

УДК 665.5

М.Б. Степанов, зав. лаб.  
І.В. Дрогобицька, студ.  
В.М. Ледовських, д.х.н., проф.

## ВПЛИВ ДОМІШОК НА ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩ

*Наведено експериментальні результати досліджень впливу нелетких домішок на тиск насиченої пари вуглеводневих середовищ. Показано, що за їх наявності спостерігається позитивне відхилення від ідеального стану, підпорядкованого закону Рауля. Закономірне зменшення величини позитивного відхилення тиску насиченої пари від закону Рауля в послідовності вуглеводнів  $C_6H_{14}$  –  $C_{13}H_{28}$  –  $C_{16}H_{34}$ , можна пояснити збільшенням енергії дисперсійної міжмолекулярної взаємодії зі зростанням молекулярної маси та здатністю молекул до поляризації.*

*Here are presented experimental result due to the research of the impact non – volatile admixture on the pressure of saturated steam of Hydrocarbonic medium. It is showed, that in their presence is watched the positive deflection from ideal state due to the Raul's low. Also is watched an appropriate decrease of the quantity of positive deflection of saturated steam from Raul's law in Hydrocarbonic consequence  $C_6H_{14}$  -  $C_{13}H_{28}$  –  $C_{16}H_{34}$ , which could be explained by increasing of depressive intermolecula cooperation energy with increasing of molecule's possibility to polarize.*

### Вступ

Нафта являє собою складну суміш взаємно розчинних органічних речовин.

На практиці нафту розділяють на фракції та групи вуглеводнів. Існують процеси первинної та вторинної переробки нафти.

Первинними є процеси, в яких нафта розділяється на фракції, котрі розрізняються межами википання, а вторинними – процеси термічної та термокаталітичної переробки, а також очищення нафтопродуктів [1].

Основний процес переробки нафти – первинна, або пряма перегонка, що здійснюється із застосуванням дистиляції та ректифікації. У разі промислової перегонки нафти в умовах нафтопереробного заводу використовують процес перегонки з одно- чи багатоступінчастим випаровуванням та подальшу ректифікацію.

Після відбору фракцій (світлих дистилятів), що википають до температури 350 °С, у залишку отримують мазут, який містить близько 10 % світлих нафтопродуктів [2]. Додаткові кількості світлих нафтопродуктів можна виокремити з мазуту під час вакуумних перегонки. Але такі процеси дуже енергоємні, тому суттєво збільшують собівартість продукту [1; 2].

Використання домішок дозволяє суттєво збільшити вихід світлих нафтопродуктів саме в первинних процесах переробки нафти. Дія домішок полягає в зміні міжмолекулярної взаємодії у вуглеводневих середовищах, що приводить до зміни тиску насиченої пари, температури кипіння та виходу продукту [3–5].

Цю роботу присвячено дослідженню впливу нелетких домішок на зміну тиску насиченої пари вуглеводневих середовищ, що може дати позитивний результат унаслідок перегонки складних вуглеводневих сумішей.

Для дослідження впливу домішок на зміни тиску насиченої пари були використані індивідуальні вуглеводні різної молекулярної маси (гексан, тридекан, гексадекан,), які в достатній кількості наявні в нафті та нафтопродуктах.

**Мета** – дослідження впливу нелетких вуглеводневих домішок на тиск насиченої пари вуглеводневих середовищ, залежності величини цього впливу від будови молекул вуглеводнів та виявлення областей екстримального позитивного впливу домішок на тиск пари для обґрунтування збільшення виходу світлих нафтопродуктів під час первинних процесів переробки нафти.

### Тиск насиченої пари над ідеальними сумішами вуглеводнів

Якщо дві рідини А і В близькі за хімічними властивостями (суміші ізомерів чи гомологів та ін.), то сили взаємодії між однорідними частинками (А – А, В – В) одного й того ж порядку, що і між різнорідними (А – В).

У цьому випадку утворення розчину відбувається без зміни об'єму та не супроводжується помітним тепловим ефектом [6]. Отриманий розчин називають ідеальним і в усьому діапазоні концентрацій підлягає закону Рауля, тобто парціальний тиск пари кожного компонента за різної температури пропорційний його молярній частці в розчині:

$$P_A = P_{0,A} N_A^P;$$

$$P_B = P_{0,B} N_B^P,$$

де  $P_{0,A}$ ,  $P_{0,B}$  – відповідно тиск пари речовин А і В над їх сумішами та над чистими речовинами;

А, В – хімічні речовини, наприклад бром бензол та хлорбензол;

$N_A^P$  і  $N_B^P$  – молярні частки речовин у паровій фазі.

Загальний тиск пари над розчином дорівнює сумі парціальних тисків:

$$P = P_{0,A} N_A^P + P_{0,B} N_B^P = P_{0,A}(1 - N_B^P) + P_{0,B} N_B^P = P_{0,A} + (P_{0,B} - P_{0,A}) N_B^P.$$

Для ідеальних розчинів, в яких енергії взаємодії між молекулами одного сорту ( $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ) та між молекулами різних ( $E_{AB}$ ) сортів однакові ( $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB}$ ), закон Рауля виконується.

Залежність парціальних тисків та загального тиску пари від складу за постійної температури для системи  $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$ , яка за своїми властивостями близька до ідеальної, показано на рис. 1.

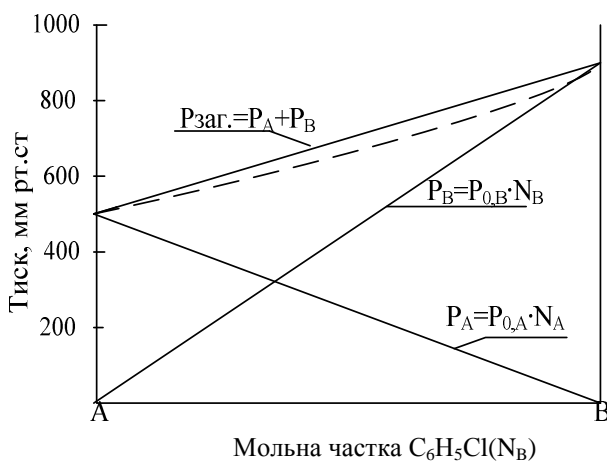


Рис. 1. Залежність парціальних тисків та загального тиску пари від складу пари

Парціальний тиск бромбензолу (компонент А) змінюється майже прямолінійно від  $P_{0,A}$  (чистий бромбензол,  $N_A = 1$ ) до нуля, якщо  $N_A = 0$ .

Аналогічно парціальний тиск хлорбензолу (компонент В) змінюється від  $P_{0,B}$ , якщо  $N_B = 1$  до нуля, якщо  $N_B = 0$ .

Відповідно до цього і загальний тиск пари змінюється прямолінійно.

Застосовуючи до парів закони ідеальних газів (що припустимо за не дуже високих тисків), можна з парціальних тисків пари компонентів обчислити склад пари і таким чином установити зв'язок між складом рідини й пари.

За першим законом Коновалова пара порівняно з рідиною, що перебуває з нею у рівновазі, збагачена тим компонентом, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари, або знижує температуру кипіння розчину за заданого тиску.

На розбіжності в складі пари й рідини у двокомпонентних системах ґрунтується поділ їх за допомогою перегонки.

Однократним випаровуванням не можна розділити суміш двох летких речовин на компоненти. Для розділу суміші варто ввести фракційну перегонку. Перегонку зазвичай провадять за постійного тиску.

Залежність температури кипіння розчину від складу для тієї ж системи  $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$  за атмосферного тиску показано на рис. 2.

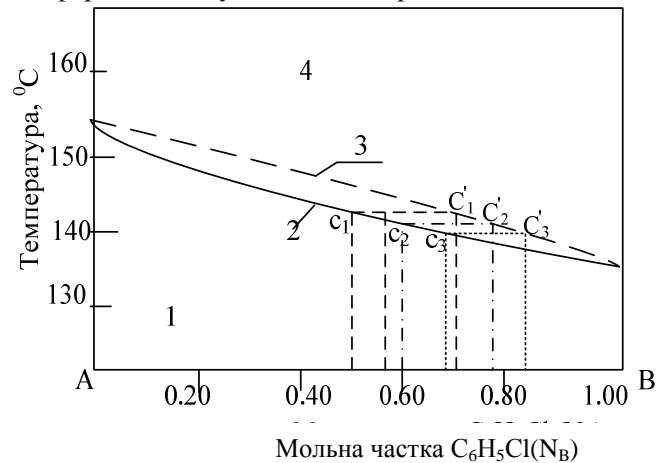


Рис. 2. Діаграма перегонки системи  $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$ :

- 1 – рідина;
- 2 – пара;
- 3 – конденсація;
- 4 – випаровування

Більш леткий компонент (у цьому випадку  $C_6H_5Cl$ ) має нижчу температуру кипіння.

Температура кипіння змінюється від складу рідкої фази.

Склад пари перебуває в рівновазі з рідиною за кожної температури. Для того щоб зробити розгін розчину, пару, що одержують при кипінні рідини, піддають поступовому охолодженню, що зумовлює послідовне збагачення пари більш летким компонентом.

Наприклад, молярна частка хлорбензолу (компонент В) у вихідній рідині  $N_B = 0,55$ . Якщо під час нагрівання розчину до  $142^\circ C$ , стан системи зобразиться точкою  $x$ , що лежить у гетерогенній області діаграми, тобто відбудеться поділ на рідину, збагачену бромбензолом (точка  $C_1$ ), і пару, збагачену хлорбензолом (точка  $C'_1$ ). Отриману пару охолоджують до  $140^\circ C$ .

Новому стану охолодженої пари відповідає на діаграмі точка  $u$ , що перебуває також у гетерогенній області, внаслідок чого відбувається поділ пари на дві фази: рідку  $C_2$ , з мольною часткою хлорбензолу  $N_B = 0,59$ , і пароподібну  $C'_2$ , в якій  $N_B = 0,73$ . Подальше охолодження пари, наприклад, до  $138^\circ\text{C}$  (точка  $z$ ), знову приведе до поділу на рідку фазу  $C_3$  і пароподібну  $C'_3$ , ще більш збагачену хлорбензолом ( $N_B = 0,81$ ).

У результаті послідовного охолодження і виділення з пари двох рівноважних фаз із різним складом можна виділити конденсат, що наближається за складом до чистого хлорбензолу.

Рідину, що залишилася, підігрівують, унаслідок чого вона буде поступово збагачуватися менш летким бромбензолом, а в паровій фазі буде підвищуватися вміст хлорбензолу порівняно з вихідною рідиною. Цей принцип поділу сумішеш використовують у ректифікаційних апаратах, де пара, піднімаючись вгору, конденсується охолоджувальними пристроями, збагачуючись поступово більш летким компонентом, а рідина, збагачена менш летким компонентом, збирається в перегінному кубі.

Ступінь поділу залежить від розбіжності температур кипіння двох компонентів, від розбіжності в складі рідини й пари, від температури й поверхні охолоджувальних пристроїв.

### Тиск насиченої пари над неідеальними розчинами

Більшість реальних розчинів зазнають того чи іншого відхилення від закону Рауля. Відхилення їх властивостей від законів ідеальних розчинів спричинена особливостями міжмолекулярної взаємодії компонентів [2–6].

Позитивні відхилення від закону Рауля спостерігаються, якщо сили взаємодії між однорідними частинками (А–А або В–В) більші, ніж між різнорідними (А–В).

Фізико-хімічною причиною позитивних відхилень є розклад (дисоціація) асоційованих молекул одного або обох чистих компонентів у разі їх змішування. Це приводить до підвищення леткості компонентів. У цьому випадку утворення розчину супроводжується зазвичай збільшенням об'єму та поглинанням теплоти ( $\Delta V > 0$ ;  $\Delta H > 0$ ) і теплота випаровування компонентів з розчину у зв'язку з цим зменшується, що полегшує процес випаровування. Тому тиск пари над системою виявляється більшим, ніж обчислений за законом Рауля [6].

Негативні відхилення від закону Рауля виявляються, якщо сили взаємодії між однорідними частинками (А–А та В–В) менші, ніж між різнорідними (А–В). Негативні відхилення спостерігаються у розчинах, схильних до сольватації, гідратації. У цьому випадку утворення розчинів зазвичай відбувається зі зменшенням об'єму та виділенням теплоти ( $\Delta V < 0$ ;  $\Delta H < 0$ ), у зв'язку з чим теплота випаровування збільшується.

Тиск пари над системою виявляється меншим, ніж обчислений за законом Рауля [6]. Якщо відхилення від ідеальності дуже великі (або якщо чисті речовини мають близькі тиски парів), то тиск пари може з'явитися максимум за позитивних відхилень від закону Рауля (рис. 3, а) або мінімум за негативних відхилень, (рис. 3, б).

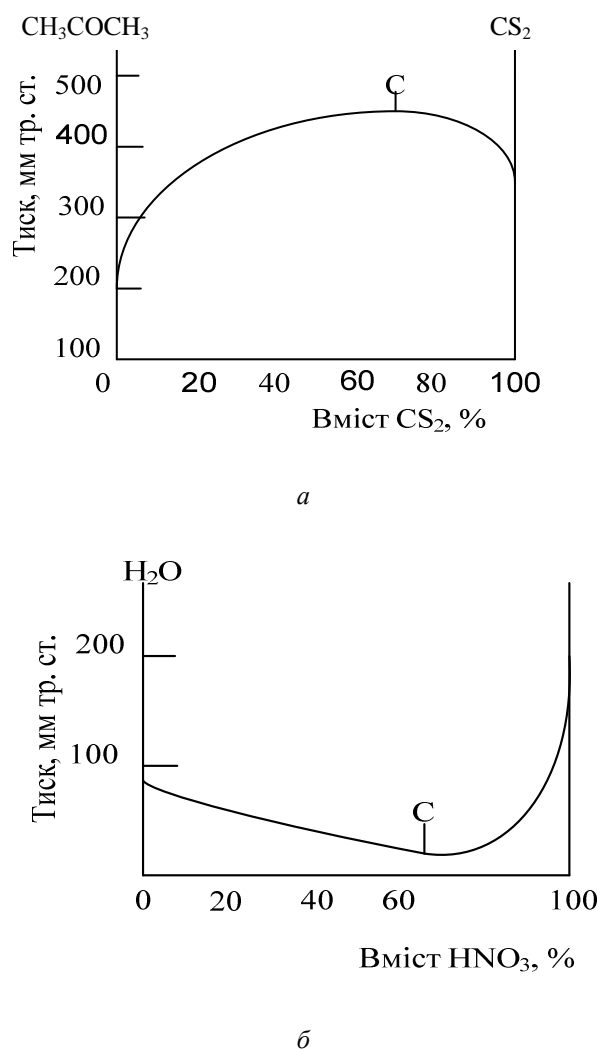


Рис. 3. Загальний тиск пари за температури  $25^\circ\text{C}$ :  
а – над системою  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$ ;  
б – над системою  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$

За другим законом Коновалова максимуму загального тиску пари (рис. 3, а, точка С) відповідає мінімум температури кипіння (рис. 4, а, точка С), а мінімуму на кривій загального тиску пари (рис. 3, б, точка С) відповідає максимум температури кипіння (рис. 4, б, точка С). У цих точках склад рідини збігається зі складом рівноважної з нею пари.

Розчини, що відповідають за складом цим експериментальним точкам, називають азеотропними, нероздільно та постійно киплячими.

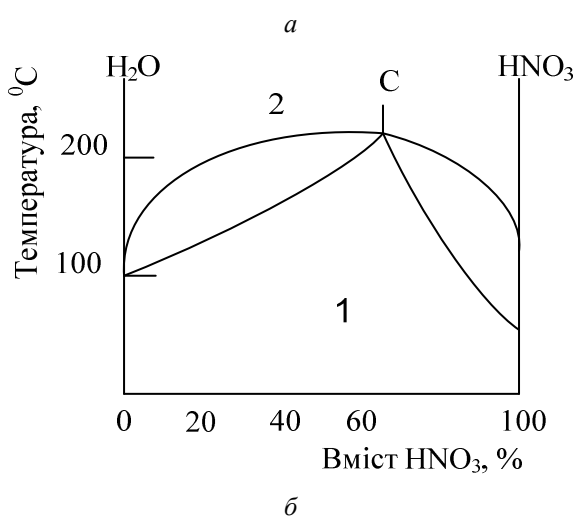
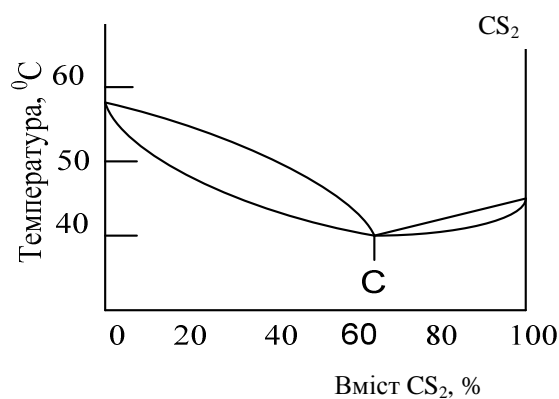


Рис. 4. Діаграма перегонки системи за атмосферного тиску:  
а – CS<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>;  
б – H<sub>2</sub>O – HNO<sub>3</sub>;  
1 – рідина;  
2 – пара

## Експериментальна частина

Вплив домішок на тиск насиченої пари вуглеводнів досліджували на прикладі *n*-гексану CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, *n*-тридекану CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub> та *n*-гексадекану CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub> (див. таблицю).

Для дослідження впливу домішок на тиск насиченої пари вуглеводнів була створена установка, схему якої показано на рис. 5.

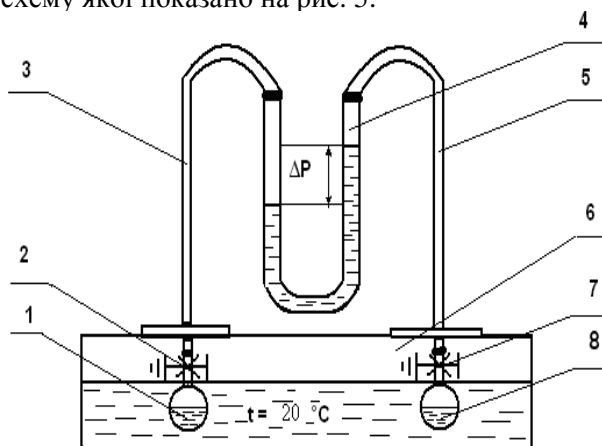


Рис. 5. Схема установки для вимірювання різниці між тиском насиченої пари чистого вуглеводню та вуглеводню з нелеткою домішкою:

1, 8 – відповідно комірочки з чистим вуглеводнем та вуглеводнем з нелеткою домішкою;  
2, 7 – скляні крани;  
4 – дифманометр;  
3, 5 – трубки з товстостінної вакуумної гуми;  
6 – термостат

До водяного диференціального манометра 4 за допомогою трубок з товстостінної вакуумної гуми 3, 5 із кранами 2, 7 на їхніх вільних кінцях приєднуються дві комірочки 1, 8.

Перед проведенням випробування комірочки занурювали у водний термостат 6 з постійною температурою.

Дифманометр 4 являє собою U-подібну скляну трубку, заповнену підфарбованою дистильованою водою.

Один кінець U-подібної трубки з'єднаний з коміркою 1, яка заповнена індивідуальним вуглеводнем, другий – з коміркою 8, яка містить розчини з різними концентраціями нелеткої домішки у такому самому вуглеводні.

## Основні фізико-хімічні показники вуглеводнів

Речовина	Молекулярна маса	Зовнішній вигляд	Відносна густина	Температура, °C	
				плавлення	кипіння
Гексан	86,18	бк.р.	0,65937 <sup>20/4</sup>	- 95,3	68,74
Тридекан	184,4	бк.р.	0,75622 <sup>20/4</sup>	- 5,2	235,4
Гексадекан	226,5	бк.р.	0,771 <sup>18</sup>	18,15	286,7

\*Відношення густини вуглеводню до густини води за температури 4 °C або за такої самої температури ( $t_{\text{реч}} = t_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

Різниця рівнів рідини в трубках манометра показує надлишковий тиск тієї або іншої рідини:

$$\Delta P = P_1 - P_2,$$

де

$P_1, P_2$  – тиски, що створюються пробами в першій й другій комірках відповідно, мм вод. ст. Стала температура випробовувань забезпечувалась термостатом і становила 20 °С.

Комірки з пробами витримували у термостаті до сталого значення висот стовпців води в дифманометрі, що свідчило про встановлення динамічної рівноваги між вуглеводнем та його паром.

Перед кожним новим вимірюванням повітряну частину виміральної системи ретельно просушували від залишків пари рідини за допомогою продувки повітрям.

Вимірвальні комірки ополіскували перед застосуванням два – три рази випробуваним вуглеводнем.

Параметром, за яким визначали вплив досліджуваних домішок, була різниця висот стовпців робочої рідини дифманометра, що характеризує різницю тисків насиченої пари досліджуваних рідин. У такий спосіб за допомогою цієї методики визначали не абсолютні значення тисків насиченої пари, а різницю, що вища від указанного параметра між чистим вуглеводнем і вуглеводнем з певним умістом домішки  $\Delta P$ .

Така методика дозволила охарактеризувати ефективність дії домішки на зміну тиску насиченої пари.

Отримані результати подано у вигляді графіків залежності  $\Delta P - N$  ( $N$  – молярна частка розчиненої домішки).

#### Тиск насиченої пари над вуглеводнями з нелеткою домішкою

Для всіх досліджуваних вуглеводневих середовищ з додаванням домішки спостерігається позитивне відхилення тиску їх насиченої пари від закону Рауля (рис. 6).

Позитивне відхилення тиску насиченої пари  $\Delta P$  від закону Рауля зменшується в такій послідовності: гексан  $C_6H_{14}$  – тридекан  $C_{13}H_{28}$  – гексадекан  $C_{16}H_{34}$ . Це можна пояснити тим, що в разі збільшення молекулярної маси вуглеводнів зростають поляризованість їх молекул  $\alpha$  та відповідно енергії міжмолекулярних взаємодій, які за переважно дисперсійної взаємодії пропорційні  $\alpha^2$ , тому

$$\Delta P(C_6H_{14}) > \Delta P(C_{13}H_{28}) > \Delta P(C_{16}H_{34}).$$

Таким чином, за наявності нелеткої домішки тиск насиченої пари вуглеводню зростає, що призводить до зниження температури його випаровування та полегшує процес виділення у процесі перегонки. Це узгоджується з можливістю застосування нелетких домішок для підвищення виходу світлих фракцій під час первинних процесів перегонки нафти [2–4].

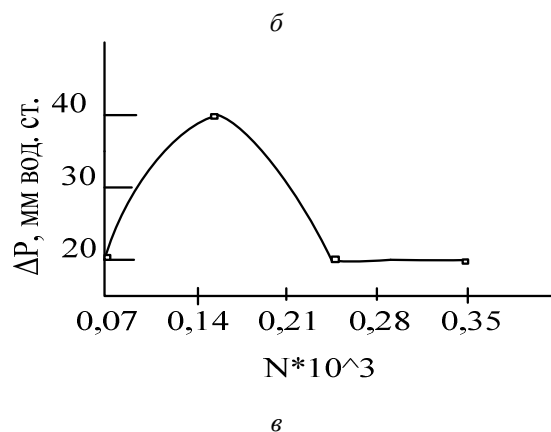
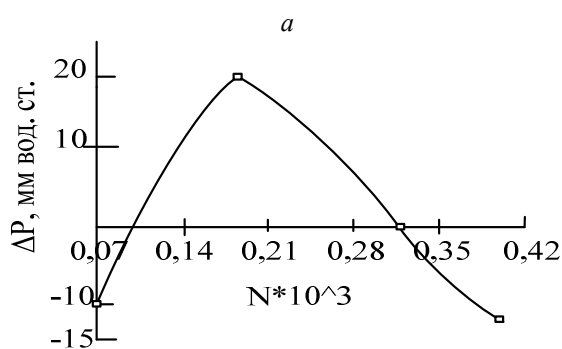
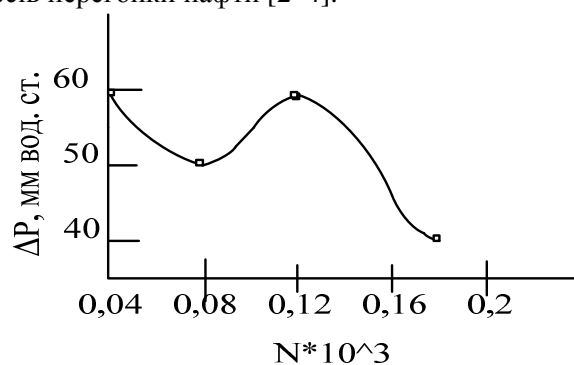


Рис. 6. Залежність тиску насиченої пари гексану (а), тридекану (б), гексадекану (в) від молярної частки домішки

#### Висновки

Вплив нелетких домішок полягає в зміні міжмолекулярної взаємодії у вуглеводневих середовищах, що призводить до зміни тиску насиченої пари, температури кипіння та виходу продукту під час перегонки.

Для всіх вуглеводневих середовищ з додаванням досліджуваної домішки у певних межах її концентрації спостерігається позитивне відхилення тиску насиченої пари від закону Рауля. Це пояснюється зростанням поляризованості молекул вуглеводнів та енергії дисперсійної взаємодії. Тиск насиченої пари вуглеводню підвищується, відповідно знижується його температура кипіння та полегшується процес випаровування.

Позитивне відхилення від закону Рауля викликає зростання тиску насиченої пари рідини та відповідно зменшення температури її кипіння, що дозволяє обґрунтувати факт підвищення виходу світлих нафтопродуктів у процесах первинної переробки нафти.

#### Література

1. *Эрих В.Н., Рудин М.Г.* Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985. – 408 с.
2. *Степанов М.Б., Ледовських В.М.* Напрями підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти // матеріали І-ї Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології», К., 15-19 трав. 2006 р. – К.: Кн. вид-во НАУ, 2006. – 35–37 с.
3. *Пат. № 3246.* Спосіб підготовки нафти / Степанов М.Б., Ледовських В.М., Василькевич О.І., Ющенко О.В., Ломовцев В.В., Криштопа О.В. Бюл. № 10. 15.10.2004.
4. *Степанов Н.Б., Ледовских В.М.* Повышение выхода светлых нефтепродуктов при первичной переработке нефти и топлив физико-химическими методами // матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. НАУ, К., 26-28 квіт., 2003 р. Т. IV. Аеропорти та їх інфраструктура. – С. 41.102–41.104.
5. *Гуреев А.А., Синяев Р.З.* Интенсификация некоторых процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики. – М.: ЦННИИТЭнефтехим, 1984. – 68 с.
6. *Практические работы по физической химии* / Н.М. Барон, Е.Д. Валова, И.М. Егоров и др.; под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1957. – 240 с.

Стаття надійшла до редакції 09.12.09.