

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ	4
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 2. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И СВОЙСТВА МАСЕЛ	7
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 3. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МАСЕЛ	9
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 4. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МАСЛЯНОГО ПРОИЗВОДСТВА	11
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 5. ОБЩАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	14
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ГУДРОНА ПРОПАНОМ	17
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	19
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 8. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	21
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ	22
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 10. ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ	24
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 11. ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ МАСЕЛ	25
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 12. ПРОЦЕССЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ МАСЕЛ	27
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 13. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ	28
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 14. ПРОИЗВОДСТВО МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ГИДРОКРЕКИНГОМ	30
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 15. УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАСЕЛ ПРИ ПОМОЩИ ПРИСАДОК	32
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 16. НЕФТЯНЫЕ ПАРАФИНЫ, ЦЕРЕЗИНЫ И ВОСКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ	34
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 17. ПРОЦЕССЫ КАРБАМИДНОЙ И ЦЕОЛИТНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	35
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 18. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ	37
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	39

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Химия и технология современных смазочных материалов» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-1, ПК-3, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- заложить основу знаний по теории и практике процессов переработки нефтяного сырья;
- дать представления о физико-химических основах процессов, научить обосновывать параметры технологического режима;
- сформировать научный подход к подбору реагентов, сорбентов, катализаторов процессов;
- ознакомить с технологическими схемами и аппаратным оформлением процессов нефтепереработки.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Классификация нефтяных масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов, содержащих 20-60 атомов углерода молекулярной массы 300-750, выкипающих в интервале 300-650°C. Головным процессом производства нефтяных масел является вакуумная перегонка мазута, в результате, которой получают масляные дистилляты и гудрон (концентрат). Все последующие стадии производства масел сводятся к очистке этих продуктов от смолисто-асфальтеновых веществ, полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, высокомолекулярных парафиновых углеводородов, серо-, кислород- и азотсодержащих соединений, ухудшающих эксплуатационные свойства масел.

Смазочные масла, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие основные функции: уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями, снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии, охлаждают трущиеся детали, уплотняют зазоры между сопряженными деталями, удаляют с трущихся поверхностей продукты изнашивания. Несмазочные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются для приготовления смазок, присадок и т.п.

В товарном ассортименте более 400 марок масел различного назначения, однако широко распространено лишь ограниченное число марок.

По способу выделения из нефтей минеральные смазочные масла делятся на:

- дистиллятные, получаемые из соответствующих фракций при перегонке нефтей;
- остаточные, получаемые из продуктов концентрации нефтей после отгонки от них легких и маловязких фракций;
- смешанные (смеси дистиллятных и остаточных масел).

Большинство современных смазочных масел представляет собой смесь минеральных (базовых) масел с соответствующими присадками, улучшающими их эксплуатационные свойства и в некоторых случаях с синтетическими маслами.

Развитие техники характеризуется увеличением скоростей, высокими нагрузками, повышением рабочих температур, автоматизацией процессов. Для обеспечения надежности, долговечности и эффективности эксплуатации механизмов в этих условиях необходим широкий ассортимент смазочных материалов, позволяющий подбирать их для каждого механизма и конкретных условий его работы.

По назначению минеральные смазочные масла можно разделить на:

- моторные, предназначенные для смазки и охлаждения двигателей внутреннего сгорания;
- энергетические;
- трансмиссионные, предназначенные для смазки агрегатов трансмиссий транспортных машин и промышленных редукторов;
- масла для гидромеханических передач;
- промышленные, применяемые для смазки машин и механизмов на фабриках, заводах, транспорте и в сельском хозяйстве.
- различного назначения.

Наиболее важными и ответственными маслами являются масла для двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Масла, применяемые для смазывания ДВС, называют моторными. В зависимости от назначения их подразделяют на масла для авиационных двигателей, масла для бензиновых двигателей, масла для дизелей и универсальные моторные масла, которые предназначены для смазывания двигателей обоих типов.

Масла для авиационных двигателей подразделяются на масла для поршневых, турбореактивных и турбовинтовых двигателей. Они применяются для смазки двигателей

самолетов и различных агрегатов вертолетов.

Все современные моторные масла состоят из базовых масел и улучшающих их свойства присадок. По температурным пределам работоспособности моторные масла подразделяют на летние, зимние и всесезонные. В качестве базовых масел используют дистиллятные компоненты различной вязкости, остаточные компоненты, смеси остаточного и дистиллятных компонентов, а также синтетические продукты (поли- α -олефины, алкилбензолы, эфиры). Большинство всесезонных масел получают путем загущения маловязкой основы полимерными присадками. По составу базового масла моторные масла подразделяют на минеральные, синтетические и смеси минерального и синтетических компонентов.

Моторное масло – важный элемент конструкции двигателя. Оно может длительно и надежно выполнять свои функции, обеспечивая заданный ресурс двигателя, только при точном соответствии его свойств тем термическим, механическим и химическим воздействиям, которым масло подвергается в смазочной системе двигателя и на поверхностях смазываемых и охлаждаемых деталей. Взаимное соответствие конструкции двигателя, условий его эксплуатации и свойств масла — одно из важнейших условий достижения высокой надежности двигателей.

Моторные масла согласно ГОСТ 17479.1 подразделяются на классы по вязкости и группы по назначению и уровням эксплуатационных свойств. В соответствии с ГОСТ имеется 22 класса масел с кинематической вязкостью при 100°C от 3,8 до 16,3 мм²/с. Из них 14 масел – загущенных. Имеется 11 групп моторных масел от А для нефорсированных бензиновых двигателей до Е₂ для наиболее форсированных двигателей.

ГОСТ 17479.1 предусмотрено обозначение моторных масел, сообщающее потребителю основную информацию об их свойствах и области применения. Стандартная марка включает следующие знаки: букву М (моторное), цифру или дробь, указывающую класс или классы вязкости (последнее для всесезонных масел), одну или две из первых шести букв алфавита, обозначающих уровень эксплуатационных свойств и область применения данного масла. Универсальные масла обозначаются буквой без индекса или двумя разными буквами с разными индексами. Индекс 1 присваивается маслам для бензиновых двигателей, индекс 2 – дизельным маслам.

В международном масштабе применяется классификация моторных масел по вязкости Американского общества автомобильных инженеров – SAE J 300. Уровень эксплуатационных свойств и область применения, производители моторных масел указывают по классификации API Американского института нефти (табл. 1).

Таблица 1 - Классификация API на базовые масла

Группа масел	Содержание, % масс.		Индекс вязкости
	Серы	Насыщенных соединений	
I	>0,03 и/или	< 90	80 – 120
II	≤0,03 и/или	≥ 90	80 – 120
III	≤0,03 и/или	≥ 90	>120
IV	Все типы	полиолефинов	
V	Все виды сырья, не	включенные в	группы I - IV

Согласно классификациям ГОСТ 17479.1 и API группу (класс) по уровню эксплуатационных свойств устанавливают только по результатам моторных испытаний масел в специальных одноцилиндровых установках и полноразмерных двигателях. Испытания проводят в стендовых условиях по специальным методам.

Трансмиссионные масла применяются для смазки в узлах трения агрегатов легковых и грузовых автомобилей, автобусов, тракторов, тепловозов и др., а также для зубчатых редукторов и червячных передач. Трансмиссионные масла разделяют по уровню напряженности работы трансмиссии на 5 групп и вязкости на 4 класса. Их маркируют буквами ТМ – «Трансмиссионное масло» и цифрами: 1 - группа масла по эксплуатационным свойствам, 2 – класс вязкости масла.

Масла для гидромеханических передач передают к механическому редуктору мощность, развиваемую двигателем; смазывает узлы гидропередачи, являются смазывающей и рабочей

жидкостью системы автоматического управления, служат рабочей средой во фрикционных муфтах и тормозах, является охлаждающей средой в гидropередаче.

В группу энергетических масел входят турбинные, электроизоляционные, и компрессорные масла. Турбинные масла предназначены для смазывания и охлаждения подшипников различных. Изоляционные масла (трансформаторные, конденсаторные и кабельные) являясь жидкими диэлектриками, обеспечивают изоляцию токонесущих частей электрооборудования, служат теплоотводящей средой, а также способствовать быстрому гашению электрической дуги в выключателях. Компрессорные масла служат для смазки поршневых и роторных компрессоров, турбокомпрессорных машин и для холодильных компрессоров.

Назначение промышленных масел – обеспечить снижение трения и износа деталей металлорежущих станков, прессов, прокатных станов и другого промышленного оборудования. Одновременно промышленные масла должны отводить тепло от узлов трения, защищать детали от коррозии, очищать поверхности трения от загрязнения и др. Обозначение промышленных масел включает: букву И – промышленное, вторая – Г или С - прописная буква – принадлежность к группе по назначению, третья прописная – принадлежность к подгруппе по эксплуатационным свойствам и 4-й знак – цифра – характеризует класс по кинематической вязкости.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Что представляют собой нефтяные масла?
2. Основные функции смазочных масел.
3. Классификация минеральных масел по способу выделения из нефтей.
4. Классификация минеральных масел по назначению.
5. Классификация смазочных масел для двигателей внутреннего сгорания
6. Классификация моторных масел согласно ГОСТ 17479.1.
7. Классификации моторных масел SAE J 300 и API.
8. Классификация и обозначение трансмиссионных масел.
9. Классификация и обозначение энергетических масел.
10. Классификация и обозначение промышленных масел.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 2. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И СВОЙСТВА МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Показатели качества и свойства масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Основными показателями качества всех смазочных масел являются: вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); температура застывания; устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защитные и антикоррозионные свойства. Кроме того, к различным группам масел в зависимости от назначения предъявляют специфические требования.

Например, современные моторные масла должны отвечать требованиям:

- высокие моющая, диспергирующе-стабилизирующая, пептизирующая и солюбилизирующая способности к различным нерастворимым загрязнениям, обеспечивающие чистоту двигателя;
- высокие термическая и термоокислительная стабильности позволяют использовать масла для охлаждения поршней, повышать предельный нагрев масла в картере, увеличивать срок замены;
- достаточные противоизносные свойства, обеспечиваемые прочностью масляной пленки, нужной вязкостью при высокой температуре и высоком градиенте скорости сдвига, способностью химически модифицировать поверхность металла при граничном трении и нейтрализовать кислоты, образующиеся при окислении масла и из продуктов сгорания топлива;
- отсутствие коррозионного воздействия на материалы деталей двигателя, как в процессе работы, так и при длительных перерывах;
- стойкость к старению, способность противостоять внешним воздействиям с минимальным ухудшением свойств;
- пологость вязкостно-температурной характеристики, обеспечение холодного пуска, прокачиваемости при холодном пуске и надежного смазывания в экстремальных условиях при высоких нагрузках и температуре окружающей среды;
- совместимость с материалами уплотнений, совместимость с катализаторами системы нейтрализации отработавших газов;
- высокая стабильность при транспортировании и хранении в регламентированных условиях;
- малая вспениваемость при различных температурах;
- малая летучесть, низкий расход на угар, экологичность.

К некоторым маслам предъявляют особые, дополнительные требования. Так, масла, загущенные полимерными присадками должны обладать требуемой стойкостью к механической и термической деструкции; для судовых дизельных масел особенно важна влагостойкость присадок и малая эмульгируемость с водой; для энергосберегающих – антифрикционность, благоприятные реологические свойства.

Моюще-диспергирующие свойства характеризуют способность масла обеспечивать необходимую чистоту деталей двигателя, поддерживать продукты окисления и загрязнения во взвешенном состоянии. Чем выше моюще-диспергирующие свойства масла, тем больше нерастворимых веществ – продуктов старения может удерживаться в работающем масле без выпадения в осадок, тем меньше лакообразных отложений и нагаров образуется на горячих деталях, тем выше может быть допустимая температура деталей (степень форсирования двигателя). На моюще-диспергирующие свойства масел влияют свойства базовых масел, в частности содержание в них серы, а также содержание и свойства соответствующих присадок.

Антиокислительные свойства в значительной степени определяют стойкость масла к старению. Условия работы моторных масел в двигателях настолько жестки, что предотвратить их окисление полностью не представляется возможным. Соответствующей очисткой базовых масел от нежелательных соединений, присутствующих в сырье, использованием синтетических базовых компонентов, а также введением эффективных антиокислительных присадок можно значительно затормозить процессы окисления масла, которые приводят к повышению его вязкости и коррозионности, склонности к образованию отложений, загрязнению масляных фильтров и

другим неблагоприятным последствиям. Стойкость моторных масел к окислению повышают введением в их состав антиокислительных присадок.

Противоизносные свойства моторного масла зависят от химического состава базового масла, состава и количества композиции присадок и вязкостно-температурной характеристики масла, которая в основном предопределяет температурные пределы его применимости (защита деталей от износа при пуске двигателя, при максимальных нагрузках и температурах окружающей среды). Особенно важны эффективная вязкость масла при температуре 130-180°C и градиенте скорости сдвига $10^5 - 10^7 \text{ с}^{-1}$, зависимость вязкости от давления, свойства граничных слоев и способность химически модифицировать поверхностные слои сопряженных трущихся деталей.

Антикоррозионные свойства моторных масел зависят от состава базовых компонентов, концентрации и эффективности антикоррозионных, антиокислительных присадок и деактиваторов металлов. В процессе старения коррозионность моторных масел возрастает. Антикоррозионные присадки защищают антифрикционные материалы (свинцовистую бронзу), образуя на их поверхности прочную защитную пленку. Антиокислители препятствуют образованию агрессивных кислот. Иногда необходимо вводить в моторные масла присадки-деактиваторы.

Вязкостно-температурные свойства - одна из важнейших характеристик моторного масла. От этих свойств зависит диапазон температуры окружающей среды, в котором данное масло обеспечивает пуск двигателя без предварительного подогрева, беспрепятственное прокачивание масла насосом по смазочной системе, надежное смазывание и охлаждение деталей двигателя при наибольших допустимых нагрузках и температуре окружающей среды. Летние масла, имеющие достаточную вязкость при высокой температуре, обеспечивают пуск двигателя при температуре окружающей среды около 0°C. Зимние масла, обеспечивающие холодный пуск при отрицательных температурах, имеют недостаточную вязкость при высокой температуре. Таким образом, сезонные масла независимо от их наработки (пробега автомобиля) необходимо менять дважды в год. Это усложняет и удорожает эксплуатацию двигателей. Проблема решена созданием всесезонных масел, в частности введением загущающих присадок.

Характеристиками вязкостно-температурных свойств служат кинематическая и динамическая вязкости, а также индекс вязкости – безразмерный показатель пологости вязкостно-температурной зависимости. Индекс вязкости минеральных масел без вязкостных присадок составляет 85 - 100. Он зависит от углеводородного состава и глубины очистки масляных фракций. Углубление очистки повышает индекс вязкости, но снижает выход рафината.

К низкотемпературным характеристикам масел относят температуру застывания, при которой масло теряет текучесть. Она должна быть на 5–7°C ниже той температуры, при которой масло должно обеспечивать прокачиваемость. В большинстве случаев застывание моторных масел обусловлено образованием в объеме охлаждаемого масла кристаллов парафинов и ростом его вязкости. Требуемая нормативной документацией температура застывания достигается депарафинизацией базовых компонентов, повышением индекса вязкости масла и/или введением в состав моторного масла депрессорных присадок.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Основные показатели качества смазочных масел.
2. Специфические требования к современным моторным маслам.
3. Что определяют и чем обеспечиваются моюще-диспергирующие свойства масел?
4. Что определяют и чем обеспечиваются противоизносные свойства масел?
5. Что определяют и чем обеспечиваются антикоррозионные свойства масел?
6. Что определяют и чем обеспечиваются вязкостно-температурные свойства масел?
7. Что определяют и чем обеспечиваются низкотемпературные свойства масел?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 3. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Поточные схемы производства масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Сырьем для их производства масел является мазут масляных нефтей, из которого вакуумной перегонкой получают узкие масляные фракции (от 2 до 3) и гудрон. В этих фракциях содержатся: парафиновые углеводороды (алканы нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (цикланы), содержащие пяти- и шестичленные кольца с парафиновыми цепями разной длины и строения; ароматические углеводороды (арены моно- и полициклические); гибридные углеводороды, а также смолисто-асфальтеновые вещества и серо-, азот- и кислородсодержащие гетероорганические соединения. В исходных масляных фракциях нефти содержатся компоненты, составляющие основу базовых масел, и так называемые нежелательные компоненты, ухудшающие физико-химические и эксплуатационные свойства товарных масел, такие, как смолисто-асфальтеновые, полициклические ароматические и высокомолекулярные парафиновые углеводороды. Поэтому технология производства базовой основы смазочных масел основана на избирательном удалении из масляных фракций нежелательных компонентов при максимально возможном сохранении компонентов, обеспечивающих требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства конечных товарных масел. Методы удаления нежелательных компонентов, то есть очистки масляных фракций, делятся на физические и химические.

Физические методы очистки масел предусматривают разделение масляной фракции на две части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья. Из массообменных процессов разделения многокомпонентных смесей в производствах смазочных масел наибольшее распространение получили экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях. В них разделение масляного сырья осуществляется по химическому углеводородному составу. Одни группы химических компонентов сырья хорошо растворяются в выбранном для данного экстракционного процесса растворителе, а другие – плохо или совсем не растворяются.

При химической очистке используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонентами. В процессе сернокислотной очистки из исходного сырья удаляются смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды. Кислые вещества, остающиеся в очищенном масле после удаления кислого гудрона, удаляют обработкой водным раствором щелочи или контактированием с отбеливающими землями. При гидрогенизационных методах очистки требуемое качество масел достигается химическим преобразованием нежелательных компонентов сырья в углеводороды нужной структуры.

Технология производства масел включает в себя ряд процессов, предназначенных для удаления из сырья нежелательных групп углеводородов и соединений. Примерная схема производства масел приведена на рис. 1. По этой схеме на масляных АВТ получают две относительно четко отректифицированные дистиллятные фракции 350-420, 420-490 (500) °С и гудрон – остаток выше 490 (500) °С. Гудрон подвергается деасфальтизации пропаном, при этом получают целевой продукт – деасфальтизат и битум деасфальтизации – концентрат асфальто-смолистых веществ, являющийся побочным продуктом.

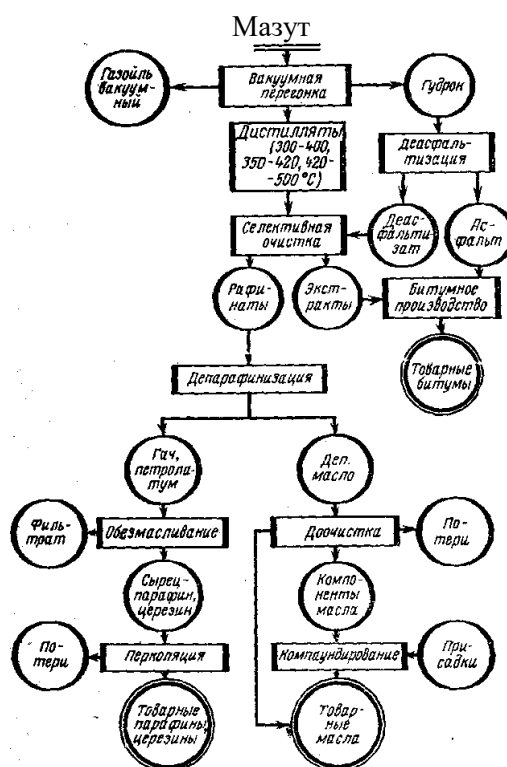


Рисунок 1 – Поточная схема производства масел из нефтей восточных районов

Дистиллятные фракции и деасфальтизат подвергают очистке избирательными растворителями для удаления из них низкоиндексных и нестабильных веществ с получением различных по вязкости и степени очистки рафинатов и побочных продуктов – экстрактов. Рафинаты подвергают депарафинизации для удаления из них высокозастывающих парафинов и церезинов с получением депарафинированных масел с требуемыми температурами застывания и побочных продуктов – гачей и петролатума. Депарафинированные масла подвергают доочистке для удаления нестабильных и красящих веществ, а также остатков растворителей. Таким образом получают компоненты смазочных масел, которые компаундируют друг с другом и присадками для получения широкой гаммы товарных масел. Битум деасфальтизации и экстракты используют для производства битума (асфальта), масел-мягчителей и топлив. Гачи и петролатумы используют для производства твердых парафинов, церезина, восков и др.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Что является сырьем масляного производства?
2. Перечислите желательные и нежелательные компоненты масел.
3. На чем основана технология производства базовой основы смазочных масел?
4. Охарактеризуйте физические методы очистки масляных фракций.
5. Охарактеризуйте химические методы очистки масляных фракций.
6. Опишите поточную схему производства масел.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 4. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МАСЛЯНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Классификация растворителей масляного производства.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Для очистки и разделения нефтяного сырья широко используют процессы, основанные на растворимости компонентов сырья в различных растворителях. Растворение веществ А в веществе В возможно в том случае, когда межмолекулярные силы притяжения F_{AA} и F_{BB} , осуществляются силами F_{AB} , которые появляются при растворении этих веществ. Если F_{AA} и F_{BB} значительно больше F_{AB} , то данные вещества не растворимы друг в друге. Таким образом, для растворения одного вещества в другом необходимо достаточно сильное притяжение между молекулами растворяемого вещества и растворителя.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель : сырье (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырье. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них – дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворенными компонентами, а другая – дисперсная фаза – нерастворенные компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья. При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную систему. Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя. Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа).

Растворяющая способность и избирательность растворителя – два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов. *Растворяющая способность* – показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет. Принято этот показатель оценивать:

- 1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;
- 2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;
- 3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одного и того же количества растворенного компонента сырья.

Избирательность (селективность) растворителя характеризует способность растворителя растворять компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты. Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности таких показателей, как плотность, индекс вязкости, показатель преломления или анилиновая точка. Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения. Растворяющая способность и избирательность

для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья.

Требования к растворителям

В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов. Промышленные экстрагенты должны обладать, прежде всего, следующими эксплуатационными свойствами:

- 1) оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обуславливают выход и качество целевых продуктов);
- 2) низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;
- 3) достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы, кроме того,
- 4) они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:
 - должны иметь высокие химическую и термическую стабильности;
 - должны быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;
 - не должны вызывать коррозии аппаратуры.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

- 1) обладать хорошей коагулирующей способностью;
- 2) иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях и
- 3) не должны или должны плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

- 1) иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;
- 2) обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинированного продукта и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;
- 3) способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критические температура и давление, и другие показатели растворителей.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие, как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, фенол, фурфурол, крезол и НМП. В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, МЭК, МиБК, дихлорэтан, дихлорметан.

По способности растворять групповые химические компоненты нефтяного сырья растворители можно классифицировать на две группы.

К первой группе относятся *неполярные растворители*, не обладающие дипольным моментом, межмолекулярное взаимодействие которых с растворяемым осуществляется за счет дисперсионных сил. Неполярными (или слабополярными) растворителями являются низкомолекулярные жидкие или сжиженные алканы, бензол, а также соединения с очень небольшим дипольным моментами — толуол, четыреххлористый углерод, этиловый эфир и т.д.

Ко второй группе относятся *полярные растворители* с высоким дипольным моментом. Взаимодействие полярных растворителей с растворяемым веществом носит смешанный характер и складывается из дисперсионного эффекта и ориентационного, причем последний часто является преобладающим. Полярными растворителями, широко применяемыми при очистке масел,

являются фенол, фурфурол, крезолы, НМП, ацетон, МЭК и другие.

Различный механизм межмолекулярного взаимодействия в экстракционных системах обуславливает различающиеся между собой растворяющие и избирательные способности у неполярных и полярных растворителей. Неполярные и слабополярные растворители характеризуются тем, что притяжения между молекулами растворителя и экстрагируемого вещества происходит за счет дисперсионных сил. Поскольку дисперсионное взаимодействие зависит не от полярности, а главным образом, от поляризуемости молекул, и оно оказывает преобладающее влияние по сравнению с другими составляющими межмолекулярного взаимодействия, неполярные растворители являются более универсальными по растворяющей способности, но относительно менее селективными. Причем, избирательность неполярных растворителей проявляется, в первую очередь, по молекулярной массе углеводородов и только затем по групповому химическому составу.

Растворяющие и избирательные свойства полярных растворителей обуславливаются энергией и соотношением дисперсионных и электростатических составляющих сил Ван-дер-Ваальса. Как известно, полярность органических веществ обуславливается наличием в их молекулах функциональных групп, таких, как гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, эфирных, аминных и др. На растворяющую способность полярных растворителей существенное влияние оказывают тип, количество и место расположения функциональных групп, способность их образовывать водородные связи, а также молекулярная масса и химическая структура основной части их молекул.

Для получения высокоиндексных масел с достаточно высоким выходом большое значение имеет оптимальное сочетание растворяющей способности и избирательности полярных растворителей. В ряде случаев возникает необходимость улучшить одно из этих свойств без ухудшения другого. С этой целью к основному растворителю добавляют небольшое количество другого, улучшающего одно из свойств первого. Для снижения растворяющей способности основного растворителя в качестве антирастворителя в промышленных условиях часто применяют воду, растворы экстракта или экстракты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Перечислите технологические параметры экстракционных процессов.
2. Что такое критическая температура растворения?
3. Охарактеризуйте растворяющую способность и избирательность экстрагентов
4. Классификация экстрагентов по способности растворять компоненты нефтяного сырья.
5. Неполярные растворители и механизм их действия.
6. Полярные растворители и механизм их действия.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 5. ОБЩАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Общая схема очистки нефтяных фракций избирательными растворителями.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Очистка нефтяных фракций избирательными растворителями включает:

- экстракцию фракций растворителем в аппаратах непрерывного действия;
- непрерывный процесс регенерации растворителя из рафинатного и экстрактного растворов, осуществляемый в три ступени:

I. Нагрев рафинатного и экстрактного растворов.

II. Отгонка растворителя из растворов.

III. Обезвоживание растворителя и отделение растворителя из водных растворов.

Общая принципиальная схема процесса представлена на рис. 1.

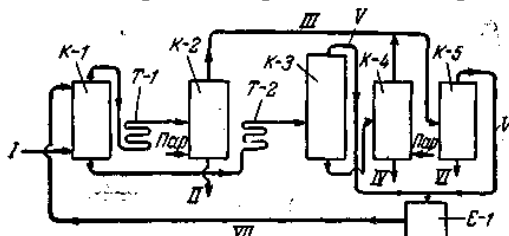


Рисунок 1 – Принципиальная схема очистки масел избирательными растворителями:

K-1 - экстракционная колонна; K-2, K-4 - колонны для отгона растворителя от рафината; K-3 - испаритель; K-5 - колонна для отгона растворителя от воды; T-1, T-2 - теплообменники; E-1 - емкость для растворителя;

I - очищаемое масло; II - рафинат; III - пары воды и растворителя; IV - экстракт; V - сухой растворитель; VI - вода; VII - растворитель в систему экстракции.

Исходное сырье обрабатывается растворителем в экстракционной колонне K-1. Рафинат, содержащий некоторое количество растворителя, нагревается в теплообменнике T-1, в колонне K-2 растворитель отгоняется от рафината. Экстрактный раствор нагревается в теплообменнике T-2. Основная масса растворителя отгоняется от экстракта в испарителях K-3, остальное количество - в колонне K-4, из которой снизу отводится экстракт. Безводный растворитель из верхней части испарителей K-3 поступает после конденсации в емкость E-1, из которой вновь поступает в очистную систему. В колоннах K-2 и K-4 происходит полная отпарка растворителя от рафината и экстракта при помощи водяного пара. Получаемые смеси паров растворителя и водяного пара поступают в колонну K-5, где растворитель отделяется от воды. Сухой растворитель направляется в емкость E-1, вода – в канализацию или в парообразователи для производства пара, поступающего снова в отпарные колонны.

Система экстракции

Экстракция нефтепродукта растворителем в заводских условиях протекает по принципу противотока. Противоток осуществляется либо в аппаратуре ступенчатой экстракции, либо в колоннах.

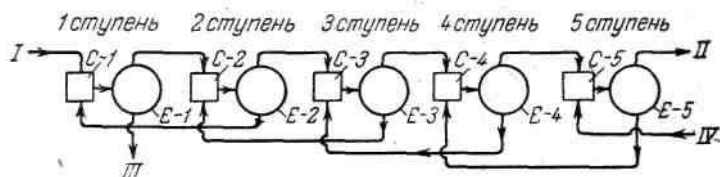


Рисунок 2 – Принципиальная схема ступенчатого противотока:

C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 - смесители; E-1, E-2, E-3, E-4, E-5 - горизонтальные отстойники

I - сырое масло; II - рафинат; III - экстракт; IV - избирательный растворитель

Ступенчатая противоточная очистка ведется в нескольких агрегатах, состоящих из насоса, смесителя и отстойника. Каждый из таких агрегатов представляет одну ступень очистки. Число ступеней экстракции избирательным растворителем для различных процессов колеблется от пяти до семи, в зависимости от свойств растворителя и порядка подачи его в систему.

Применение ступенчато-противоточной очистки нефтяных фракций ограничено вследствие относительно повышенных капитальных затрат на сооружение установок и эксплуатационных расходов. Основную массу нефтепродуктов очищают избирательными растворителями в массообменных типовых противоточных аппаратах колонного типа, называемых экстракторами. На их сооружение и эксплуатацию требуются более низкие расходы. Эффективность экстракторов зависит от степени контактирования исходного сырья и растворителя, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а четкость разделения - обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе или созданием центробежных сил. К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии и др. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых наибольшее применение в производстве масел получили колонные экстракторы непрерывного противоточного контактирования фаз. В качестве критерия эффективности экстракторов используют число теоретических тарелок, которое определяют путем сравнения кривых зависимости разности показателей качества (коксуемости, показателя преломления, анилиновой точки, вязкости и др.) исходного сырья и продукта экстракции.

Регенерация растворителей из рафинатного и экстрактного растворов

Регенерацию ведут путем отгонки растворителя из рафинатного и экстрактного растворов. Такие растворы большей частью можно рассматривать как бинарные смеси, в которых легким компонентом является растворитель, а тяжелым – рафинат или экстракт, причем тяжелый компонент в условиях отгонки практически нелетуч.

Вследствие большой разницы между температурами кипения растворителя, с одной стороны, и рафината или экстракта, с другой стороны, основная масса растворителя из обоих растворов отгоняется при таких температурах, при которых нефтепродукт может еще не перегоняться. Однако практически часть низкокипящих фракций даже очищенного масла испаряется. Исследования состава паровой фазы при однократном испарении растворов рафината и экстракта показывают, что простое однократное испарение не обеспечивает получения паровой фазы (растворителя), свободной от масла. Отсюда вытекает необходимость ректификации этих паров.

Посредством испарения невозможно отогнать полностью растворитель от рафината и экстракта, т. е. довести содержание в них растворителя до сотых долей процента, так как для этого масло должно быть доведено до температуры кипения, что вызвало бы его разложение. Поэтому неиспарившийся остаток растворителя отгоняют открытым водяным паром в отпарных колоннах.

Регенерацию растворителей из рафинатных растворов осуществляют в одну, либо в две ступени. Основная аппаратура этой части установки состоит из трубчатой печи или парового (жидкостного) подогревателя, одной ректификационной колонны, насоса для подачи раствора рафината в нагреватель, насоса для откачки из колонны рафината, освобожденного от растворителя, теплообменников, холодильника для охлаждения рафината. В колонне происходит отделение основной массы растворителя, испарившегося в нагревателе, и отпаривание открытым паром его остатков. В тех случаях, когда в рафинатном растворе содержится большое количество растворителя и имеется возможность отделить часть сухого растворителя однократным испарением, колонна разделяется на испарительную и отпарную секции. Принципиальные схемы регенерации растворителя из рафинатных растворов показаны на рис. 3.

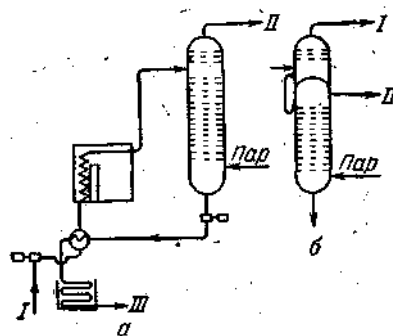


Рисунок 3 – Принципиальные схемы регенерации растворителя из рафинатных растворов:

а – одноступенчатая колонна: I – рафинатный раствор; II – пары растворителя и водяной пар; III – рафинат; б – двухступенчатая колонна: I – сухие пары растворителя; II – пары растворителя и водяной пар.

Схемы регенерации растворителей из экстрактивных растворов несколько сложнее. При регенерации растворителей применяют ступенчатую отгонку с использованием тепла последующей ступени для подогрева продукта, поступающего в предыдущую ступень. Чтобы увеличить среднюю разность температур в пародистиллятных теплообменниках, в последующих ступенях поддерживают более высокое избыточное давление (2-4 ат). На рис. 4 представлена принципиальная схема трехступенчатой регенерации растворителя из экстрактивных растворов.

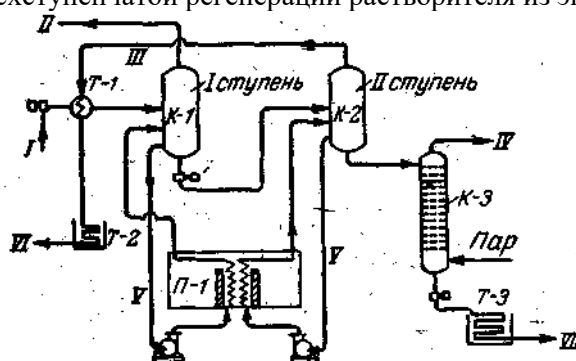


Рисунок 4 – Принципиальная схема регенерации растворителя из экстрактивного раствора:

K-1 - испаритель I ступени; K-2 - испаритель II ступени; K-3 - отпарная колонна (III ступень); T-1 - теплообменник-подогреватель экстрактивного раствора парами растворителя из II ступени; T-2 - холодильник для растворителя; T-3 - холодильник для экстракта; П-1 - трубчатая печь. I - экстрактивный раствор; II - пары растворителя из I ступени; III - пары растворителя из II ступени; IV - пары растворителя и воды из отпарной колонны; V - рециркулирующий экстракт; VI - растворитель; VII – экстракт.

В первой ступени экстрактивный раствор нагревается в теплообменнике T-1 парами растворителя, выходящими из испарителя K-2. Подогретый и частично отпаренный экстрактивный раствор поступает в испаритель K-1, где от него отделяется растворитель. Пары растворителя уходят из испарителя K-1 сверху, а полуотпаренный экстрактивный раствор подается в испаритель K-2, работающий под повышенным давлением (2-4 ат). Необходимое количество тепла в испарителях K-1 и K-2 вводится циркулирующим через соответствующие змеевики печи П-1 экстрактом. Пары растворителя из испарителя K-2 с повышенной температурой поступают в теплообменник T-1. Окончательная отпарка растворителя осуществляется в отпарной колонне K-3.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Назовите стадии очистки нефтяных фракций избирательными растворителями.
2. Общая схема процесса очистки нефтяных фракций избирательными растворителями.
3. Достоинства и недостатки ступенчато-противоточной очистки нефтяных фракций.
4. Преимущества экстракторов с непрерывным противоточным контактированием фаз.
5. Особенности регенерации растворителей из рафинатных растворов.
6. Особенности регенерации растворителей из экстрактивных растворов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ГУДРОНА ПРОПАНОМ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Технология деасфальтизации гудрона пропаном.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

В остатках от перегонки нефти - гудронах, полугудронах, концентратах и др. концентрируются асфальто-смолистые вещества, смолы и другие высокомолекулярные соединения. Наилучший способ удаления их из остатков - деасфальтизация пропаном, смесью пропан-бутан или легким бензином. При смешении сырья с пропаном масляные компоненты сырья растворяются в жидком пропане, а асфальто-смолистые, полициклические ароматические соединения, и высокомолекулярные вещества не растворяются, коагулируют и образуют твердое черное вещество - битум деасфальтизации. В битум деасфальтизации переходят также наиболее высокомолекулярные церезины. В деасфальтизате концентрируются парафиновые, парафино-нафтеновые и легкие ароматические углеводороды. При деасфальтизации резко снижаются коксуемость деасфальтизата, его вязкость, улучшается цвет и другие показатели, происходит деметаллизация остатка. Процессы деасфальтизации нефтяных остатков пропаном применяются также для подготовки сырья для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга. В некоторых случаях процессы деасфальтизации применяют для производства высококачественных битумов, для чего из сырья выделяют масла, смолы и асфальтены с последующим смешением этих компонентов в требуемых соотношениях, отличающихся от их соотношения в исходном сырье.

Таким образом, назначение процесса деасфальтизации – удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости, деметаллизация остатков. Традиционным сырьем процессов деасфальтизации является остаток вакуумной перегонки нефтей – гудрон. Целевым продуктом являются деасфальтизаты, используемые для выработки остаточных масел, побочным – асфальты, служащие сырьем для производства битумов или компонентами котельных топлив.

На большинстве промышленных установок масляных производств в качестве растворителя применяют пропан 95-96%-ной чистоты. Допускается содержание этана не выше 2 и бутанов не более 4% масс. При повышенных концентрациях этана в техническом пропане, хотя и улучшаются избирательные свойства растворителя, повышается давление в экстракционной колонне и системе регенерации. При повышенном содержании бутанов за счет повышения растворяющей способности растворителя ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудшается цвет). Особенно нежелательно присутствие в пропане олефинов (пропилена и бутиленов), снижающих его селективность, вследствие чего возрастает содержание смол и полициклических ароматических углеводородов в деасфальтизате.

Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата разной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации того же сырья. Одноступенчатые установки пропановой деасфальтизации гудрона включают следующие основные секции (рис. 1): деасфальтизации гудрона в экстракционной колонне (К-1) с получением растворов деасфальтизата и битума; четырехступенчатой регенерации пропана из раствора деасфальтизата; двухступенчатой регенерации пропана из битумного раствора; обезвоживания влажного пропана и секцию защелачивания обезвоженного пропана от сероводорода, вызывающего коррозию аппаратуры.

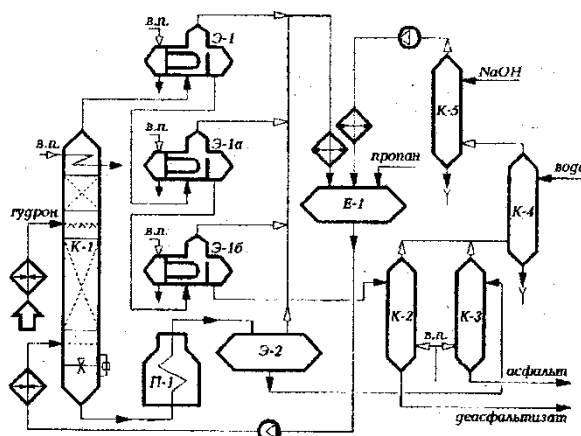


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

Остаточное сырье (гудрон или концентрат) после нагрева до требуемой температуры в паровом подогревателе подается в среднюю часть экстракционной колонны К-1, а сжиженный пропан – в нижнюю ее часть. В средней части К-1 пропан в восходящем потоке контактирует с нисходящим потоком сырья и внутренним рециркулятом. В зоне контактирования расположены тарелки жалюзийного или насадочного типа. Для равномерного распределения по поперечному сечению пропан и сырье вводятся через распределители трубчатой конструкции с большим числом отверстий, обращенных вниз для сырья и вверх – для пропана. Раствор деасфальтизата до выхода из К-1 догревается в верхнем встроенном паровом подогревателе и далее отстаивается в самой верхней зоне от выделившихся при нагреве смолистых фракций. Раздел фаз между растворами деасфальтизата и битумным (асфальтовым) регулируется на уровне чуть ниже ввода пропана в К-1.

Регенерация пропана из раствора деасфальтизата осуществляется последовательно: сначала в трех испарителях Э-1, Э-1а и Э-1б, в качестве которых используются испарители с паровым пространством, затем – в отпарной колонне К-2 при низком давлении. С верха К-2 уходит смесь пропана и водяных паров, а с низа – целевой продукт установки – деасфальтизат, который насосом через холодильник откачивается в резервуар. Регенерация пропана из битумного раствора, выводимого с низа К-1, осуществляется сначала в испарителе-сепараторе Э-2 – после его нагрева в трубчатой печи П-1, затем в отпарной колонне К-3. Тяжелый остаток деасфальтизации – битум деасфальтизации – откачивается с низа К-3 в товарный парк.

Обезвоживание влажного пропана, отводимого с верха К-2 и К-3, проводится в колонне-конденсаторе смешения К-4. Пары пропана высокого давления из испарителей Э-1, Э-1а, Э-1б и Э-2 поступают после охлаждения и конденсации в приемник жидкого пропана Е-1. Туда же поступают после сжатия компрессором потоки пропана низкого давления.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс деасфальтизации?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса деасфальтизации.
3. Какие требования предъявляются к растворителю процесса деасфальтизации?
4. Из каких секций состоит установка пропановой деасфальтизации?
5. Опишите технологическую схему процесса деасфальтизации.
6. Как на установке деасфальтизации осуществляется регенерация растворителя?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Селективная очистка масляных фракций избирательными растворителями.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Процессы очистки масляного сырья избирательными растворителями являются основными в производстве минеральных масел. Их назначение заключается в удалении смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масляного сырья с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости. При этом из сырья удаляется также часть соединений, содержащих серу, азот и кислород, ухудшающих эксплуатационные свойства масел.

Кроме блоков экстракции и регенерации растворителя на установках экстракционной очистки имеются блоки удаления воды из растворителя, регенерации растворителя из водных растворов, деаэрации сырья, абсорбции растворителя и др.

Очистка масляного сырья от нежелательных соединений заключается в обработке сырья, обычно полярными растворителями, способными избирательно растворять часть компонентов сырья. Экстракция – процесс разделения двух- и многокомпонентных систем на составляющие путем растворения части сырья в избирательном (селективном) растворителе с последующим отделением раствора от нерастворившейся части. При смешении сырья с избирательным растворителем образуются 2 несмешивающиеся жидкие фазы: сверху очищенная часть сырья с небольшим количеством растворителя - раствор рафината и внизу - растворитель с растворенными в нем нежелательными компонентами - раствор экстракта. Целевые продукты процесса - рафинаты. Побочные продукты – экстракты, представляющие собой концентраты смол и «тяжелой ароматики», используемые как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, как компоненты котельного и металлургического топлив и для других целей. На основе экстрактов производят масла-пластификаторы каучуков.

Наибольшее распространение в качестве селективных растворителей в процессах очистки масел получили фенол, фурфурол и N-метилпирролидон. Для остаточного сырья используют двойной растворитель – пропан и селекто - смесь фенола с крезолами.

На установках экстракционной очистки типа имеются блоки экстракции, регенерации растворителя из полученных растворов рафината и экстракта, а также отделения обезвоживания растворителя, регенерации растворителя из водных растворов, деаэрации сырья, абсорбции растворителя и др. В качестве экстракционных колонн используют тарельчатые, насадочные, жалюзийные колонны, роторно-дисковые контакторы (РДК), центробежные экстракторы и т.п.

При очистке масел фенолом достаточно полно извлекаются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями. В значительно меньшей степени извлекаются фенолом смолистые соединения. Практически совсем не растворимы в феноле асфальтены, поэтому остаточные продукты (гудроны, полугудроны) должны быть предварительно деасфальтированы. При фенольной очистке масляные фракции одновременно обессериваются и деазотируются в результате их удаления в составе полициклических углеводородов и смол. Сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления, вязкость и поверхностное натяжение фенола при температурах очистки, относящиеся к его недостаткам, затрудняют массообмен и способствуют образованию эмульсии. В результате при очистке масел фенолом не могут быть использованы высокоэффективные экстракционные аппараты, в частности, роторно-дисковые контакторы, хорошо зарекомендовавшие себя при очистке фурфуролом.

Фурфурол - гетероциклический альдегид фуранового ряда. Фурфурол относится к числу избирательных растворителей с высокой селективностью и сравнительно низкой растворяющей способностью. При фурфурольной очистке масел достигается четкое экстрагирование низкоиндексных компонентов из сырья и, как следствие, высокие выходы рафината, однако процесс требует повышенного расхода растворителя по сравнению с фенольной очисткой.

Фурфурол обладает более высокой плотностью, и в этой связи сепарация рафинатной и экстрактной фаз по высоте экстракционной колонны будет осуществляться более полно при очистке

масел фурфуролом. Для улучшения разделения фаз при фенольной очистке масел приходится несколько снижать производительность установки по сырью. Фурфурол имеет более низкую температуру плавления, а это в свою очередь обеспечивает более широкий диапазон рабочих температур в экстракционной колонне при фурфурольной очистке масел. Температура низа экстракционной колонны при фенольной очистке ограничена температурой плавления фенола. Фурфурол имеет и более низкую температуру кипения, что снижает тепловые затраты при регенерации растворителей из фаз.

Из-за пониженной растворяющей способности фурфурол применяется при очистке преимущественно дистиллятных масляных фракций. Основным недостатком фурфурола являются его низкие термическая и окислительная способности. По этой причине в технологическую схему фурфурольной очистки масел приходится ввести дополнительную стадию деаэрации сырья, где под вакуумом с подачей перегретого водяного пара из сырьевого потока удаляются воздух и влага. Кроме того, для предотвращения окисления фурфурола его хранят под защитным слоем масла или инертного газа.

В последние годы для очистки масляного сырья широко внедряют процесс очистки N-метилпирролидоном (НМП), который имеет более высокую растворяющую способность по сравнению с фурфуролом и несколько меньшую по сравнению с фенолом. От фенола НМП отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел НМП обеспечивает больший (на 3-12%) выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, при использовании НМП можно работать без подачи воды в зону экстракции. Облегчаются условия регенерации растворителя в осушительной колонне, так как он не образует азеотропной смеси с водой. При этом энергозатраты снижаются примерно на 25-30%.

Разработана схема установки, которая позволяет заметным образом снизить уровень замасливания НМП, степень окисления растворителя и его коррозионную активность. Для этого в схему введена двухкаскадная вакуумная система, позволяющая снизить температуру регенерации растворителя. Предложено для ликвидации обводнения НМП использовать вторую осушительную колонну. Для предотвращения процесса осмоления НМП в аккумуляторах сухого растворителя разработаны способы изоляции емкостей от попадания в них воздуха и деаэрации сырья.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс селективной очистки масел?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса селективной очистки.
3. Какие требования предъявляются к растворителям процесса селективной очистки?
4. Из каких блоков и отделений состоят установки селективной очистки?
5. Охарактеризуйте свойства и технологические особенности применения фенола.
6. Охарактеризуйте свойства и технологические особенности применения фурфурола.
7. Охарактеризуйте свойства и технологические особенности применения N-метилпирролидона.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 8. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Селективная очистка масляных фракций парными растворителями.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

На ряде маслблоков для очистки остаточного масляного сырья применяют процесс очистки парными растворителями: смесью фенол - крезол в растворе пропана (дуосол-очистка). Смесью фенол-крезол (селекто) содержит 35÷60% фенола и 40÷65% масс. смеси крезолов. Кратность обработки сырья пропаном составляет 200÷400% масс., а смесью фенол-крезол - 250÷500% масс. Процесс сочетает в себе элементы неглубокой деасфальтизации сырья пропаном и очистки избирательными растворителями. Сырьем процесса являются концентраты различной вязкости из нефтей с небольшой или средней смолистостью, гудроны, деасфальтизаты, вязкие дистилляты с коксуемостью 5-15% масс. На комбинированной установке предварительной деасфальтизации и дуосол-очистки в отдельных аппаратах проводят деасфальтизацию, а раствор деасфальтизата сразу без отгона пропана вводят в третий смеситель и экстрактор дуосол-установки. Процесс экстракционной очистки сырья проводится при температуре 45-60°C и давлении 2-3,5 МПа. Недостатками процесса дуосол-очистки являются сложность ее схемы и большие объемы растворителя в экстракторах. Достоинством его является заметно более высокий выход рафината в сравнении с суммой процессов деасфальтизации и селективной очистки фенолом.

На установке имеются системы регенерации растворителей из растворов рафината, экстракта и раствора асфальта, осушки селекто, испарения воды, содержащей селекто, и подачи ее в отпарные колонны, а также системы для компримирования, конденсации и защелачивания пропана и удаления из него этана и бутанов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс селективной очистки масел парными растворителями?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса селективной очистки парными растворителями.
3. Какие требования предъявляются к растворителям дуосол-процесса?
4. Из каких блоков и отделений состоят дуосол-установки?
5. Охарактеризуйте параметры технологического режима дуосол-процесса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Технология депарафинизации масел кристаллизацией.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Назначение процессов депарафинизации – удаление из рафинатов высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания.

Различают процессы:

- обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от -10 до -15°C ;
- глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания -30°C и ниже.

Целевым продуктом депарафинизации являются депарафинизаты – депарафинированные дистиллятные и остаточные масла. В качестве побочных продуктов получают: гачи из дистиллятного и петролатумы из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов.

Процесс депарафинизации представляет собой одну из разновидностей экстракции – экстрактивную кристаллизацию и основан на разной растворимости углеводородных компонентов масел в некоторых растворителях при низких температурах. Наибольшее распространение в современных производствах масел получили кетон-ароматические углеводороды: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом. За рубежом все более широкое распространение получает смесь МЭК с метилизобутилкетонам.

В качестве хладагентов на установках депарафинизации применяются пропан или аммиак, что позволяет получать масла с температурой застывания до -20°C . На установках глубокой депарафинизации при производстве масел с температурой застывания -30°C и ниже в дополнение к охлаждению аммиаком или пропаном применяется охлаждение этаном или этиленом.

Растворители в процессах депарафинизации выполняют следующие две функции:

- 1) снижение вязкости обрабатываемого сырья для облегчения последующего отделения выкристаллизовавшегося парафина от депарафинизируемого масла. Чтобы выполнить эту функцию, сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость в широком интервале температур вплоть до температур кристаллизации;
- 2) функции избирательного растворителя. Растворители должны при температурах депарафинизации хорошо и полностью растворять низкозастывающие масляные углеводороды и не растворять при этом кристаллизующиеся компоненты сырья.

Большая часть растворителей, применяемых при депарафинизации и обезмасливании, представляет собой смеси полярных и неполярных растворителей, в которых первый является осадителем твердых парафинов, а второй – растворителем вязкостно-застывающих компонентов масляного сырья. Наибольшее распространение в производствах масел получили смеси низкомолекулярных кетонов (ацетон, метилэтилкетон) с бензолом и толуолом, а в последнее время – только с толуолом – менее токсичным по сравнению с бензолом. Метилэтилкетон (МЭК), по сравнению с ацетоном, обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и потому требует меньших количеств добавки толуола. Разбавление сырья депарафинизации маловязким растворителем не только вызывает снижение вязкости кристаллизующегося раствора, но и положительно влияет на микроструктуру выделяющегося парафина.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость раствора снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и, следовательно, образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. С другой стороны, чрезмерное разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе. Оптимальная величина кратности растворителя зависит от фракционного и химического состава сырья, его вязкости, химической природы растворителя и требований к качеству депарафинизатов. При этом следует

учесть то обстоятельство, что с увеличением кратности растворителя повышаются эксплуатационные затраты. Очевидно, что с повышением вязкости сырья и глубины депарафинизации требуемая кратность растворителя будет возрастать.

По влиянию качества сырья на эффективность процессов депарафинизации установлены следующие закономерности:

- чем выше температура кипения и вязкость сырья, тем меньше полнота выделения твердых парафинов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания депарафинизата. Поэтому процесс депарафинизации остаточных рафинатов характеризуется меньшими скоростями фильтрации и более низкой производительностью установок;
- чем выше вязкость сырья и содержание в нем кристаллизующихся компонентов, тем большая кратность растворителя требуется;
- чем уже фракционный состав сырья, тем выше скорость фильтрации, выход депарафинизата и меньше содержание масла в гаче.

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из важных параметров процессов депарафинизации и обезмасливания, который обуславливает микроструктуру кристаллов парафинов. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинизата. Кроме того, при этом повышается содержание масла в гаче или петролатуме. При снижении скорости охлаждения раствора образуются агрегаты кристаллов, разделенные жидкой фазой и свободно перемещающиеся в дисперсионной среде. Это позволяет проводить процесс депарафинизации с высокой скоростью фильтрования. Обычно чем выше температура выкипания масляной фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора.

Порционная подача растворителя является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы в процессах депарафинизации и обезмасливания. При порционной подаче растворителя создаются условия для раздельной кристаллизации высоко- и низкоплавких парафинов. При первом разбавлении сырья часть растворителя подается в количестве, достаточном для образования первичных наиболее крупных кристаллов из высокоплавких парафинов нормального строения. При дальнейшем охлаждении раствора с подачей следующей порции растворителя осуществляется кристаллизация на первичных кристаллах более низкоплавких компонентов, в состав которых могут входить низкомолекулярные *n*-алканы, изоалканы и циклические углеводороды.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс депарафинизации масел кристаллизацией?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты депарафинизации масел кристаллизацией.
3. Какие функции выполняют растворители в процессах депарафинизации?
4. Какие требования предъявляются к растворителям процесса депарафинизации?
5. Как влияет кратность растворителя к сырью на результаты депарафинизации?
6. Как влияет качество сырья на результаты депарафинизации?
7. Как влияет скорость охлаждения раствора на результаты депарафинизации?
7. Как влияет порционная подача растворителя на результаты депарафинизации?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 10. ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Процессы каталитической депарафинизации масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Процессы каталитической депарафинизации (селективного гидрокрекинга) предназначены для снижения температур застывания – улучшения низкотемпературные свойства нефтепродуктов. Улучшение свойств достигается селективным гидрокрекингом нормальных и слаборазветвленных углеводородов и гидроизомеризацией высокозастывающих углеводородов сырья. Процесс предназначен для снижения температуры застывания газойлей, топливных фракций, маловязких масел, имеющих вязкость 2,2 - 4,5 мм²/с при 100°C и температуру застывания не выше 10-20°C. Селективность процесса обеспечивается применением специальных бифункциональных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами. Основой катализаторов являются цеолиты, которые имеют пористую структуру с размерами входных окон 0,5-0,55 нм, доступную для проникновения и крекинга только молекулам парафинов нормального строения. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

Установки аналогичны по аппаратурному оформлению и технологическим режимам процессам гидроочистки. Возможно, проведение процесса в двух последовательно работающих реакторах: в первом проводится изомеризация сырья и во втором - селективный крекинг н-алканов. Каталитическую депарафинизацию проводят при температуре 280-460°C, давлении 2-14 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,2-5 ч⁻¹ и циркуляции ВСТ 270-1500 нм³/м³ сырья.

Температура застывания (температура начала кристаллизации) снижается на 10-60°C. Гидродепарафинизацию используют для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и рафинатов. Для этого процесса применяют катализаторы, содержащие 0,5-1,0% Pt или Pd, нанесенные на декатионированный и деалюминированный морденит. Из масляных рафинатов с вязкостью 3-5 мм²/с при 100°C и температурой застывания 6-36°C получают масла с температурой застывания минус 20 - минус 60°C, выход масел составляет 53-90% масс. При большом содержании парафина сырье иногда подвергают частичной неглубокой депарафинизации кристаллизацией из избирательных растворителей, а затем гидродепарафинизации. Процесс часто проводят на установках гидроочистки масел.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс каталитической депарафинизации?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса каталитической депарафинизации.
3. Какие компоненты входят в состав катализаторов процесса?
4. Охарактеризуйте аппаратурное оформление установки каталитической депарафинизации.
5. Охарактеризуйте параметры технологического режима процесса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 11. ПРОЦЕССЫ АДсорбЦИОННОЙ доочИСТКИ МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Процессы адсорбционной доочистки масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Процессы адсорбционной доочистки предназначены для производства базовых масел различного уровня вязкости, деароматизированных жидких и твердых парафинов и специальных углеводородных жидкостей. Они основаны на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислород- и серосодержащих углеводородов, остатков избирательных растворителей) на поверхности адсорбентов. Высокая адсорбируемость полярных компонентов сырья на активном высокопористом адсорбенте обусловлена ориентационным и индукционным взаимодействиями полярных и поляризуемых компонентов сырья с активными центрами поверхности адсорбента. В качестве адсорбентов при очистке и доочистке масел применяют природные глины (опоки или отбеливающие земли) и синтетические силикагель, алюмогель и алюмосиликаты. Активность природных глин повышают обработкой их слабой серной кислотой или термической обработкой при 350–450 °С. Синтетические адсорбенты активнее, но значительно дороже природных.

Получили распространение следующие способы адсорбционной очистки:

- 1) периодические процессы фильтрованием через неподвижный слой гранулированного адсорбента (перколяционные процессы);
- 2) полупериодические процессы контактной доочистки депарафинизатов тонкоизмельченным адсорбентом (отбеливающей землей) с последующим фильтрованием суспензии в дисковых, рамных или барабанных фильтрах;
- 3) непрерывные противоточные процессы с движущимся слоем микросферического синтетического алюмосиликата, применяемые для доочистки парафинов карбамидной депарафинизации или вместо селективной очистки масел.

В адсорбционном процессе большое значение имеют размер частиц адсорбента (дисперсность), пористость и удельная поверхность. При увеличении дисперсности частиц возрастает поверхность контакта адсорбента с сырьем, что повышает эффективность процесса. Однако слишком мелкие частицы адсорбента или замедляют фильтрование, или легко проходят через фильтровальную ткань и трудно отделяются от очищенного масла. Для каждого вида сырья и способа контактирования существует оптимальный размер частиц адсорбента.

В процессе непрерывной адсорбционной очистки дистиллятных масел получают два рафината: рафинат I - основной очищенный продукт и рафинат II - десорбированный с поверхности адсорбента обессмоленный ароматизированный концентрат. Остающиеся на адсорбенте смолистые и другие коксогенные вещества выжигаются в процессе регенерации. Адсорбционной очисткой на базе маловязких масляных дистиллятов вырабатываются масла: из рафината I - трансформаторное, гидравлическое, специальные электроизоляционные и др.; из рафината II - ароматизированные масла - наполнители каучука, смягчители резиновых смесей и пр. В процессе адсорбционной очистки трансформаторного дистиллята получают 87–89% рафината I и 6–8% ароматизированного масла.

Процесс контактной доочистки масел является завершающей стадией производства базовых масел (когда не предусматривается их гидроочистка) и предназначен для улучшения цвета и повышения стабильности их качества при хранении, а также для удаления остатков растворителей и продуктов разложения, образовавшихся на предыдущих стадиях переработки.

При контактной доочистке сырье смешивают с отбеливающей глиной в смесителе с турбомешалкой, нагревают в печи до 200–350°C и подают в испаритель, куда вводят водяной пар для отгона легких фракций. Из испарителя смесь подается на дисковые, а затем рамные фильтры для отделения твердой фазы от жидкой. Фильтрация проводится при давлении 2,5 атм и температурах на дисковых фильтрах 160–170 и на рамных 100–120°C. Расход глины составляет 3–10% масс. на сырье. Выход масла составляет 95% масс. На рис. 1 приведена принципиальная

технологическая схема установки контактной доочистки масел.

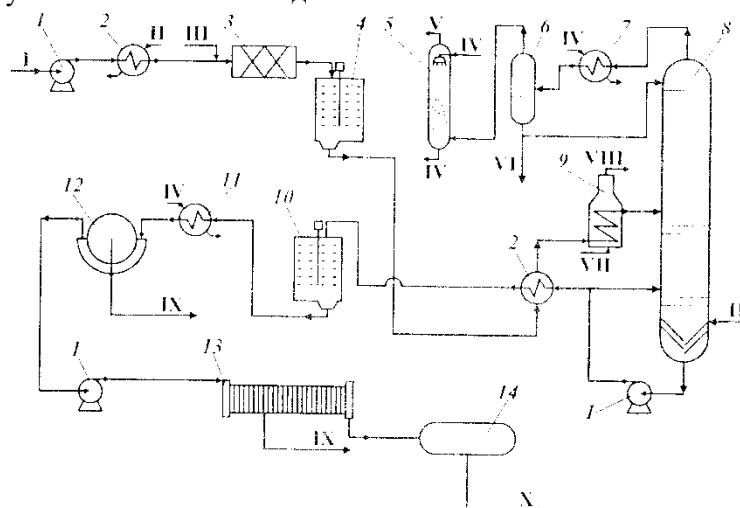


Рисунок 1 – Схема установки контактной доочистки масел:

1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – смеситель; 4 – холодный смеситель; 5 – конденсатор смешения; 6 – сепаратор; 7 – холодильник; 8 – отпарная колонна; 9 – печь; 10 – горячий смеситель; 11 – холодильник; 12 – дисковый фильтр; 13 – рамный фильтр; 14 – емкость очищенного масла;
 I – сырье; II – водяной пар; III – свежая отбеливающая глина; IV – вода; V – углеводородный газ; VI – отгон; VII – топливный газ; VIII – дымовые газы; IX – отработанная земля; X – очищенное масло.

В результате контактной доочистки состав и свойства масел изменяются незначительно: улучшается цвет, уменьшаются содержание серы и коксуемость, повышается температура вспышки. Недостатками процесса контактной доочистки являются: большие потери масла с отработанной землей, которую трудно регенерировать; периодичность работы части оборудования; применение ручного труда при очистке фильтров; эрозионный износ оборудования и аппаратов при применении отбеливающих глин; большие транспортные расходы, поэтому в последние годы этот процесс заменяется гидроочисткой масляных компонентов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеют процессы адсорбционной доочистки масел?
2. На чем основаны процессы адсорбционной доочистки масел?
3. Какие способы адсорбционной очистки получили распространение?
4. Какие продукты получают при непрерывной адсорбционной очистке?
5. Охарактеризуйте параметры технологического режима процесса контактной доочистки масел.
6. Опишите технологическую схему установки контактной доочистки масел.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 12. ПРОЦЕССЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ МАСЕЛ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Процессы гидрогенизационной доочистки масел.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Для гидродоочистки используют алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы – смесь основы (оксида алюминия Al_2O_3) с оксидами указанных металлов в количествах 8-15% масс., а также алюмоникельмолибденсиликатный катализатор, отличающийся тем, что к нему добавлен диоксид кремния и сульфид вольфрама.

Процесс проводят при температурах от 280-300°C (для легких масел) до 360-400°C (для тяжелых масел), при давлении 3-6 МПа, кратности циркуляции ВСГ 300-700 м^3 на 1 м^3 сырья и объемной скорости подачи сырья 1,5-7 ч^{-1} . Для парафинов объемная скорость подачи сырья составляет до 0,5 ч^{-1} . Циркулирующий ВСГ должен содержать 65-85% об. водорода. Глубина очистки зависит от исходного содержания примесей в сырье и режима очистки. Выход гидродоочищенного продукта составляет 95-98% масс. Депарафинированное масло в процессе гидродоочистки приобретает лучший цвет, содержание в нем серы снижается на 70-50%, индекс вязкости увеличивается на 1-2 единицы, температура застывания масла повышается на 1-3°C.

Промышленные процессы проводят по следующей схеме: сырье смешивается с циркулирующим ВСГ, нагревается в печи, подается в реактор, от катализатора затем отделяют ВСГ и углеводородные газы, после чего очищенный продукт подвергается стабилизации, а ВСГ подвергается очистке от сероводорода. Схемы различаются между собой системами сепарации ВСГ и углеводородных газов, катализаторами, устройством аппаратуры и др. На большинстве установок применяется циркуляционная схема подачи ВСГ. Многие установки данного назначения имеют три параллельные взаимозаменяемые технологические линии для отдельной доочистки трех масел разной вязкости.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс гидрогенизационной доочистки масел?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса гидрогенизационной доочистки масел.
3. Какие компоненты входят в состав катализаторов процесса?
4. Охарактеризуйте параметры технологического режима процесса.
4. Опишите технологическую схему установки гидрогенизационной доочистки масел.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 13. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Химические методы очистки масляных фракций.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Нефтепродукты очищают щелочью для удаления кислых кислородных соединений (нафтеновых кислот, фенолов), некоторых сернистых соединений (сероводорода, меркаптанов), а также для нейтрализации серной кислоты и продуктов ее взаимодействия с углеводородами (сульфокислот, эфиров серной кислоты), остающихся в нефтепродукте после сернокислотной очистки.

Щелочь (в водном растворе) образует с кислыми соединениями соответствующие соли, растворимые в воде. Часть этих соединений задерживается нефтепродуктом и удаляется из него последующей промывкой водой. Щелочные соли нафтеновых кислот, а также феноляты при растворении в воде подвергаются гидролизу с образованием органических кислот, фенолов и щелочи. Так как кислоты и фенолы хорошо растворяются в очищенном продукте, то его практически не удается полностью освободить от них. Степень гидролиза щелочных солей нафтеновых кислот, а также фенолятов зависит от крепости щелочи и температуры: с повышением крепости раствора щелочи она снижается и возрастает с повышением температуры. Поэтому процесс нейтрализации следует вести крепким раствором щелочи при невысоких температурах.

При очистке масел пользуются слабыми растворами едкого натра и процесс ведут в условиях повышенных температур, так как в противном случае образуется эмульсия, борьба с которой весьма затруднительна. Очистка масел щелочью проводится в периодически действующих мешалках. Весь процесс выщелачивания состоит из следующих операций: нейтрализации, промывки водой и просушки воздухом. Эти операции ведутся в двух мешалках, одна из которых служит для нейтрализации, а другая для промывки и просушки.

Потери масла при щелочной очистке (суммарно при нейтрализации и промывке) составляют 3-7%. Отстой щелочных вод от масла при щелочной очистке значительно улучшается ведением процесса при повышенных температурах (140-160 °С) и под избыточным давлением 6-10 ат.

Очистку нефтепродуктов серной кислотой проводят для удаления непредельных углеводородов, смолистых, азотистых и сернистых соединений, которые обуславливают малую устойчивость продукта при хранении, плохой цвет и изменение качеств в условиях применения.

Технологические режимы сернокислотной очистки зависят от химического и фракционного состава сырья и требуемого качества очищаемого масла. Основными факторами, влияющими на результаты очистки, являются: температура, концентрации и кратность кислоты к сырью, продолжительность контакта и последовательность обработки и порядок введения кислоты.

Повышение температуры сернокислотной очистки приводит к снижению выхода целевого продукта и резкому увеличению выхода кислого гудрона вследствие усиления реакций сульфирования и повышения растворяющего действия кислоты. При низких температурах из-за высокой вязкости раствора затрудняется отделение кислого гудрона. В этой связи очистку обычно проводят при 40-60°С. Расход кислоты зависит от состава сырья: для дистиллятных масел – 3-10% масс., остаточных – 15-20% масс. Для получения белых парфюмерных и медицинских масел используют дымящую серную кислоту. При очистке дистиллятных масел применяют 92-98%-ную кислоту. Кислый гудрон выбрасывают в качестве не утилизируемого отхода, подвергают регенерации с производством серной кислоты, либо используют для производства битума.

Процессы кислотной очистки проводят периодическим или непрерывным способами путем смешения сырья с реагентом с последующим отстоем и разделением очищенного продукта и кислого гудронов. Проводятся они при атмосферном давлении. Смешение производится барботированием воздуха через смесь сырья с реагентом в цилиндрических вертикальных

мешалках с коническим дном. Продолжительность перемешивания 30-80 мин (зависит от интенсивности работы мешалки и требуемой глубины очистки), время отстаивания кислого гудрона до 10 ч. Для ускорения осаждения часто используют коагулянты (раствор жидкого стекла или едкого натра) или применяют электроразделители.

Процессы очистки нефтепродуктов кислотой и щелочью часто следуют друг за другом. После кислотной очистки перед защелачиванием и после защелачивания проводят водную промывку продуктов. Кислые масла нейтрализуют с целью удаления остатков продуктов сульфирования путем щелочной очистки (4%-ным водным раствором щелочи при 40-50°C) или контактной доочистки отбеливающими землями. При этом щелочная очистка применяется только для маловязких масел. Иногда после очистки щелочью или водной промывки проводят осушку очищенного продукта горячим воздухом. В ряде случаев нейтрализацию кислого масла проводят адсорбентом контактным способом

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс щелочной очистки масел?
2. Охарактеризуйте параметры технологического режима щелочной очистки масел.
3. Охарактеризуйте технологию щелочной очистки масел.
4. Какое назначение имеет процесс сернокислотной очистки масел?
5. Охарактеризуйте параметры технологического режима сернокислотной очистки масел.
6. Охарактеризуйте технологию сернокислотной очистки масел.
7. Какие отходы образуются при химической очистке масляного сырья.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 14. ПРОИЗВОДСТВО МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ГИДРОКРЕКИНГОМ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Производство масляных фракций гидрокрекингом.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Под гидрокрекингом понимают процессы глубокого превращения сырья при высоком давлении водорода в присутствии катализатора, ускоряющего реакции крекинга и гидрирования. Гидрокрекинг является эффективным и гибким процессом, позволяющим получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов, в частности масел.

В последние годы все большее применение находят процессы гидрокрекинга высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизатов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Для работы установки в жестких условиях, когда за счет крекирующей способности катализатора возрастает глубина разложения компонентов исходного сырья, подбирают катализаторы не только с высокой гидрирующей, но и с высокой изомеризирующей способностью. Кроме реакций гидрогенолиза, компоненты исходного сырья подвергаются дециклизации, причем часть ароматических углеводородов превращается в нафтеновые. Снижается содержание смолистых веществ в сырье, образующиеся в процессе деструкции непредельные углеводороды гидрируются в парафиновые, а затем изомеризируются. Вследствие этого снижаются почти на порядок коксуемость масел, температура застывания, содержание в них серы и улучшается групповой углеводородный состав. Гидрокрекинг с успехом заменяет процессы очистки масляного сырья избирательными растворителями. Подбирая технологический режим и катализатор гидрокрекинга, можно получать масла с индексом вязкости 95-130 и вязкостью $5 \div 10$ мм²/с при 100°C практически из любых нефтей.

Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу товарных всесезонных моторных, а также ряда энергетических и промышленных масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поэтому в них вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел зависят от условий гидрокрекинга, типа катализатора и природы сырья.

В процессе используются катализаторы, состоящие из трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористость. Это нанесенные на оксид алюминия или цеолиты металлы – платина, палладий, никель. Гидрокрекинг осуществляют при высоком парциальном давлении водорода. Для регулирования теплового режима в системах гидрокрекинга используется посекционный ввод в реакторы холодного водорода. Обычно в каждом реакторе предусматривается от 2 до 7 секций.

Одноступенчатые варианты процесса отличаются простотой, экономичностью и позволяют получать максимальные выходы продуктов. Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов проводят при давлении 15-17 МПа в многослойном (до пяти слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25°C, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСТ и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком а также равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

Установки двухступенчатого гидрокрекинга значительно маневреннее, на них возможна переработка сырья с высоким содержанием примесей, отравляющих катализатор гидрокрекинга, в частности остаточного сырья. Для увеличения выхода целевых продуктов гидрокрекинг по масляной схеме часто осуществляют в 2 ступени. На первой на АНМ катализаторе при температуре

420-440°C и давлении 20-25 МПа проводят гидрообессеривание (гидроочистку), частичный гидрокрекинг сырья и гидрирование полициклических соединений. На второй ступени при

температуре 320-350°C и давлении 7-10 МПа на бифункциональных катализаторах осуществляют собственно гидрокрекинг. Схема установки двухступенчатого гидрокрекинга приведена на рис. 1.

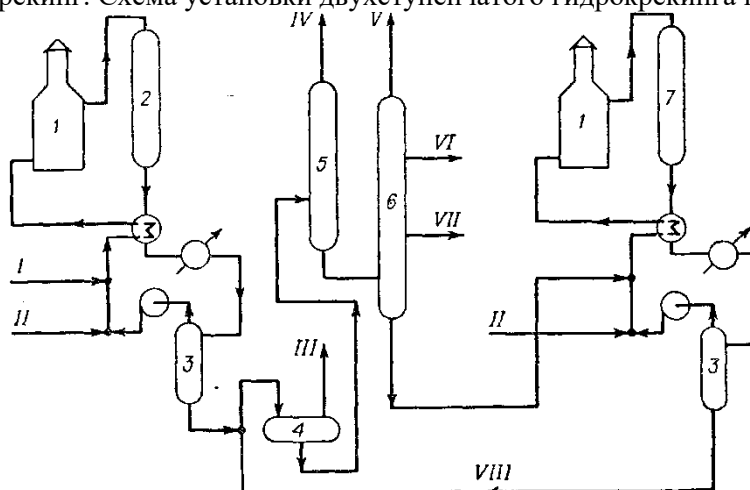


Рисунок 1 – Схема установки двухступенчатого гидрокрекинга:

1 – печи; 2 – реактор первой ступени; 3 – сепараторы высокого давления; 4 – сепаратор низкого давления; 5 – колонна дебутанизации; 6 – ректификационная колонна; 7 – реактор второй ступени; I – сырье; II – водород; III – газы; IV – углеводородные газы; V – легкий бензин; VI – тяжелый бензин; VII – средние дистилляты; VIII – жидкие продукты реакции

В некоторых случаях сырье топливного гидрокрекинга превращают в высококачественные базовые масла путем отгонки легких дистиллятов с последующей каталитической депарафинизацией полученного остатка.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие особенности имеет процесс гидрокрекинга для получения масляных фракций?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса гидрокрекинга.
3. Какие компоненты входят в состав катализаторов процесса?
4. Охарактеризуйте аппаратное оформление установки одноступенчатого гидрокрекинга.
5. Опишите технологическую схему установки двухступенчатого гидрокрекинга.
6. Охарактеризуйте параметры технологического режима процесса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 15. УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАСЕЛ ПРИ ПОМОЩИ ПРИСАДОК

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Улучшение эксплуатационных свойств масел при помощи присадок.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Высокие требования, предъявляемые к эксплуатационным свойствам масел, не могут быть обеспечены только подбором сырья и технологии очистки. Для улучшения свойств масел (а иногда и придания новых, которыми масла не обладают) на стадии компаундирования в них вводят присадки. Присадками называют химические соединения, способные в малых количествах резко улучшать одно или несколько эксплуатационных свойств нефтепродуктов. Присадки не только улучшают эксплуатационные свойства масел, но и существенно снижают расход последних.

Эффективность присадок зависит от глубины очистки масел, их природы и состава. Присадки в зависимости от типа и концентрации улучшают один или несколько показателей эксплуатационных свойств масел, но могут ухудшать при этом другие показатели. Поэтому необходимо выявлять побочное отрицательное действие присадок и искать способы устранения или ослабления этого действия. Перспективно использование в маслах композиций присадок разного назначения, при этом важно установить оптимальное соотношение отдельных компонентов.

Присадки к маслам классифицируют по назначению (функциональному действию), химическому составу и механизму действия. В наибольшей степени разработана и получила распространение первая классификация, в соответствии с которой выделяют следующие группы присадок, улучшающих те или иные свойства масел: повышающие устойчивость масел к окислению – антиокислительные (иногда их называют ингибиторами окисления); повышающие смазочную способность масел – антифрикционные, противоизносные и противозадирные; способствующие защите металлов от коррозии – ингибиторы коррозии и противокоррозионные; не допускающие образования на деталях двигателя нагаров, лаков и осадков – моющие, или детергентно-диспергирующие; понижающие температуру застывания – депрессорные; улучшающие вязкостно-температурные свойства – вязкостные; повышающие устойчивость масел к воздействию грибов и бактерий – ингибиторы микробиологического поражения, или антисептики; предотвращающие вспенивание и эмульгирование масел – противопенные и деэмульгирующие; повышающие адгезию и предотвращающие растекание масел – адгезионные; улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел – многофункциональные.

Химическая классификация присадок предусматривает их подразделение по составу активной (полярной) группы и структуре или строению углеводородной (неполярной) группы. По составу активной группы выделяют кислород-, серо-, фосфор-, азот-, хлор- и борсодержащие присадки. Применяют также органические соединения, содержащие в молекуле две-три активные группы, – сероазот-, серохлор-, фосфоркислородсодержащие. Присадки могут быть подразделены также и на металлосодержащие (зольные) и не содержащие металлы (беззольные). Большая часть присадок относится к первой группе. Важнейшими характеристиками присадок, относящихся к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), являются их полярность и поляризуемость, обусловленные различными функциональными группами, определяющими дипольный момент и другие электрофизические свойства.

Классификация присадок по механизму действия раскрывает причины, обуславливающие проявление их эффективности. В основе действия большинства присадок лежат поверхностные явления (т. е. процессы, протекающие на поверхности раздела фаз и связанные с поверхностной энергией), что позволяет условно подразделить присадки на адсорбционно-активные и адсорбционно-неактивные.

Технологические процессы производства присадок существенно отличаются от процессов производства нефтяных и многих нефтехимических продуктов. Высокая вязкость сырья, промежуточных и готовых продуктов, сильная коррозионная агрессивность многих используемых реагентов затрудняют создание непрерывных технологических процессов, поэтому большая часть установок по производству присадок работает по периодической или полунепрерывной схеме. Периодические процессы не могут быть в достаточной степени автоматизированы и механизированы, имеют и другие недостатки, что увеличивает себестоимость присадок. Производство присадок, особенно многофункциональных, осуществляется путем многостадийного синтеза. Сырьем служат продукты переработки нефти и нефтехимического синтеза (олефиновые, ароматические и парафиновые углеводороды, сульфокислоты, алкилфенолы, спирты, а также различные неорганические реагенты. Основными процессами производства присадок являются: алкилирование, сульфирование, сульфохлорирование, фосфирование и др. Важными в производстве присадок являются вспомогательные процессы: отделение непрореагировавших компонентов, катализаторов и растворителей, очистка присадок от механических примесей и сушка.

Заключительной стадией производства смазочных масел является их смешение – компаундирование. Для этого, в зависимости от вязкости и других свойств полученных компонентов, а также от требуемых свойств товарных масел, производят смешение компонентов друг с другом с добавкой соответствующих присадок или пакета присадок. Процессы компаундирования осуществляют на специальных установках, основными аппаратами которых являются насосы, смесители и автоматические станции, задающие соотношение компонентов и автоматически определяющие свойства полученных товарных масел – установки компаундирования. Компаундирование масел ведут на основании их вязкостей, коксуемости и индексов вязкости.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие химические соединения называют присадками?
2. От чего зависит эффективность действия присадок?
3. Классификация присадок к маслам по назначению.
4. Химическая классификация присадок к маслам.
5. Классификация присадок к маслам по механизму действия.
6. Какие особенности имеют технологические процессы производства присадок?
7. Какие реакции лежат в основе процессов производства присадок?
8. Как осуществляют компаундирование масел?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 16. НЕФТЯНЫЕ ПАРАФИНЫ, ЦЕРЕЗИНЫ И ВОСКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Нефтяные парафины, церезины и восковые композиции.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Продукты, состоящие преимущественно из парафиновых углеводородов нормального строения, относятся к твердым нефтепродуктам. Они представляют собой твердые при комнатной температуре, белые, желтоватые или коричневого цвета, маслянистые на ощупь вещества. Плавятся при температурах: церезины от 65 до 85, парафины от 45 до 64, воски от 45 до 55 и вазелины от 35 до 40°C. Парафины в твердом состоянии являются крупнокристаллическими хрупкими продуктами, церезины – твердыми микрокристаллическими и пластичными веществами. Воски и вазелины являются микрокристаллическими пластичными веществами.

Эти продукты вырабатываются в настоящее время обезмасливанием избирательными растворителями гачей и петролатумов, получаемых при производстве масел. Полученные сырцы затем очищаются. По схеме и аппаратному оформлению обезмасливающие установки аналогичны установкам депарафинизации кристаллизацией. В качестве растворителей для обезмасливания используют смеси МЭК-толуол, МиБК-МЭК и др. Выходы обезмасленных парафинов и церезинов составляют 40-67% масс. на сырье.

Нефтяные воски (иногда их называют защитными восками) представляют собой микрокристаллические твердые при комнатной температуре пластичные вещества с температурой плавления 50-70°C. По физическим свойствам они напоминают пчелиный воск. По химическому составу нефтяные воски представляют концентраты изомерных алканов, нефтяных и ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями, преимущественно нормального строения. Нефтяные воски используют для производства защитных восков, для введения в состав резиновых изделий с целью защиты их от озонного растрескивания – физических антиозонантов, для пропитки древесностружечных плит, для производства основы сплавов для сыров и др.

Вазелины по внешнему виду представляют собой однородные мазеобразные массы со следующими особенностями: медицинский - от белого до желтого цвета, без запаха, тянется нитями; ветеринарный - от белого до светло-коричневого цвета, без комков; конденсаторный - от белого до светло-желтого цвета. Они представляют собой смеси жидких и твердых нефтяных углеводородов. Производят вазелины сплавлением жидких и твердых углеводородов нефти между собой и с различными полимерами, а также из фильтратов обезмасливания гачей и петролатумов, парафинистых дистиллятов и др. с последующей очисткой основы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. При каких температурах плавятся нефтяные парафины, церезины и восковые композиции?
2. Охарактеризуйте процесс обезмасливания гачей и петролатумов.
3. Для каких целей используются нефтяные парафины и церезины?
4. Для каких целей используются нефтяные воски?
5. Что представляют собой нефтяные вазелины?
6. Классификация нефтяных вазелинов по назначению.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 17. ПРОЦЕССЫ КАРБАМИДНОЙ И ЦЕОЛИТНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Процессы карбамидной и цеолитной депарафинизации нефтяных фракций.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Процесс карбамидной депарафинизации

Процесс карбамидной депарафинизации предназначен для снижения температуры застывания дизельных, керосино-газойлевых и маловязких масляных фракций и производства жидких парафинов. Он основан на способности карбамида образовывать с нормальными углеводородами кристаллические комплексы. При комплексообразовании молекулы карбамида образуют вокруг молекулы н-алкана кристаллический каркас, в центре которого образуется гексагональный канал диаметром около $4,9\text{\AA}$, в котором располагаются молекулы н-алканов или изомерные алканы, нафтеновые и ароматические углеводороды, имеющие длинную боковую цепь нормального строения.

Сырье в некоторых случаях подвергают очистке адсорбентом для удаления смолистых веществ, препятствующих комплексообразованию. Кратность обработки сырья карбамидом составляет $1 : 0,75 \div 1,3$. В качестве активатора используют метиловый, этиловый или изопропиловый (ИПС) спирты, дихлорметан (ДХМ), МЭК и др. Для снижения вязкости сырьевой суспензии используют легкие растворители-разбавители, например, бензин, дизельное топливо, ДХМ. Эти же растворители используют для промывки комплекса с целью повышения чистоты парафина.

Процесс карбамидной депарафинизации нефтяных фракций проводится при температуре от 10 до 50°C при интенсивном перемешивании реакционной массы. При депарафинизации температура застывания продукта снижается на $15\text{--}45^\circ\text{C}$, и он используется в качестве компонента товарных дизельных и реактивных топлив или маловязких масел. Степень извлечения н-алканов от их потенциального содержания в сырье составляет $40\text{--}75\%$ масс. Отделение комплекса осуществляется отстоем, фильтрацией под давлением или центрифугированием. Промытый комплекс разлагается на карбамид (или его раствор) и парафин нагревом и/или подачей воды. После регенерации карбамида, активатора и промывной фракции они возвращаются в процесс. Полученные жидкие парафины содержат $90\text{--}97\%$ н-алканов и $0,5\text{--}2,0\%$ масс. ароматических углеводородов.

Цеолитная депарафинизация

Процессы адсорбционного выделения парафинов используются для производства жидких парафинов. Депарафинированные (денормализованные) фракции используются для производства топлив. Разделение смесей с помощью цеолитов основано на том, что они содержат внутренние полости, соединенные каналами между собой и с поверхностью входными окнами, поперечные сечения которых равны $4,9\text{\AA}$ (цеолиты типа А). По этой причине в порах таких цеолитов при контакте с сырьем могут адсорбироваться только молекулы н-алканов, поперечные сечения которых меньше $4,9\text{\AA}$ и которые могут проходить через входные окна в поры. Все остальные углеводороды нефтяных фракций не могут адсорбироваться, так как поперечные сечения этих молекул составляют, $\text{\AA}$: монометилалканы - $6,3$; диметилалканы - $6,7$; этилалканы - $7,2$; циклогексан - $6,6$; бензол - $6,9$. После отделения неадсорбированной части сырья и десорбции н-алканов из цеолита процесс повторяют.

В процессах адсорбционного выделения жидких парафинов степень извлечения н-алканов из сырья достигает $90\text{--}97\%$ масс. Содержание н-алканов в полученном парафине превышает $96\text{--}99\%$. Температура застывания денормализата составляет минус 25 - минус 65°C .

В настоящее время разработано и внедрено в промышленность несколько адсорбционных процессов выделения жидких парафинов, которым обычно присвоены фирменные названия. Они различаются между собой технологическими условиями проведения стадий адсорбции и

десорбции. В большинстве случаев процессы проводятся на стационарном слое цеолита при парообразном состоянии сырья под давлением, часто сырье разбавляется ВСГ. В качестве десорбента применяют н-алканы, CO_2 , водяной пар, аммиак. Десорбцию н-алканов осуществляют также повышением температуры, вакуумированием и др.

Несмотря на некоторые различия во всех процессах, циклически проводятся адсорбция на цеолите н-алканов, отделение денормализата, десорбция парафинов из цеолита и удаление из полученных денормализата и жидкого парафина разбавителя, десорбента и других реагентов. Для непрерывности используют ряд адсорберов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какое назначение имеет процесс карбамидной депарафинизации нефтяных фракций?
2. Охарактеризуйте сырье и продукты процесса карбамидной депарафинизации.
3. Какие реагенты применяются в процессе карбамидной депарафинизации?
4. Охарактеризуйте параметры технологического режима карбамидной депарафинизации.
5. Какое назначение имеет процесс цеолитной депарафинизации нефтяных фракций?
6. Какие цеолиты пригодны для процесса цеолитной депарафинизации?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 18. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков по теме Пластичные смазки.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что полученные знания, умения и навыки будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов при выполнении курсового проекта и выпускной квалификационной работы.

Теоретическое обоснование

Пластичные смазки представляют собой высокоструктурированные дисперсии твердых загустителей в жидкой среде. Они относятся к числу смазочных материалов, широко используемых в различных областях техники. Всесторонние исследования смазок выявили их коллоидную природу, позволили научно обоснованно подойти к их производству и применению. Несмотря на сравнительно малые объемы производства (4-5% от общего объема производства смазочных материалов) по разнообразию областей применения смазки превосходят другие смазочные материалы.

Как правило, смазки состоят из трех компонентов: 70-90% дисперсионной среды (жидкой основы), 10-13% дисперсной фазы (твердого загустителя) и 1-15% добавок (модификаторов структуры, присадок и наполнителей). В качестве дисперсионной среды используют преимущественно нефтяные масла, иногда – синтетические или их смеси с нефтяными маслами. Наиболее широко используют индустриальные масла средней вязкости (40-60 мм²/с при 50°С). Синтетические масла (полисилоксаны, сложные эфиры, полигликоли, фтор- и хлорорганические жидкости) применяют, как правило, для приготовления смазок, используемых в высокоскоростных подшипниках, работающих в широком диапазоне температур. В связи с высокой стоимостью синтетических масел, а также с целью улучшения их отдельных эксплуатационных свойств (например, смазочной способности и защитных свойств полисилоксанов) используют смеси синтетических и нефтяных масел.

Загустителями являются металлические мыла (соли высокомолекулярных жирных кислот), твердые нефтяные углеводороды (церезины, петролатумы) и некоторые продукты неорганического (бентонит, силикагель) и органического (пигменты, сажи, кристаллические полимеры, производные мочевины) происхождения. Наиболее распространенными загустителями являются мыла и твердые углеводороды. В зависимости от типа загустителя содержание его в смазках колеблется от 8 до 25% масс.

Для регулирования структуры и улучшения функциональных свойств в смазки вводят добавки – наполнители и присадки. Наполнители – твердые высокодисперсные вещества, практически не растворимые в дисперсионной среде и всегда образующие в смазках самостоятельную фазу с частицами размером, значительно превосходящим размеры мыльных волокон. Наиболее распространены слоистые наполнители кристаллической структуры, обеспечивающие высокую смазочную способность (графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, слюда и др.). Присадки почти всегда растворимы в дисперсионной среде и оказывают существенное влияние на структуру и реологические свойства смазок, что осложняет их применение. Для улучшения свойств смазок применяют в основном те же присадки, что и при производстве нефтяных масел; основными являются антиокислительные, противозадирные и противоизносные, ингибиторы коррозии.

Высокая степень структурирования дисперсной фазы придает смазкам твердообразное состояние и пластичность, что существенно отличает их по свойствам и применению от жидких и твердых смазочных материалов. В отсутствие нагрузок смазки ведут себя подобно твердым телам: не растекаются под действием собственного веса, удерживаются на вертикальных поверхностях, не сбрасываются инерционными силами с движущихся деталей. Однако при весьма малых нагрузках, превышающих предел прочности смазки, структурный каркас разрушается, смазка начинает деформироваться (течь) и приобретает вязкотекучее подвижное состояние. Важной особенностью является обратимость процесса разрушения структурного каркаса: при снятии нагрузки течение прекращается, и смазка вновь приобретает свойства твердого тела. Легкость переходов смазок из пластичного в вязкотекучее состояние и обратно (тиксотропные превращения) является одним из их достоинств и обеспечивает преимущества применения перед жидкими и твердыми смазочными материалами.

Смазки классифицируют по составу и назначению. По типу загустителя смазки подразделяют на мыльные, углеводородные и смазки на неорганических загустителях. Мыльные смазки, в свою очередь, делятся на обычные мыльные смазки, смазки на комплексных (в состав загустителя входят соли низко- и высокомолекулярных кислот) и смешанных (в состав загустителя входят соли различных металлов) мыльных загустителей. По типу катиона смазки делят на кальциевые, натриевые, литиевые, бариевые, алюминиевые и т.п. По назначению смазки делят на: антифрикционные – для снижения трения и износа деталей машин и механизмов; консервационные – для защиты металлических изделий от коррозии; уплотнительные – для герметизации трущихся поверхностей, зазоров и щелей; специальные – фрикционные, прирабочные, противообледенительные и др. Большая часть смазок относится (как по ассортименту, так и по объему производства) к первым двум группам. Для приготовления антифрикционных смазок применяют в основном мыльные загустители, для консервационных – углеводородные.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Что представляют собой пластичные смазки?
2. Из каких компонентов состоят пластичные смазки?
3. Охарактеризуйте тиксотропные превращения пластичных смазок.
4. Классификация пластичных смазок по составу.
5. Классификация пластичных смазок по назначению.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2020. – 943 с. – ISBN 978-5-93808-287-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/67346.html>.
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.1. Первичная переработка нефти / под ред. О. Ф. Глаголевой. – М. : КолосС, 2012. – 456 с. : ил. – Библиогр.: с. 446-449. – ISBN 978-5-9532-0825-3(ч. 1). – ISBN 978-5-9532-0826-0.
3. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.3. Производство нефтяных смазочных материалов / В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. – М. : Химия, 2014. – 328 с. : ил. – Библиогр.: с. 324-325. – ISBN 978-5-98109-097-4.

Дополнительная литература:

1. Мейерс, Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р.А. Мейерс (ред.) ; [пер. с англ. 2-го изд.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с., ил. – ISBN 0-07-139109-6 (англ.) – ISBN 978-5-91884-028-3.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Гайле, А. А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа : учеб. пособие / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2012. – 376 с. : ил. – ISBN 978-5-93808-199-4.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Цели и задачи самостоятельной работы магистрантов	4
Виды самостоятельной работы магистрантов	4
Самостоятельное изучение теоретического материала	5
Самостоятельное выполнение заданий	5
Иные формы самостоятельной работы	5
Контроль самостоятельной работы магистрантов преподавателями	6
Критерии оценки результатов самостоятельной работы	6
Список рекомендуемой литературы	6

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Химия и технология современных смазочных материалов» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-1, ПК-3, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- заложить основу знаний по теории и практике процессов переработки нефтяного сырья;
- дать представления о физико-химических основах процессов, научить обосновывать параметры технологического режима;
- сформировать научный подход к подбору реагентов, сорбентов, катализаторов процессов;
- ознакомить с технологическими схемами и аппаратным оформлением процессов нефтепереработки.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Реализация образовательной программы подготовки магистрантов должна обеспечиваться доступом каждого обучающегося к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями химико-технологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой магистрантов понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе магистра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах технологии переработки нефти;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности магистрантов являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная проработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

Виды самостоятельной работы по дисциплине могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору

магистра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем магистрам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы магистрантов при изучении дисциплины относятся:

- а) самостоятельное изучение теоретического материала;
- б) подготовка к практическим занятиям.

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

- а) подготовка презентаций по практическим занятиям;
- б) подготовка докладов и сообщений для выступления на занятиях;
- в) участие в ежегодной научно-технической конференции.

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются магистрами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лекционные и практические занятия, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине:

- учебники по предмету;
- курсы лекций по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение магистрантов быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет магистрам усваивать изучаемый материал более глубоко, меняется отношение к лекциям, так как без понимания теории предмета, без хорошего конспекта трудно рассчитывать на успех в решении заданий. Это улучшает посещаемость как практических, так и лекционных занятий.

Для успешного освоения дисциплины необходимо самостоятельно детально изучить представленные темы по рекомендуемым источникам информации.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы магистрантов относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил магистру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Магистру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует

подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.

5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы магистранта влияет на итоговую оценку по дисциплине следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на практических занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы магистрантов предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;
- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основные формы контроля самостоятельной работы магистранта преподавателем:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки могут считаться:

- уровень освоения магистром учебного материала;
- умение магистранта использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение магистранта активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2020. – 943 с. – ISBN 978-5-93808-287-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/67346.html>.
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.1. Первичная переработка нефти / под ред. О. Ф. Глаголевой. – М. : КолосС, 2012. – 456 с. : ил. – Библиогр.: с. 446-449. – ISBN 978-5-9532-0825-3(ч. 1). – ISBN 978-5-9532-0826-0.
3. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.3. Производство нефтяных смазочных материалов / В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. – М. : Химия, 2014. – 328 с. : ил. – Библиогр.: с. 324-325. – ISBN 978-5-98109-097-4.

Дополнительная литература:

1. Мейерс, Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р.А. Мейерс (ред.) ; [пер. с англ. 2-го изд.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с., ил. – ISBN 0-07-139109-6 (англ.) – ISBN 978-5-91884-028-3.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

3. Гайле, А. А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа : учеб. пособие / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2012. – 376 с. : ил. – ISBN 978-5-93808-199-4.

Интернет-ресурсы:

1. <http://biblioclub.ru> – Университетская библиотека онлайн.
2. <http://e.lanbook.com> – Издательство «Лань».
3. <http://www.rsl.ru> – Российская государственная библиотека.