях проведено исследование выход общей нафты из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти.

Таблица 3.8

Выход общей нафты из Гиссарского газового конденсата и из Газлийской нефти (% об.)

№ п/п	Пределы выкипаемости	Гиссарского газового конденсата		Газлийской нефти	
		Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный
1	Н.к-60	10,29	10,29	4,09	4,09
2	60-70	2,78	13,07	1,82	5,91
3	70-85	11,50	24,57	4,47	10,38
4	85-100	9,94	34,51	6,87	17,25
5	100-110	11,29	45,80	8,09	25,34
6	110-120	4,86	50,66	5,46	30,80
7	120-130	5,31	55,97	4,11	34,91
8	130-140	5,83	61,80	3,99	38,90
9	140-150	2,41	64,21	2,24	41,14
10	150-160	3,53	67,74	1,63	42,77
11	160-170	1,55	69,29	1,59	44,36
12	170-180	3,55	72,84	2,93	47,29
	Остаток				
	Выход				
	Потери				

В лабораторных условиях проведено исследование выход керосиновой фракции из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти.

Таблица 3.9

Выход керосиновой фракции из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти (% об.)

№ п/п	Пределы выкипаемости	Гиссарского газового конденсата		Газлийской нефти	
		Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный
1	120-130	0,59	0,59	0,46	0,46
2	130-140	1,46	2,05	1,00	1,46
3	140-150	1,03	3,08	0,96	2,42
4	150-160	2,35	5,43	1,08	3,50
5	160-170	1,55	6,98	1,59	5,09
6	170-180	3,55	10,53	2,93	8,02

7	180-190	2,12	12,65	2,02	10,04
8	190-200	1,91	14,56	2,87	12,91
9	200-210	0,46	15,02	0,65	13,56
10	210-220	0,65	15,67	0,81	14,37
11	220-230	0,50	16,17	0,85	15,22
12	230-240	1,34	17,51	2,44	17,66
	Остаток				
	Выход				
	Потери				

В лабораторных условиях проведено исследование выход дистиллятной фракции легкого газойля из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти.

Таблица 3.10

Выход фракции легкого газойля из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти (% об.)

№ п/п	Пределы выкипаемости	Гиссарского газового конденсата		Газлийская нефть	
		Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный
1	170-180	0,39	0,39	0,33	0,33
2	180-190	0,53	0,92	0,50	0,83
3	190-200	0,82	1,74	1,23	2,06
4	200-210	0,31	2,05	0,44	2,50
5	210-220	0,65	2,70	0,81	3,31
6	220-230	0,76	3,46	1,28	4,59
7	230-240	1,34	4,80	2,44	7,03
8	240-250	1,47	6,27	2,85	9,88
9	250-260	1,57	7,84	2,42	12,30
10	260-270	0,54	8,38	3,58	15,88
11	270-280	0,73	9,11	2,83	18,71
12	280-290	0,52	9,63	1,86	20,57
13	290-300	0,11	9,74	1,57	22,14
	Остаток				
	Выход				
	Потери				

В лабораторных условиях проведено исследование выход дистиллятной фракции тяжелого газойля из Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти.

Таблица 3.11

Выход фракции тяжелого газойля из Гиссарского газового конденсата и из Газлийской нефти (% об.)

№ п/п	Пределы выкипаемости	Гиссарского газового конденсата		Газлийской нефти	
		Отдельно	Суммарный	Отдельно	Суммарный
1	300-310	0,42	0,42	2,71	2,71
2	310-320	0,91	1,33	0,51	3,22
3	320-330	0,00	1,33	0,45	3,67
4	330-340	0,00	1,33	1,06	4,73
5	340-350	0,00	1,33	1,54	6,27
6	350-360	0,00	1,33	2,05	8,32
	Остаток				
	Выход				
	Потери				

3.6. Исследование наложений температур кипений дистиллятных фракций

Ускорение процесса перегонки углеводородов путем интенсификации тепломассообмена с применением эффективных отпаривающих агентов способствует увеличению выхода светлых дистиллятных фракций, повышению их качества относительно малыми энергетическими и материальными расходами. Интенсификация первичной перегонки направлена, прежде всего, на повышение отбора дистиллятных фракций суммы светлых при атмосферной перегонке, а также на обеспечение уменьшение наложения температур конца кипения предыдущей и начала кипения последующей фракции. Применение эффективного отпаривающего агента в процессе ректификации способствует реализации этих задач [3-5].

Проведены лабораторно-экспериментальные исследования по определению четкости разделения дистиллятных фракций керосина, легкого и тяжелого газойля.

Таблица 3.12

Температуры кипений дистиллятных фракций полученных при ректификации с применением различных отпаривающих агентов

№	Показатели	Дистиллятные фракции, полученные отпариванием					
		Отпаривающий агент - водяной пар			Отпаривающий агент - легкая нафта		
		Бензиновая	Керосиновая	Дизельная	Бензиновая	Керосиновая	Дизельная
1	Температура начала кипения, °С	59	152	212	59	156	217
2	10 % перегоняется при температуре, °С	86	161	228	84	166	223
3	90 % перегоняется при температуре, °С	156	202	309	154	200	306
4	онец кипения, °С	178	222	329	175	219	326

Результаты по определению температур начала, 10 %, 90 % и конца кипения дистиллятных фракций полученных отпариванием различными отпаривающими агентами при ректификации приведены в табл.3.12.

Сравнение температур кипений дистиллятных фракций полученных ректификацией с применением различных отпаривающих агентов (водяного пара и паров легкой нафты) показывает, что при использовании углеводородного отпаривающего агента, снижение температур конца кипения дистиллятовна 3-7 °С, и повышение начало кипения керосиновой и дизельной фракций на 4-5 °С.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ И ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

Углеводородный газ состоит в основном из пропана и бутана. Пропан-бутановая фракция используется как сырье газофракционирующей установки для выделения из нее индивидуальных углеводородов, получения бытового топлива. В зависимости от технологического режима и аппаратурного оформления первичной перегонки нефти пропан-бутановая фракция может получаться в сжиженном или газообразном состоянии. Бензиновая фракция н.к.–180 °С используется как сырье установки вторичной перегонки бензинов (вторичной ректификации). Керосиновая фракция 120–240 °С после очистки или облагораживания используется как реактивное топливо; фракция 150–300 °С – как осветительный керосин или компонент дизельного топлива. Фракция дизельного топлива 180–350 °С после очистки используется в качестве дизельного топлива; возможно получение компонентов легкого (зимнего) и тяжелого (летнего) дизельного топлива соответствующего фракционного состава, например 180–240 и 240–350 °С. Фракция 200–220 °С парафинистых нефтей может использоваться используется как сырье для производства жидких парафинов. Атмосферный газойль 330–360 °С – затемненный продукт, получается на установке АВТ, работающей по топливному варианту; используется в смеси с вакуумным газойлем в качестве сырья установки каталитического крекинга. Мазут – остаток первичной перегонки нефти; облегченный мазут (>330 °С) может использоваться в качестве котельного топлива, утяжеленный мазут (>360 °С) – как сырье для последующей переработки на масляные фракции до гудрона. В настоящее время мазут может использоваться также как сырье установок

каталитического крекинга или гидрокрекинга, ранее применялся в качестве сырья установок термического крекинга [18-20].

Физические константы индивидуальных углеводородов общеизвестны как по значению величин, так и по методам их определения. Лабораторно-экспериментальное определение физико-химических характеристик газовых конденсатов и их фракций является трудоемкой работой. Результаты исследований физико-химических свойств газовых конденсатов приведены во многих работах [35-44].

Нефтегазоконденсатное сырье и его продукты переработки представляют собой природную смесь жидких углеводородов трех гомологических рядов: парафиновых, нафтеновых и ароматических.

Наибольшей плотностью обладает высокоароматизированное нефтегазоконденсатное сырье и наименьшей – парафиновые. В работах [37,41,44-48] приведены номограммы для определения молекулярной массы нефтей, газовых конденсатов и их фракций при известных значениях плотности, показателя преломления, содержании нафтеновых и ароматических углеводородов.

Характеризующие свойства углеводородов входят в формулы для расчетов нефтезаводской аппаратуры и технологических процессов, происходящих в них, а также для контроля параметров режима и показателей качества продукции.

В большинстве случаев из-за сложности состава используются средние значения физико-химических характеристик нефтегазоконденсатного сырья. Чем точнее определяются эти свойства (экспериментально или по эмпирическим формулам), тем точнее результаты технологических расчетов.

4.1. Плотность нефти, газового конденсата, их смесей и дистиллятных фракций

Плотность имеет большое значение для характеристики физико-химических и теплофизических свойств нефтегазоконденсатного сырья и нефтепродуктов. Она позволяет вычислить как термодинамические свойства веществ, так и переносные коэффициенты – вязкость, теплопроводность и т.д. [23-26,49-53].

В практике нефтепереработки принято использовать безразмерную величину относительной плотности нефти (нефтепродукта), которая равна отношению плотности нефти (нефтепродукта) при 20 ºС к плотности воды при 4 °С. Относительная плотность обозначается ρ_4^{20}. Поскольку плотность воды при этой температуре равна единице, числовые значения относительной и абсолютной плотности совпадают.

В некоторых зарубежных странах за стандартную принята одинаковая температура нефтегазоконденсатного сырья, нефтепродуктов и воды, равная 60 °F, что соответствует 15,5 °С. В этом случае относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15}.

Взаимный пересчет значений ρ_4^{20} и ρ_{15}^{15} производится по формулам

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 0{,}0035/\rho_4^{20} \qquad (4.1)$$

или

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5\alpha\,, \qquad (4.2)$$

где α – поправка на изменение плотности при изменении температуры на один градус. Значения средней температурной поправки α для нефтепродуктов приводятся в справочной литературе.

Пересчитать ее можно также по формуле [19]

$$\rho_{15}^{15} = 0{,}994 \cdot \rho_4^{20} + 0{,}0093\,. \qquad (4.3)$$

Для расчетов с высокой точностью термической зависимости плотности жидкофазных углеводородов и нефтяных фракций в широком диапазоне температур автороми [19, 54] предложена формула

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} \cdot \tau^{\left(\alpha_0+\alpha_1/\tau+\alpha_2\cdot\tau+\alpha_3\cdot\rho_4^{20}+\alpha_4\cdot\left(\rho_4^{20}\right)^2\right)}, \qquad (4.4)$$

где $\tau = T/293{,}16$; T– в К; α_0= –3,424; α_1=0,127; α_2= –0,0681; α_3=7,8042; α_4= –4,9641.

Формула ГрозНИИ: $$\left(\rho_4^{20}\right)_{уф} = \rho_o\left(t_{ср}/100\right)^n, \qquad (4.5)$$

где $\rho_o = 0{,}65 + 0{,}09\left(\rho_4^{20}\right)_н$; $n = 0{,}13 - 0{,}0011\cdot t_{зн}$.

Формула БашНИИНП: $$\left(\rho_4^{20}\right)_{уф} = \sqrt{2{,}841\left(n_{\mathrm{D}}^{20}\right)_{уф} - 3{,}468}, \qquad (4.6)$$

где $\left(\rho_4^{20}\right)_{уф}$ и $\left(\rho_4^{20}\right)_н$ – относительная плотность узкой фракции и нефти, из которой она выделена; $t_{ср}$ – средняя температура кипения узкой фракции, °С; $t_{зн}$ – температура застывания нефти, °С; $\left(n_{\mathrm{D}}^{20}\right)_{уф}$ – коэффициент рефракции узкой фракции.

Недостатком формулы ГрозНИИ является то, что она применима только для фракции, выделенной из этой же нефти, так как в формуле используются плотность и температура застывания этой нефти. Этот недостаток отсутствует в формуле БашНИИНП. Ею можно пользоваться для любых нефтепродуктов как прямогонного, так и деструктивного происхождения.

Для узких фракций вместо средней молекулярной температуры кипения в формулу подставляют температуру 50 % -ного отгона.

Можно рассчитать зависимость плотности от показателя преломления по уравнению [48]:

$$\rho_4^{20} = -2{,}09066 + 1{,}9937\cdot n_4^{20}. \qquad (4.7)$$

Уравнениям состояния посвящено множество работ [23, 24, 27, 28, 35, 36, 48, 55-66], при этом каждое из предложенных уравнений имеет свои достоинства и недостатки.

Существует распространенная запись зависимости плотности от температуры, которая имеет вид [24]

$$\rho_t = \rho_{20} - (T - 293{,}15), \tag{4.8}$$

где ρ_{20} – средняя температурная поправка плотности, кг/м^{3}град. Она является тангенсом угла наклона прямой плотности к оси температуры и характеризует изменение температуры на один градус.

Для углеводородных и других газов за стандартные условия принимают давление 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) и температуру 0 °С. Обычно определяют относительную плотность, т. е. отношение плотности газа к плотности воздуха (1,293 кг/м^3). Плотность любого газа при стандартных условиях может быть найдена как частное от деления его молекулярной массы на объем 1 кмоля, т. е. 22,4 м^3. Плотность газа ($\rho_г$, кг/м^3) при условиях (давлении P, МПа; температуре T, К), отличных от стандартных, можно определить по формуле

$$\rho_г = 1{,}18MP/T, \tag{4.9}$$

где M – молекулярная масса газа.

Плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. Эта зависимость имеет линейный характер и хорошо описывается формулой Д.И.Менделеева

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20), \tag{4.10}$$

где ρ_4^t – относительная плотность нефтепродукта при заданной температуре t; ρ_4^{20} – относительная плотность нефтепродукта при стандартной температуре (20 °С); t – температура, при которой определяется плотность нефтепродукта, °С; α – средняя температурная поправка плотности для нефтепродуктов (по справочнику).

В более широком интервале температуры, т. е. до 300 °С, зависимость плотности (кг/м^3) от температуры рассчитывается по уравнению А.К.Мановяна

$$\rho_4^t = 1000\rho_4^{20} - 0{,}58\cdot(t-20)/\rho_4^{20} - \left(t - 1200\cdot(\rho_4^{20} - 0{,}68)\right)\cdot(t-20)/1000. \quad (4.11)$$

Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов различных групп. Допуская аддитивность их объемов, среднюю плотность нефтепродукта находят по правилу смешения:

$$\rho_{ср} = \left(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + ... + \rho_n V_n\right)/\left(V_1 + V_2 + ... + V_n\right), \quad (4.12)$$

или

$$\rho_{ср} = \left(m_1 + m_2 + ... + m_n\right)/\left(m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2 + ... + m_n/\rho_n\right) \quad (4.13)$$

где ρ_1, ρ_2, ... , ρ_n – относительные плотности компонентов смеси; V_1, V_2, ... , V_n – соответственно их объемы; m_1, m_2, … , m_n – соответственно их массы.

Выбор того или иного из множества методов определения плотности нефтепродуктов зависит от его вязкости, требуемой точности определения и отводимого для анализа времени. Для быстрого определения плотности можно использовать различные эмпирические формулы.

Плотность перегретого водяного пара в интервале температуры среды 200 – 300 °С составляла от 0,460 до 0,379 кг/м^3 [17].

Таблица 4.1

Физико-химические свойства газовых конденсатов и их фракций [10]

	Месторождения	Молекулярная масса	Плотность	Содержание ароматических углеводородов, % масс.	Содержание нафтеновых углеводородов, % масс.	Содержание парафиновых углеводородов, % масс.
1	Северный Мубарек	118	765,8	21,5	28,5	50
2	Газли	129	777,4	24,7	31,4	43,9
3	Учкыр	123	778,0	28,9	39,5	31,6

Таблица 4.2

Плотность углеводородов на линии насыщения

при атмосферном давлении ρ, кг/м^3

Углеводороды	При температуре °С	Жидкость	Пар
Этан	-90	547	1,95
Пропан	-40	579,3	2,63
н-Бутан	2	599	3,07
н-Пентан	40	605,5	3,29
н-Гексан	70	613	3,36
н-Гептан	100	612,4	3,59
Октан	30	607,1	4,2
Нонан	20	717,6	
Декан	20	729,9	

Таблица 4.3

Плотность углеводородов на линии насыщения

при давлении 0,25 МПа, ρ, кг/м^3

Углеводороды	Жидкость	Пар	При температуре °С
Этан	525,5	4,7	-70
Пропан	553,1	5,88	-18
н-Бутан	569,6	6,98	28
н-Пентан	585,0	6,92	65
н-Гексан	582,2	7,54	100
н-Гептан	582,1	7,76	130
Октан	577,2	8,59	160
Нонан	608,4		150
Декан	608		170

В таблице 4.4 приведено изменение плотности и теплоемкости метана зависимости от изменения заданной температуры. Расчеты по определению теплоемкости проведены по выше приведенному уравнению А.К.Мановяна.

Таблица 4.4

Плотность фракций нефтегазоконденсатного сырья в зависимости от температуры по (4.4)

Темпе-ратура	Фр.1	Фр.2	Общая нафта	Легкая нафта	Керосин	Легкий газойль	Тяжелый газойль
20	679,40	722,50	731,10	718,30	774,87	841,05	879,12
30	670,56	714,68	722,35	710,08	768,36	834,72	875,51
40	661,51	706,66	714,51	701,96	761,51	829,23	870,82
50	652,27	698,45	706,46	693,63	754,47	823,55	865,93
60	642,82	690,03	698,22	685,11	747,22	817,66	860,84
70	634,76	681,41	689,77	676,39	739,78	811,58	855,55
80	–	672,59	681,13	667,47	732,14	805,29	850,05
90	–	663,58	672,28	–	724,29	798,81	844,36
100	–	654,36	663,24	–	716,25	792,12	838,47

Плотность перегретого водяного пара в интервале температуры среды от 200 – 300 ^{o}C меняется от 0,460 до 0,379 кг/м^3 [17].

4.2. Вязкость нефти, газового конденсата и их смесей, а также дистиллятных фракций

Коэффициент вязкости является одной из основных физико-химических констант, характеризующих вещество в жидком и газообразном

состоянии. Он входит в качестве одной из определяющих величин в критериальные уравнения гидродинамики, тепло- и массообменного процесса. По значению вязкости также судят о возможности распыления и прокачиваемости нефти и нефтепродуктов.

Для определения вязкости в широком интервале параметров состояния жидкостей и особенно многокомпонентных жидких смесей, какими являются нефть, газовые конденсаты и их дистиллятные фракции, надежные методы, основанные на теоретических предпосылках, отсутствуют, поэтому существующие расчетные уравнения носят эмпирический или полуэмпирический характер, пополненные экспериментальными данными [24].

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью:

$$\vartheta = 1/\mu . \qquad (4.14)$$

Наиболее распространенными методами для определения коэффициента динамической вязкости газов и жидкостей, и в частности, вязкости нефтей, газовых конденсатов и их дистиллятных фракций являются: метод капилляра – вязкость определяется при протекании исследуемой среды через трубки малого диаметра – капилляр; метод свободно подающего груза и катящегося по наклонной траектории шарика; метод колеблющегося диска или шара; метод вращения цилиндра.

Для углеводородов вязкость существенно зависит от их химического состава: она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения. Наличие боковых разветвлений в молекулах алканов и нафтенов и увеличение числа циклов также повышают вязкость. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду алканы – арены – цикланы.

Кинематическая вязкость определяется для относительно маловязких светлых нефтепродуктов и масел с помощью капиллярных вискозиметров (ГОСТ 33–2000 и ГОСТ 1929–87; вискозиметры типа ВПЖ, Пинкевича и др.).

Для вязких нефтепродуктов измеряется условная вязкость в вискозиметрах типа ВУ, Энглера и др. Истечение жидкости в этих вискозиметрах происходит через калиброванное отверстие по ГОСТу 6258–85.

Вязкость углеводородных газов и нефтяных паров подчиняется иным, чем для жидкостей, закономерностям. С повышением температуры вязкость газов возрастает. Эта закономерность удовлетворительно описывается формулой Сазерленда (4.15) или Фроста (4.16):

$$\mu_t = \mu_0 \cdot \left[(273 + C)/(T + C)\right] \cdot (T/273)^{1,5} \qquad (4.15)$$

$$\mu_t = \mu_0 \cdot (T/T_0)^m, \qquad (4.16)$$

где μ_t и μ_0 – динамическая вязкость газа при температуре T и T_0, Па·с; C и m – постоянные для каждого газа.

Для приближенных расчетов принимаем, что

$$C = 1{,}22 \cdot T_{кип}. \qquad (4.17)$$

В [31] для расчета коэффициента кинематической вязкости нефтей и жидких нефтяных фракций рекомендуется уравнение Вальтера

$$\lg\lg\left(\nu + 0{,}8 \cdot 10^{-6}\right) = a + b\lg(T), \qquad (4.18)$$

где ν, м^2/с; a и b – константы, зависящие от природы вещества и определяемые двумя значениями вязкости при двух значениях температуры.

А.С.Эйгенсон и Е.Г.Ивченко [67] на основе обработки экспериментальных данных для узких фракций сернистых и высокосернистых нефтей предложили видоизмененную формулу Вальтера

$$\lg\lg\left(\nu + 0{,}8 \cdot 10^{-6}\right) = 2{,}96\left(3{,}696 - \lg T\right)\left(1 + t_{bm}/100 - 4{,}763\right). \qquad (4.19)$$

В работах Л.П.Филиппова [60, 68] сопоставлены значения вязкости нефтяных фракций с известной молярной массой M и вязкостью нормальных алканов ν_{20}^A при 20 °С, интерполированной к тем же значениям M.

Для нефтепродуктов, у которых $M \leq 160$ $\nu_{20}/\nu_{20}^A \approx 1$, поэтому

$$\ln(\nu_{20}) = \ln(\nu_{20}^{A}) = \left(-5{,}29 + 1{,}26 \cdot M^{0{,}5} - 0{,}07M\right)/\left(1 - 0{,}617 \cdot M^{0{,}5}\right). \quad (4.20)$$

Для 160 <*M*< 200

$$\ln(\nu_{20})/\ln(\nu_{20}^{A}) = 0{,}955\left(1 - 0{,}435(M/100)\right)/\left(1 - 0{,}453(M/100)\right). \quad (4.21)$$

Таблица 4.5

Значения *C* и *m* для газов и паров

Газ	Температура, К	*C*	*m*	$\mu_0 \cdot 10^6$, Па·с
H_2O	373-623	673	1,2	8,238
CH_4	293-523	164	0,76	10,39
C_2H_6	293-523	252	0,90	8,6
C_3H_8	293-523	278	0,92	7,502
n - C_4H_{10}	293-593	377	0,97	6,835
n – C_5H_{12}	395-579	382,8	0,99	6,355
n - C_6H_{14}	394-580	436,1	1,03	5,904
n – C_7H_{16}	373-525	445	1,05	5,247
n - C_8H_{18}	373-523	337	1,02	4,835
C_6H_6	403-586	447,5	1,00	6,982
C_7H_8	333-523	370	0.89	6,610

Коэффициент кинематической вязкости нефтей и нефтепродуктов ($\nu \cdot 10^6$, м^2/с) Л.П.Филиппов также рекомендует определять из соотношения

$$8{,}8/\left(\rho \cdot M^{0{,}5}\right) = \left(0{,}69 + 0{,}0371/\nu\right) \cdot \left[1 - 0{,}237\exp\left(-8{,}225/\nu\right)\right]. \quad (4.22)$$

Формула (4.22), как и (4.20) и (4.21), получена при 293 К, однако, они все могут быть распространены и на более широкий температурный диапазон.

Как видно из табл. 4.6 с увеличением числа атомов углерода в молекуле паров и газов углеводорода наблюдается уменьшение показателя динамической вязкости.

Динамическая вязкость перегретого водяного пара в интервале температуры среды от 200 – 300 ^{0}C меняется от 16,18·10^{-6} до 20,29·10^{-6} (Па·с).

Таблица 4.6

Таблица динамической (μ) и кинематической (ν) вязкостей жидких и газообразных углеводородов при температуре 200 ^{o}C и давлении 0,26 МПа

№	Углеводороды	газ, $\mu\cdot10^6$, Па·с	жидкость, $\mu\cdot10^4$, Па·с	газ, $\nu\cdot10^6$, м/с^2	жидкость, $\nu\cdot10^7$, м/с^2
1	Водяной пар	16,2	–	12,6	–
2	Этан	11,1	1,29	2,39	2,45
3	Пропан	10,1	1,40	2,01	2,60
4	Бутан	9,46	1,45	1,73	2,61
5	Пентан	8,97	1,49	1,49	2,62
6	Гексан	8,56	1,53	1,24	2,64
7	Гептан	8,21	1,57	1,00	2,66
8	Октан	8,16	1,59	0,85	2,72
9	Нонан	8,11	1,66	0,76	2,83
10	Декан	–	1,88	–	3,17
11	Ундекан	–	2,11	–	3,52
12	Додекан	–	2,35	–	3,87
13	Тридекан	–	2,61	–	4,21
14	Тетрадекан	–	2,92	–	4,64
15	Пентадекан	–	3,26	–	5,11

Таблица 4.7

Динамическая (μ) и кинематическая (ν) вязкость отпаривающих агентов в жидком и газообразном состоянии при температуре 200 °С и давлении 0,26 МПа

№	Отпаривающие агенты	газ, $\mu \cdot 10^6$, Па·с	жидкость, $\mu \cdot 10^4$, Па·с	газ, $\nu \cdot 10^6$, м/с^2	жидкость, $\nu \cdot 10^7$, м/с^2
1	Пары из ГФУ	9,86	1,43	1,90	2,61
2	Пары ЛН	8,56	1,53	1,24	2,64

Вязкость природных газов известной молекулярной массы или относительной плотности (по воздуху) при атмосферном давлении и заданной температуре может быть определена по кривым. Вязкость паров некоторых углеводородов [$\mu \cdot 10^{-6}$ Па·с]: CH_4 – 10,39; C_2H_6 – 8,6; C_3H_8 – 7,502; *н*–C_4H_{10} – 6,835; *н*–C_5H_{12} – 6,355; *н*–C_6H_{14} – 5,904; *н*–C_7H_{16} – 5,247; *н*–C_8H_{18} – 4,835; C_6H_6 – 6,982; C_7H_8 – 6,610.

Таблица 4.8

Динамическая (μ) и кинематическая (ν) вязкость отпариваемых фракций в жидком и газообразном состоянии при температуре 200 °С и давлении 0,26 МПа

№	Отпариваемая фракция	газ, $\mu \cdot 10^6$, Па·с	жидкость, $\mu \cdot 10^4$, Па·с	газ, $\nu \cdot 10^6$, м/с^2	жидкость, $\nu \cdot 10^7$, м/с^2
1	Фракция 1	8,56	1,53	1,24	2,64
2	Фракция 2	8,16	1,59	0,85	2,72

Таблица 4.9

Динамическая (μ) и кинематическая (ν) вязкость жидких углеводородов при температуре 100 °С и атмосферном давлении

№	Углеводороды	$\mu \cdot 10^4$, Па·с	$\nu \cdot 10^7$, м/с^2
1	Гептан	2,42	4,10
2	Октан	2,44	4,19
3	Нонан	2,72	4,63
4	Декан	2,88	4,85
5	Ундекан	4,39	7,32
6	Додекан	5,10	8,39
7	Тридекан	5,98	9,65
8	Тетрадекан	6,85	10,9
9	Пентадекан	7,86	12,3

Таблица 4.10

Динамическая (μ) вязкость жидких углеводородов и их насыщенных паров при давлении 0,26 МПа

№	Углеводороды	пар, $\mu \cdot 10^5$, Па·с	Жидкость	
			при температуре °С	$\mu \cdot 10^4$ Па·с
1	Этан	1,41	-70	1,29
2	Пропан	1,25	-20	1,40
3	Бутан	1,20	30	1,41
4	Пентан	1,07	60	1,62
5	Гексан	1,02	100	1,53

6	Гептан	0,95	130	1,54
7	Октан	0,87	165	1,48
8	Нонан	–	175	1,59
9	Декан	–	150	1,60
10	Ундекан	–	176	2,41
11	Додекан	–	100	5,10
12	Тридекан	–	200	2,60
13	Тетрадекан	–	100	6,85
14	Пентадекан	–	100	7,86

Таблица 4.11

Динамическая (μ) вязкость углеводородных отпаривающих агентов в жидком состоянии и их насыщенных паров при давлении 0,26 МПа

№	Отпаривающий агент	пар, $\mu \cdot 10^5$, Па·с	Жидкость	
			при температуре °С	$\mu \cdot 10^4$ Па·с
1	Пары из ГФУ	1,20	30	1,41
2	Пары ЛН	1,02	100	1,53

Таблица 4.12

Динамическая (μ) вязкость отпариваемых фракций в жидком состоянии и их насыщенных паров при давлении 0,26 МПа

№	Отпариваемая фракция	$\mu \cdot 10^5$, пар, Па·с	Жидкость	
			при температуре °С	$\mu \cdot 10^4$ Па·с
1	Фракция 1	1,02	100	1,53
2	Фракция 2	0,87	165	1,48

Таблица 4.13

Кинематическая вязкость фракций нефтегазоконденсатного сырья, $\nu \cdot 10^7$, м/с^2

Общая нафта	Легкая нафта	Керосин	Легкий газойль	Тяжелый газойль
2,37	2,59	1,15	1,07	1,01

Вязкость перегретого водяного пара в интервале температуры среды 200 – 300 ºС меняется от $16{,}18 \cdot 10^{-6}$ до $20{,}29 \cdot 10^{-6}$ Па·с [17].

4.3. Точки кипения углеводородов

Основные физико-химические характеристики используются при идентификации фракций нефтей и газовых конденсатов, а также применяются в расчетах технологических параметров процессов переработки нефтегазоконденсатного сырья. Поэтому при отсутствии какого–либо ФХС возникает проблема его прогнозного расчета.

Если известна кривая разгонки ИТК, то расчет характеристических точек кипения может быть выполнен путем пересчета кривой ИТК в кривую разгонки по Энглеру. Данная широкая фракция разбивается на N узких фракций, соответствующих числу зафиксированных температур T_i, остатков перегоняемого образца, и находятся средняя температура кипения $\bar{T}_b$ для каждой из них

$$\overline{T}_{bi} = \left(T_i + T_{i+1}\right)/2 \,. \qquad (4.23)$$

При разгонке по ГОСТу 11011-82 измеряются массовые доли g_i и относительные плотности $(\rho_4^{20})_i$ пагонов. По этим данным можно рассчитать значения объемных r_i и мольных x_i долей узких фракций:

$$r_i = \left(g_i / \left(\rho_4^{20}\right)_i\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{N} \left[g_i / \left(\rho_4^{20}\right)_i\right]\right), \quad (4.24)$$

$$x_i = \left(g_i / M_i\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{N} \left[g_i / M_i\right]\right), \quad (4.25)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность при температуре 20 °С;

При расчете T_{bV} смесей неизвестного состава ошибки прогноза будут выше, по крайней мере из-за значительно более высокой погрешности определения переменной *M*. Поэтому для получения объективных оценок проведено сравнение рассчитанных значений T_{bV} с экспериментальными данными. Авторы работы [63] предложили двухпараметрическую корреляцию для расчета средней молярной массы или относительной плотности. В оригинале формула имеет вид

$$\rho_4^{20} / M = 1 \Big/ \left(a_1 + a_2 \cdot T_{bV}^{a_3}\right), \quad (4.26)$$

где *M* – молярная масса; a_1 = 0,0694297; a_2 = 0,5078154; a_3 = 2,394693.

Решив уравнение (2.49) относительно T_{bV}, получим

$$T_{bV} = \exp\left[\left(1/a_3\right) \cdot \ln\left(M \Big/ \left(a_2 \cdot \rho_4^{20}\right) - \left(a_1 / a_2\right)\right)\right]. \quad (4.27)$$

Формула (2.50) рекомендуется в следующем диапазоне параметров: *M*= 76–460 кг/кмоль; $\rho_4^{20} = 0{,}654 - 0{,}972$.

Рекомендуется для прогнозных расчетов T_{bV} (в К) трехпараметрическое уравнение, полученное аппроксимацией данных:

$$\begin{aligned} T_{bV} = \exp\Big[&3{,}321052 + 0{,}5106442 \cdot \left(\ln M + \rho_4^{20} \cdot \ln n_D^{20}\right) - \\ &- 4{,}290274 \cdot 10^{-5} \cdot M + 0{,}2105286 \cdot \rho_4^{20}\Big]. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Средняя температура кипения смеси определяется по формуле

$$T_{ср.мол} = \left(T_1 m_1 + T_2 m_2 + \ldots + T_n m_n\right) \Big/ \left(m_1 + m_2 + \ldots + m_n\right), \quad (4.29)$$

где T_1, T_2, ... , T_n – температуры кипения компонентов, К; m_1, m_2, ... , m_n – массовые доли компонентов и смеси.

Таблица 4.14

Определение средней температуры кипения углеводородов, ºС

Фр.1	Фр.2	Общая нафта	Легкая нафта	Керосин	Легкий газойль	Тяжелый газойль
69	126	124	72	226	298	332

4.4. Давление насыщенных паров углеводородов

Как известно, летучесть химически чистой жидкости измеряется давлением ее паров в условиях равновесия с жидкой фазой. В сложной смеси летучесть компонентов определяется их парциальными давлениями. По законам Рауля и Дальтона в условиях равновесия парциальные давления компонента в паровой и жидкой фазах равны между собой:

$$P \cdot y_i^{'} = P_i^o \cdot x_i^{'}, \qquad (4.30)$$

где P – общее давление в системе; P_i^o – давление насыщенных паров чистого компонента при температуре системы; $y_i^{'}$ и $x_i^{'}$ - мольные концентрации компонента соответственно в парах и жидкости.

Реальные газы и нары не подчиняются законам Дальтона и Рауля, и в условиях высоких давлений требуется введение соответствующих поправок. Однако равенство (4.30) может быть сохранено, если вместо P и P_i^o ввести значения f_P и f_P^o являющиеся некоторыми функциями состояния вещества и называемые фугитивностью, или летучестью. Тогда уравнение (4.30) будет иметь вид

$$f_P \cdot y_i^{'} = f_p^o \cdot x_i^{'}. \qquad (4.31)$$

Для идеальных газов фугитивность равно давлению насыщенных паров. Фугитивность реальных паров и газов равна давлению их насыщенных паров только при высоких степенях разрежения, когда они подчиняются законам идеальных газов. На практике для приближенного определения фугитивности пользуются приведенными графиками в справочных литературах. На этих графиках приводиться зависимость безразмерного отношения фугитивности к давлению f_P^o / P^o от приведенных давлений и температур.

Нефть и нефтепродукты характеризуются определенным давлением насыщенных паров, или упругостью нефтяных паров. Давление насыщенных паров является нормируемым показателем для авиационных и автомобильных бензинов, косвенно характеризующим испаряемость топлива. Для жидкостей неоднородного состава, таких, как бензины, давление насыщенных паров при данной температуре является сложной функцией состава бензина и зависит от объема пространства, в котором находится паровая фаза. Давление насыщенных паров резко увеличивается с повышением температуры. При одной и той же температуре большим давлением насыщенных паров характеризуются более легкие нефтепродукты.

Для определения давления насыщенных паров существует несколько методов. Однако в нефтепереработке вследствие своей простоты широкое применение получил стандартный метод с использованием бомбы Рейда [11,42]. Определение давления паров в бомбе Рейда дает приближенные результаты, служащие только для сравнительной оценки качества моторных топлив. Более точные абсолютные значения давления насыщенных паров получаются при использовании аппарата НАТИ, с помощью которого давление насыщенных паров можно определить в широком интервале температур и при различных соотношениях между объемами паровой и жидкой фаз.

В технологических расчетах часто приходится производить пересчет температур с одного давления на другое или давления при изменении температуры. Для этого имеется множество формул. Наибольшее применение получила формула Ашворта

$$\lg(P) = 2{,}68 \cdot [1 - f(T)/f(T_0)], \qquad (4.32)$$

$$f(T) = \left(1250/\left(\sqrt{T^2 + 108000} - 307{,}6\right)\right) - 1, \quad f(T_o) = \left(1250/\left(\sqrt{T_0^2 + 108000} - 307{,}6\right)\right) - 1,$$

где P – давление насыщенных паров, МПа; T – температура кипения при давлении P, К; T_0 – температура кипения при давлении 10^5 Па (для нефтяной фракции – средняя температура кипения), К.

Уточненная В. П. Антонченковым формула Ашворта имеет вид

$$\lg(P) = A[1 - (T_0 \lg T_0 / t \lg T)\lg B], \qquad (4.33)$$

где A=2,9+0,01257T_0–0,058·M+0,0000482·T_0·M; B=10+0,5·$10^{-6}/T_0+T \cdot M^2$; M – молекулярная масса нефтяной фракции.

В формуле (4.33) давление насыщенных паров является функцией не только T и T_0, но и молекулярной массы углеводорода (фракции). Точность расчета по формуле (4.33) выше, чем по формуле Ашворта.

Для пересчета температуры и давления удобно также пользоваться графическими методами. Наиболее распространенным графиком является график Кокса [11,13,41]. Для пересчета давления насыщенных паров углеводородов и их смесей в зависимости от температуры используется также график Максвелла [11,13,41,69].

Давление насыщенных паров смесей и растворов в отличие от индивидуальных углеводородов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Для растворов и смесей, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона, общее давление насыщенных паров смеси ($P^o_{см}$) может быть вычислено по формулам: $P^o_{см} = \sum p_i$; $p_i = P_i^o \cdot x_i^{'}$, где p_i - парциальное давление компонента смеси при заданной температуре; P_i^o -

давление насыщенных паров компонента смеси; $x_i^{'}$ - мольная доля компонентов смеси.

Коэффициент относительной летучести - отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температуре и давлении: $\alpha = K_1/K_2$, где K_1 и K_2 - константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1>K_2$ то $\alpha>1$.

Коэффициент относительной летучести косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha >> 1$, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина, а снижается. Вблизи критической области значение коэффициента, а приближается к единице.

Таблица 4.15

Давление насыщенных паров некоторых компонентов нефтегазоконденсатного сырья

№	Углеводороды	молекулярная масса, М, кг/кмоль	Давление насыщенных паров при 473К, Па [3]
1	Водяной пар	18	1052
2	Этан	30	20000
3	Пропан	44	13157
4	Бутан	58	7100
5	Пентан	72	3289
6	Гексан	86	1973
7	Гептан	100	1052
8	Октан	114	590
9	Нонан	128	329
10	Декан	142	197

11	Ундекан	156	131
12	Додекан	170	80
13	Тридекан	184	50
14	Тетрадекан	198	26
15	Пентадекан	212	17

Таблица 4.16

Давление насыщенных паров углеводородных отпаривающих агентов

№	Отпариваемая фракция	Средняя молекулярная масса, *M*, кг/кмоль	Давление насыщенных паров при 473К, P_i,Па [3]
1	Фракция 1	88	1969
2	Фракция 2	113	605

Таблица 4.17

Давление насыщенных паров отпариваемых фракций нефтегазоконденсатного сырья

№	Отпаривающие агенты	Молекулярная масса, *M*, кг/кмоль	Давление насыщенных паров при 473К, P_i, Па
1	Пары из ГФУ	49,4	10200
2	Пары ЛН	91	1895

4.5. Теплоемкость нефти, газового конденсата, их смесей и дистиллятных фракций

Все процессы переработки нефти и газа связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, т. е. подводом или отводом тепла. Поэтому определение ТФС нефти, газового конденсата и их дистиллятных фракций является особо важным процессом. Лабораторное определение

тепловых свойств – дело весьма сложное. Исходя из этого, в процессе расчета технологических параметров применяются обобщенные эмпирические формулы или графики. При расчетах аппаратов нефтеперерабатывающих заводов приходится пользоваться такими значениями тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов, как температура кипения, теплоемкость, энтальпия и т.д.

Фракционный состав, особенно светлых товарных нефтепродуктов и широких фракций, часто определяют перегонкой в аппарате Энглера [74], что значительно проще ректификации. Кривая разгонки по Энглеру позволяет достаточно надежно определить характеристические температуры кипения фракций. Однако при расчете фазовых равновесий предпочтительнее иметь кривую ИТК. Для получения такой кривой предложен ряд эмпирических процедур.

Например, для светлых нефтепродуктов известна методика БашНИИНП [75]. Основываясь на том, что разность температур, полученных при разгонке товарного нефтепродукта по ИТК и Энглеру, в определенной точке выкипания нефтепродукта является почти постоянной, можно записать

$$T_{ИТК} = T_{Энгл} + \Delta T \,. \qquad (4.34)$$

Формулы для расчета температурной поправки ΔT приведены в работе [75].

В зависимости от условий определения различают изобарную массовую теплоемкость (c_P), изохорную теплоемкость (c_V), теплоемкость в состоянии насыщения. Теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме.

Теплоемкость нефтепродукта парафинового основания при одной и той же температуре приблизительно на 15 % выше теплоемкости нефтепродукта нафтенового основания или ароматизированного, имеющего ту же плотность. Теплоемкость нормальных углеводородов выше теплоемкости изомеров.

С повышением температуры теплоемкость жидких углеводородов повышается. С увеличением плотности и молекулярной массы теплоемкость углеводородов уменьшается, за исключением ароматических, для которых характерно возрастание теплоемкости.

Для жидкостей изобарная теплоемкость незначительно превышает изохорную – $c_P \approx c_V$.

Для расчета удельной теплоемкости жидких нефтепродуктов (в кДж/кг·К) широко используется эмпирическое уравнение Крэга

$$c_t = \left[0{,}7615 + 0{,}0034 \cdot (T - 873)\right] \Big/ \sqrt{\rho_{15}^{15}}\,, \qquad (4.35)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефтепродуктов; T – температура, при которой определялась теплоемкость, К.

Средняя удельная теплоемкость определяется уравнением

$$c_{CP} = Q/\left(T_2 - T_1\right). \qquad (4.36)$$

Для определения теплоемкости нефтей и фракций любого состава предложена следующая формула:

$$c_P = 1{,}5072 - \left(1{,}7182 - 1{,}5072\rho_4^{20}\right) \cdot \left(T - 223\right)/100\,. \qquad (4.37)$$

Теплоемкость углеводородных газов и нефтяных паров в отличие от жидких нефтепродуктов зависит не только от их химического состава и температуры, но и от давления. Для идеальных газов изобарная массовая теплоемкость больше изохорной, т. е.

$$c_P - c_V = R\,, \qquad (4.38)$$

где R – газовая постоянная, равная 8,315 кДж/(кг·К).

Такое же соотношение справедливо для истинной мольной теплоемкости

$$\overline{c}_P - \overline{c}_V = \overline{R}\,, \qquad (4.39)$$

где $\overline{c}_P$ и $\overline{c}_V$ – истинные мольные теплоемкости соответственно при постоянном давлении и объеме, кДж/(кмоль·К); $\overline{R}$ – универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль·К).

Истинные мольные теплоемкости определяются по формулам

$$\overline{c}_P = M \cdot c_P \quad \text{и} \quad \overline{c}_V = M \cdot c_V , \tag{4.40}$$

где M – молекулярная масса нефтепродукта.

Истинная мольная теплоемкость газообразных углеводородов с повышением температуры и молекулярной массы возрастает. При одном и том же числе углеродных атомов в молекуле наибольшая теплоемкость соответствует углеводородам парафинового ряда.

Влияние давления на истинную мольную теплоемкость нефтепродуктов в паровой фазе проявляется при давлении выше 0,5 МПа. Истинная мольная изобарная теплоемкость углеводородов в паровой фазе

$$\overline{c}_P = \overline{c}_{P_0} + \Delta\overline{c}_P . \tag{4.41}$$

Удельную массовую теплоемкость нефтепродукта в паровой фазе при атмосферном давлении можно рассчитать по уравнению Бальке и Кэй

$$c_P = (1{,}8T + 211)(0{,}146K - 0{,}41) \cdot \left(4 - \rho_{15}^{15}\right) / 1541, \text{ [кДж/(кг·К)]}, \tag{4.42}$$

где K – характеристический коэффициент; ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефтепродукта; T – температура, при которой определяется теплоемкость, К.

Широко известна методика расчета теплоемкости жидких нефтепродуктов Крэга [78]:

$$c = (0{,}00081 \cdot t) \cdot 4{,}187 \Big/ \sqrt{\rho_{15}^{15}}, \tag{4.43}$$

где t – температура, °С; c – удельная теплоемкость, кДж/(кг·К).

Таблица 4.18

Результаты определения теплоемкости газов по уравнению Бальке и Кэй (при температуре *T*=293 К)

Газы	C_P, кДж/(кг·К)
Метан	2,0621
Этан	1,6615
Пропан	1,2444
Бутан	0,8150

Таблица 4.19

Изменение теплоемкости метана зависимости от заданной температуры

t ^{0}C	C_P, кДж/(кг·К)
20	2,0621
40	2,1742
60	2,2874
80	2,4016
100	2,5170
120	2,6334
140	2,7508
160	2,8694
180	2,9890
200	3,1096

Широко известна методика расчета теплоемкости жидких нефтепродуктов американского ученого Крэга [3], который работал в области определения тепловых свойств нефтяных фракций:

$$C = \left(4{,}187 \Big/ \sqrt{\rho_{15}^{15}}\right) * (0{,}00081 \cdot t), \qquad (4.44)$$

где *t*- температура, ^{o}C; *C*- удельная теплоемкость, кДж/(кг·К).

Впоследствии им же была получена уточненная зависимость, более полно учитывающая химический состав фракции путем ввода в расчет фактора парафинистости *K*.

Теплоемкость газообразных предельных углеводородов C_p, кДж/(кмоль·К) в зависимости от числа *N* углеродных атомов в молекуле [4], можно определить по формуле

$$C_p = 1{,}3314 + 10{,}8857N. \qquad (4.45)$$

Для расчета средней теплоемкости жидких нефтепродуктов предложены уравнения:

$$C_p = 1{,}444 + 0{,}00371(T - 273) * \left(2{,}1 - \rho_{15}^{15}\right), \quad \text{кДж/(кг·К)}; \qquad (4.46)$$

$$C_p = \left[(0{,}403 + 0{,}009t) / \sqrt{\rho_{15}^{15}}\right] * \left(0{,}0547\,\mathrm{K}_{\chi} + 0{,}35\right), \quad \text{ккал/(кг·}^0\text{C)}, \qquad (4.47)$$

где T, t – температуры, выраженные в K и $°C$ соответственно; K_x — характеризующий фактор.

Нами исследованы методики расчетов и проведены расчеты по определению теплоемкости углеводородных фракций (C_p) атмосферной перегонки, нефти и газоконденсатного сырья, а также их смесей. В литературах приводиться обзор и рекомендуется довольно большое число формул и методов для расчета C_p фракций при атмосферном давлении [1-5,7].

При проведении экспериментов по определению теплоемкости наилучшие результаты для прямогонных фракций дали формулы Ватсона-Нильсона [8], Фаллона-Ватсона [9] и методики ГНИ [10].

Таблица 4.20

К определению теплоемкости (*Ср*) Гиссарской нефти по формуле Ватсона-Нильсона (температура образца *t*=20 ºС)

Плотность нефти, кг/м^3	784	789	794	799	804
Средняя температура кипения T_{bv}, ºС	192	194	196	198	200
Характеристический фактор Ватсона, K_w	12,016	11,957	11,898	11,841	11,784
Теплоемкость C_p, кДж/кг·К	2,026	2,012	1,999	1,986	1,973

Формула Ватсона-Нильсона широко исследована и многосторонне сопоставлена с рядом формул, приведенных для определения теплоемкости углеводородных фракций, находящихся под атмосферным давлением. Литературный обзор подтверждает широкое применение этого метода

расчета теплоемкости. Она включает самые необходимые физико-химические параметры исследуемого углеводорода и с использованием немногих факторов можно получить довольно точные показатели теплоемкости.

Формула Ватсона-Нильсона [8]:

$$C_p=(1{,}46538+0{,}230274\cdot K_w)\cdot((0{,}6811-0{,}308\cdot \rho_{15}^{15})+(0{,}000815-$$

$$-0{,}000306\cdot \rho_{15}^{15})\cdot(1{,}8\cdot t+32)), \qquad (4.48)$$

где K_w - характеристический фактор Ватсона, учитывающий различия в групповом углеводородном составе. Этот фактор зависит от средней объемной температуры кипения (T_{bV}) исследуемого углеводорода и его плотности (ρ_{15}^{15}):

$$K_w=1{,}216(T_{bV})^{1/3}/\rho_{15}^{15}. \qquad (4.49)$$

Средняя объемная температура кипения технологических фракций определялась по кривым разгонки нефтей по формуле:

$$T_{bV}=(T_0+4T_{50}+T_{100})/6, \qquad (4.50)$$

где T_0, T_{50}, T_{100} - температура кипений остатка нефтепродукта, соответствующие выкипанию 0, 50 и 100 % исходного объема образца.

Авторами статьи формула Ватсона-Нильсона включена в компьютерную программу расчета теплоемкости нефтяных фракций при атмосферном давлении.

Для выполнения этого расчета определены температуры начала, 50 % и конца кипения, а также средняя температура кипения Гиссарской нефти разных образцов. На основе проделанных определений рассчитан характеристический фактор Ватсона. Полученные результаты приведены в табл. 4.20. По формуле Ватсона-Нильсона (4.48) определена теплоемкость Гиссарской нефти.

Таблица 4.21

К определению теплоемкости (*Ср*) Газлинской нефти по формуле Ватсона-Нильсона (температура образца *t*=20 °С)

Плотность нефти, кг/м^3	776	781	786	791	798
Средняя температура кипения T_{bv}, К	175,2	177,2	179,2	181,2	183,2
Характеристический фактор Ватсона, K_w	11,991	11,932	11,874	11,816	11,730
Теплоемкость C_p, кДж/кг·К	2,035	2,021	2,008	1,994	1,975

Определены теплофизические свойства и рассчитана теплоемкость Газлинской нефти по приведенной методике Ватсона-Нильсона различных образцов (табл. 4.21).

Таким образом, исходя из приведенных данных в таблицах 4.20 и 4.21, можно выявить тенденцию снижения теплоемкости по мере повышения плотности Газлийской и Гиссарской нефтей, находящихся под атмосферным давлением и при постоянной температуре 20 °С. В пределах изменения плотности 784–804 г/см^3 теплоемкость Гиссарской нефти при температуре 20 °С снизалась с 2,026 до 1,973 кДж/(кг·К), а Газлийской в пределах изменения плотности 776–798 г/см^3 с 2,035 до 1,975 кДж/(кг·К).

Таблица 4.22

Теплоемкость нефтегазоконденсатного сырья и его фракций в зависимости от температуры, кДж/(кг·К)

Фракция 1	Фракция 2	Общая нафта	Легкая нафта	Керосин	Легкой газойль	Тяжелый газойль
2,280	2,250	2,210	2,290	2,010	1,965	1,950

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований, повышения эффективности процесса разделения нефтегазоконденсатного сырья в укрепляющей колонне с использованием паров легкой нафты в качестве отпаривающего агента, выведены следующие общие выводы по данной диссертационной работе.

При распределении компонента смеси – гексана, значение β_y [м/ч] водяного пара составляет $5{,}7\cdot10^3$, в углеводородных отпаривающих агентах $14{,}5\cdot10^3 \div 18{,}7\cdot10^3$, а при распределении октана водяной пар имеет значение этого параметра $5{,}32\cdot10^3$, углеводородные отпаривающие агенты имеют значения этого параметра $13{,}5\cdot10^3 \div 17{,}2\cdot10^3$ (с учетом углеродного состава C_2–C_7). Среднее значение коэффициента массоотдачи в паровой фазе при отпаривании фракций (фр.1 и фр.2) нефтегазоконденсатного сырья водяным паром составило $5{,}52\cdot10^3$ м/ч, а значение коэффициента массоотдачи при отпаривании углеводородными парами из ГФУ – $14{,}1\cdot10^3$ м/ч, парами легкой нафты – $15{,}5\cdot10^3$ м/ч. Степень интенсификации массоотдачи ($I_\beta = \beta / \beta_{в.п.}$) при применении углеводородных паров (паров из ГФУ и ЛН) вместо водяного пара, используемых в качестве отпаривающего агента, показывает увеличение коэффициента массоотдачи в паровой фазе в среднем в 2,75 раза.

Исследования толщины пограничной диффузионной пленки при ректификации нефтегазоконденсатного сырья с использованием углеводородных отпаривающих агентов показали, что толщина этих пленок, образуемых в паровой фазе, в среднем в 5,36 раза меньше толщины, образуемой водяным паром. В свою очередь уменьшение толщины пограничной диффузионной пленки способствует ускорению процесса массообмена между фазами, участвующими в процессе перегонки. Толщина пограничной пленки при отпаривании фр.1 и фр.2 нефтегазоконденсатного сырья парами из ГФУ и ЛН уменьшается в 7,21 раза относительно водяного пара. Степень увеличения коэффициента массопередачи при ректификации

нефтегазоконденсатного сырья составила в среднем 1,25 раз в зависимости от вида применяемого отпаривающего агента и распределяемой фракции.

Сравнение температур кипений показывает, что при использовании углеводородного отпаривающего агента, снижение температур конца кипения дистиллятовна 3-7 ^{o}C, и повышение начало кипения керосиновой и дизельной фракций на 4-5 ^{o}C. Расчетным путем показано, что применение паров легкой нафты в качестве отпаривающего агента при ректификации нефтегазоконденсатного сырья дает возможность уменьшить наложение фракций на 2-6 ^{o}C.

Результаты исследований содержания светлых продуктов в составе газоконденсатного сырья показывают, что бензиновая фракция меняется от 64 % в Гиссарском, до 90,3 % в поступаемого из Шуртана, керосиновая фракция - от 5 % в Шуртанском до 19% в Газлийском и газойлевая фракция наименьше в составе газоконденсата поступаемого из Шуртана 1,2 %, а наибольшее количество в Газлийском. В лабораторных условиях проведено исследование фракционного состава Гиссарского газового конденсата и Газлийской нефти, а также их смеси в соотношении 70/30. Также исследован фракционный состав общей нафты, керосина, легкого и тяжелого газойлей получаемых из этих углеводородов. Исследования теплоемкости показывают тенденцию снижения по мере повышения плотности Газлийской и Гиссарской нефтей, находящихся под атмосферным давлением и при постоянной температуре 20 ^{o}C. В пределах изменения плотности 784–804 кг/м^{3} теплоемкость Гиссарской нефти при температуре 20 ^{o}C снизалась с 2,026 до 1,973 кДж/(кг·К), а Газлийской в пределах изменения плотности 776–798 кг/м^{3} с 2,035 до 1,975 кДж/(кг·К).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1991. – 783 с.

2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов: В 2 кн. М.: Химия, 1995. – 368 с.

3. Кафаров В.В. Основы массопередачи 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1979. С. 187-194.

4. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 677 с.

5. Айнштейн В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии кн.1. М.: Логос; Высшая школа, 2003. – 887 с.

6. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломассообмен: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. испр. и доп. М.: Издательство МЭИ, 2005. – 550 с.

7. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под. ред. Глаголевой О.Ф., Капустина В.М. М.: Химия, Колос С, 2006. – 400 с.

8. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. –672 с.

9. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа // Учебное пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия, 2001. – 568 с.

10. Танатаров М.А. Расчет установок переработки нефти Ч. 1. М.: Химия, 1992. – 445 с.

11. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С. Карманный справочник нефтепереработчика / Под ред. Рудина М.Г. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 336 с.

12. Казарян В.А. Теплофизические свойства индивидуальных

углеводородов и газовых конденсатов. М.: Техника. ООО «Тума групп», 2002. – 447 с.

13. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Под ред. Григорьева Б.А., Богатое Г.Ф., Герасимов А.А. М.: Издательство МЭИ, 1999. – 372 с.

14. Захарова А.А. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Academia, 2006. –С. 307-369.

15. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа Учебное пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия, 2001. – 568 с.

16. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. –М.: РАН, Academia, 2002. 261 с.

17. Нижегородцев В.И., Нижегородцева С.В., Нижегородцева Т.В. Способ ректификации нефти или нефтепродуктов. Патент Российской Федерации. № 2118980, от 1998. 20.09.

18. Зигберт Г.К., Пролесковский Р.Ю., Сухоносов В.С. Устройство для разделения углеводородных смесей. Патент Российской Федерации. № 2105591 // БИ. 1998. № 6.

19. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учебное пособие для вузов / Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Л.: Химия, 1990. – 240 с.

20. Экспериментальное исследование термодинамических свойств и коэффициентов переноса газоконденсатов и легких фракций нефтей в жидкой и паровой фазах // Отчет о НИР/Калининград. Техн. ин-т рыб. пром. и хоз. Калининград, 1993. – 107 с.

21. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: Изд. ЦНИИТЭнефтхим, 2003. – 504 с.

22. Богатов Г.Ф. Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: Дис.... докт. техн. наук. Грозный, 1992.

– 424 с.

23. Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов (серия «Современные нефтегазовые технологии»). М.: Ижевск, 2003. – 328 с.

24. Болдырев Д.М. Разработка метода расчета вязкости нефтепродуктов: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный, 1994. – 227 с.

25. Ставцев А.Ф., Выричек А.Л. Расчет свойств нефтей и нефтяных фракций. 1. Относительная плотность и молекулярная масса // Изв. вузов. «Нефть и газ». 1989. № 1. С. 53–56.

26. Higgins P. Program produces wide range of distillate properties //Oil and Gas Journal. 1987. V. 85. №48. P. 38–45.

27. Овчаров С.Н., Пикалов Г.П., Пикалов С.Г. Рациональное использование потенциала сырья при современной переработке газового конденсата и нефти // Проблемы эксплатации и капительного ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции. – Ставрополь: ОАО «СевКавНИПИгаз», 2004. – С. 132-134.

28. Геллер В.З., Запорожец Г.В., Роткоп А.Л. Исследование теплопроводности некоторых прямогонных и вторичных нефтепродуктов // Изв. вузов. Нефть и газ. 1980. № 6. С. 52–55.

29. Brule M.R., Starling K.E. Thermophysical properties of complex systems: Applications of Multipropeity Analysis // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984. V. 23. Jfe 4. P. 833–845.

30. Солдатенко Ю.А., Выричек Ф.Л. Определение теплофизических свойств прямогонных нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 12. С. 40–41.

31. Ахмадеева Е.А., Илембитова Р.Н. Метод расчета плотности нефтяных фракций / В сб.: Исследование сернистых нефтей и нефтепродуктов. Уфа, 1980. № 19. С. 133–144.

32. Справочник механика химических и нефтихимических производств

/ Рахмилевич З.З. и др. М.: Химия, 1985. – 592 с.

33. Шеломенцев А.М. Расчет теплофизических свойств нефтепродуктов // Обзор, информ. М.: Изд-во стандартов, 1985. – 76 с.

34. Григорьев Б.А. Изобарная теплоемкость жидких нефтей и нефтепродуктов при атмосферном давлении / Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Андоленко Р.А., Свидченко А.И. // Методика ГССД. № МР-3-81. М.: Изд-во стандартов, 1981. – 27 с.

35. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы переработки нефти. М.: Химия, 1998. – 448 с.

36. Варгафтик И. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1972. – 723 с.

37. Аль–окла Вахиб Бабдель. Моделирование физико-химических свойств углеводородов и подготовка нефти. Автореф. дис. … канд. техн. наук. Уфа, 2004. – 24 с.

38. Гусейнов С.О. Результаты комплексного исследования теплофизических свойств технически важных органических соединений (нитрилы, олефины и толуидины) в жидком состоянии: Автореф. дис. … докт. техн. наук. М.: МЭИ, 1990. – 34 с.

39. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный, 1992. – 169 с.

40. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Кобилов Х.Х. Исследование и расчет процесса диффузии в газах и жидкости // Вестник Ташкентского государственного университета. 2010. №3. С. 155-158.

41. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Кобилов Х.Х. Массоотдача и ее интенсификация при диффузии углеводородов // Вестник Ташкентского государственного университета. 2010. №4. С. 28-31

42. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Бобохонов Х.Н., Худойберганов А.А. Исследование и расчет теплоемкости углеводородов //

Научная жизнь. М., 2010. №5. С. 10–14.

43. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. Школьникова В.М. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Техинформ, 1999. – 596 с.

44. Чуракаев А.М. Низкотемпературная ректификация нефтяного газа. М.: Недра, 1989. – 150 с.

45. Wilson G.M. Termophysical and Transport Properties of Synthetic Fuel Systems at Exterme Temperatures and Pressures/In Froundations of Computer-Aided Chemical Process Design, V. 2, Mah R.H., Seider V.E. eds. // Eng. Found. New York, 1981. P. 31–51.

46. Креймер М.Л., Илембитова Р.Н., Ахмадеева Е.А., Галиаскаров Ф.М. Расчет молекулярных масс узких нефтяных фракций сернистых и высокосернистых нефтей // Перегонка и ректификация. М.: Химия, 1987. – 334 с.

47. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Ластовкина Г.А., Радченко Б.Д., Рудина М.Г. М.: Химия, 1986. – 648 с.

48. Машины и аппараты химических производств: Учебное пособие для вузов / Доманский И. В., Исаков В. П., Островский Г. М. и др.; Под общ. ред. Соколова В.Н. 2-е изд., перераб. и доп. Спб.: Политехника, 1992. – 327 с.

49. Голубев И.Ф., Гнездилов Н.Е. Вязкость газовых смесей. М.: Изд-во стандартов, 1971. – 327 с.

50. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Филисюк О.М., Курочкина М.И. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. Спб.: Химия, 1993. – 496 с.

51. Основные процессы и аппараты химической технологии / БорисовГ.С., Быков В.П., Дытнерский Ю.И. М.: Химия, 1991. – 496 с.

52. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / Под. ред. Кагана С.З. М.: Химия, 1971. – 448 с.

53. Владимиров А.И., Щелкунов В.А., Круглов С.А. Основные

процессы и аппараты нефтегазопереработки. М.: Недра, 2002. –226 с.

54. Абдурахмонов О.Р., Бобохонов Х.Н. Исследование массоотдачи при ректификации нефтегазоконденсатных смесей с использованием углеводородных паров в качестве отпаривающего агента // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2010. №5. С. 40-42.

55. Салимов З.С., Абдурахмонов О.Р., Бобохонов Х.Н., Худойберганов А.А. Исследование и расчет теплоемкости углеводородных газов и паров // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2010. №6. С. 27-31.

56. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Кобилов Х.Х. Изучение и определение диффузии компонентов нефтегазоконденсатной смеси в отпаривающих агентах и растворителях // Химическая технология. Контроль и управление. Ташкент, 2011. №1. С. 33-37.

57. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Сайдахмедов Ш.М., Интенсификация процесса предварительной перегонки нефтегазоконденсатного сырья // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2011. №1. С. 24-27.

58. Салимов З.С., Абдурахмонов О.Р., Бобохонов Х.Н. Определение теплоемкости жидких углеводородов и их паров сырья // Доклады академии наук РУз. Ташкент, 2011. №2. С. 42-46.

59. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С. Сайдахмедов Ш.М., Худойберганов А.А. Совершенствование атмосферной перегонки нефтегазоконденсатного сырья // Журнал нефти и газа Узбекистана. Ташкент, 2011. №1. С. 42-46.

60. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Бобохонов Х.Н. Исследование и расчет теплоемкости углеводородов // Химическая промышленность. С-Петербург, 2010. Т. LXXXVII. №8. С. 418-420.

61. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Кобилов Х.Х. Определение толщины пограничных диффузионных пленок при ректификации с применением углеводородных отпаривающих агентов // Узбекский

химический журнал. Ташкент, 2010. №6. С. 27-31.

62. Салимов З.С., Абдурахмонов О.Р., Сайдахмедов Ш.М., Кобилов Х.Х. Массообменные показатели процесса перегонки нефтегазоконденсатного сырья с применением альтернативного теплоносителя // Журнал нефти и газа Узбекистана. Ташкент, 2011. №3. С. 26-30.

63. Salimov Z.S., Abdurakhmonov O.R., Saydahmedov Sh.M., Kobilov H.H. Volume factors of mass output and mass transfer at rectification of oil-gas-condensate raw materials at use alternative steaming agents // Processes of petrochemistry and oil refining. 2011. Vol 12. №1 (45). P. 15-19.

64. Абдурахмонов О.Р. Коэффициент массоотдачи в газах и жидкостях при распределении углеводородов // Научная жизнь. М., 2011. №3. С. 3-6.

65. Абдурахмонов О.Р., Салимов З.С., Кобилов Х.Х. Определение толщины пограничных диффузионных пленок при ректификации с применением углеводородных отпаривающих агентов // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2011. №1. С. 24-27.

66. Салимов З.С., Абдурахмонов О.Р., Сайдахмедов Ш.М., Кобилов Х.Х. Объемные коэффициенты массоотдачи и массопередачи ректификации нефтегазоконденсатного сырья при использовании альтернативных отпаривающих агентов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. Азербайджан, 2011. Том 12. №1 (45). С. 15-19.

67. Федоткин И.М. Физико-математические основы интенсификации процессов и аппаратов пищевой и химической технологии. Кишинев. Штица, 1987. –263 с.