

УДК 665.5

М.Б. Степанов, зав. лаб.
В.М. Ледовських, д.х.н., проф.
І.В. Дрогобицька, асп.
О.І. Василькевич, к.х.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕЛЕТКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСИ ДИСТИЛЯЦІЇ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ

Наведено результати досліджень впливу нелетких добавок на процеси перегонки індивідуальних вуглеводнів та їх сумішей, зокрема нафти та нафтопродуктів. За допомогою розробленої комп'ютерної системи безперервного контролю дистиляції показано, що за наявності невеликих кількостей добавки спостерігається зниження температури початку кипіння вуглеводнів, зростають швидкості їх відгону та виходи світлих паливних нафтопродуктів у процесах первинної переробки нафти.

The given results of researches of influence of nonvolatile additives on processes of distillation of individual hydrocarbons and their mixes, including petroleum and mineral oil. With the help of the developed computer system of the continuous control of distillation it is shown, that at the presence of small amounts of the additive decrease of temperature of the beginning of boiling of hydrocarbons is observed, their speeds of banish and exits of light fuel mineral oil grow during initial oil refining

вихід світлих нафтопродуктів, міжмолекулярна взаємодія, нафта, перегонка, тиск насиченої пари вуглеводнів

Постановка проблеми

Нафта має велике значення як джерело енергії. Її здавна використовують для отримання різноманітних нафтопродуктів та слугує вуглеводневою сировиною для хімічної промисловості [1].

Вуглеводневі суміші – одне з основних джерел енергії в сучасній техніці. Основну кількість вуглеводнів видобувають переробкою нафти. Першою стадією переробки нафти є дистиляція, яка дозволяє отримати світлі фракції – є основні складові частини товарних бензину, дизельного та реактивного палив. Незважаючи на те, що метод дистиляції надзвичайно давній, фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час дистиляції, все ще недостатньо вивчені.

Для отримання з нафти світлих нафтопродуктів застосовують методи первинної її переробки. У вуглеводневих системах існують сили міжмолекулярної взаємодії, які й утримують частину світлих нафтопродуктів. Так, у результаті застосування звичайної технології перегонки нафти внаслідок нечіткого розподілення вуглеводнів по фракціях у мазутах залишається 5–8 % світлих нафтопродуктів, у гудронах – 4–8 % вакуумного дистиляту на нафту. Для збільшення вилучення світлих нафтопродуктів застосовують перегонку під вакуумом, перегонку з водяною парою та процеси крекінгу. Разом з тим вони є дуже енергоємні та недостатньо розвинені на підприємствах України [2].

Важливим фактором, який впливає на процес дистиляції, є поверхневий натяг на межі поділу фаз рідина – пар. Молекули у внутрішніх шарах речовин зазнають переважно однакове в усіх напрямках притягання з боку сусідніх молекул. Проте молекули в поверхневому шарі зазнають неоднакового притягання з боку внутрішніх шарів та з боків, що межують з поверхневим шаром середовища [3].

Можна припустити, що зменшення поверхневого натягу, а також послаблення міжмолекулярних сил здатні викликати нелеткі добавки – речовин певної молекулярної будови. У разі додавання нелеткої добавки, яка адсорбується на поверхні розділу фаз вуглеводнева рідина – повітря, її молекули орієнтуються в поверхневому шарі середовища і тим самим зменшують сили міжмолекулярної взаємодії самих вуглеводнів, наслідком чого є зниження їх поверхневого натягу, що зумовлює підвищення тиску насиченої пари та відповідного зниження температури кипіння.

Мета дослідження – визначення ефективності застосування нелетких добавок для збільшення виходу світлих фракцій у процесах первинної переробки нафти.

Ураховуючи складність такої системи, як нафта, спочатку досліджували вплив добавок на стан індивідуальних вуглеводнів, потім фракцій світлих нафтопродуктів і нарешті – нафту.

Експериментальна частина

Застосовували метод фракційної перегонки згідно з ГОСТ 2177 – 66. Для детальних досліджень процесів дистиляції вуглеводнів існуюча методика була вдосконалена. Не змінюючи основних принципів, тобто прилади і умови аналізу, було розроблено нову систему вимірювання та реєстрації результатів, яка включала: чутливий датчик температури – термопару типу хромель – капель, який через аналого-цифровий перетворювач (АЦП) та потоковий перетворювач (ПП) з'єднувався з ПК. За допомогою ПК за спеціальною програмою, на підставі даних АЦП та ПП побудовано таблиці та графіки, які демонстрували весь хід перегонки (рис. 1).

Переваги такої системи – вища точність вимірювання температури ($10^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$) порівняно з термометричним, швидкість та повнота відображення результатів.

Термопара, складалася зі спаю хромель-капель (ХК) діаметром 0,5 мм. Термопара являє собою перетворювач температури в електричну величину – різницю потенціалів. Спай термопари (робочий кінець) був поміщений в середовище з вимірюваною температурою. Для визначення термоелектрорушійної сили в контур термопари включали чутливий електровимірювальний пристрій зі шкалою, градуйованою в мілівольтах, мікрвольтах або градусах міжнародної температурної шкали (МІПТШ) [4].

Перетворення аналогових сигналів термопари для контролю температури перегонки в цифрову форму здійснювали багатоканальним модулем АЦП типу І-7018 з характеристиками, наведеними в табл. 1.

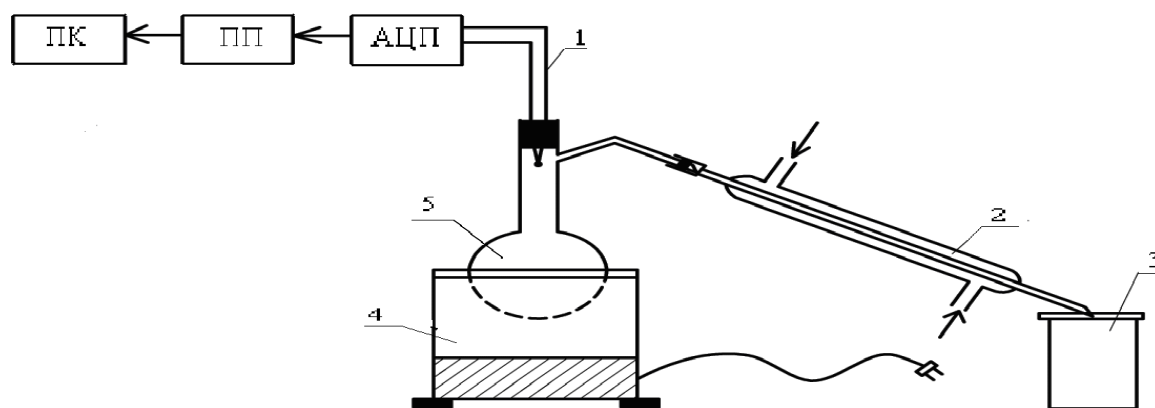


Рис. 1. Схема дослідження процесів перегонки вуглеводневих середовищ:

- 1 – термопара;
- 2 – холодильник;
- 3 – колба-приймач;
- 4 – нагрівник;
- 5 – колба Вюрца

Таблиця 1

Технічні характеристики модуля І-7018

Характеристика	Значення
Вхідні канали	8 диференціальних або 6 диференціальних і 2 несиметричних. Установлюється перемичками
Типи вхідних сигналів	Напруга (мВ, В), струм (із зовнішнім опором 125 Ом), термопари типу J, K, T, E, R, B, N, C
Частота перетворення	До 10 віб/с
Робоча смуга частот	15,7 Гц
Точність	0,1%
Дрейф нуля	0,5 мкВ/°С
Придушення синфазної завади	150 дБ
Вхідний опір	20 МОм
Захист від перевантаження	35 В
Гальванічна ізоляція	3000 В пост. струм.
Живлення: напруга споживана потужність	Від 10 до 30 В постійний струм. Не більше 1 Вт
Інтерфейс	RS485

Узгодження (перетворення) сигналів послідовного порту RS232 ПК із сигналами інтерфейсу RS485, використовуюваного в системі модулів і7000, здійснюється за допомогою модуля і7520. З такими технічними характеристиками:

- вхідний протокол: RS-232;
- вихідний протокол: RS-485 (двопровідний, D+, D-);
- швидкість обміну: автонастроювання швидкості, 300~115200 Бод;
- внутрішнє самонастроювання;
- максимум 256 модулів в окремій мережі RS-485 без репітера;
- максимум 2048 модулів в окремій мережі RS-485 з репітером;
- напруга ізоляції: 3000 В постійного струму з боку RS-232;
- використання репітера: за довжини лінії понад 1200 м (4,000 футів) або більше за 256 модулів;
- напруга джерела живлення – 10–30 В постійного струму, споживана потужність – не більше 2,2 Вт.

Обговорення результатів

За допомогою розробленої методики було вивчено вплив добавки П-3 на процеси дистиляції як чистих вуглеводнів, так і їх сумішей. Криві перегонки гексану з добавкою П-3 та без неї зображено на рис. 2.

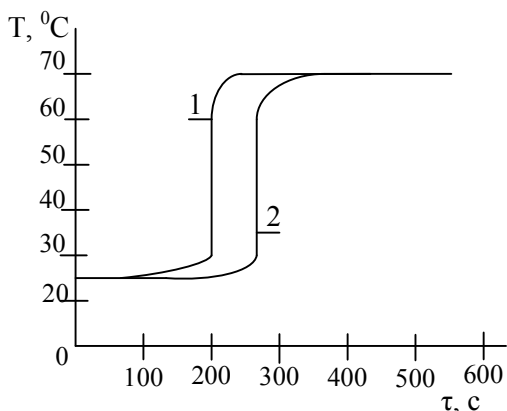


Рис. 2. Криві перегонки:
1 – чистого гексану;
2 – з добавкою П-3

Із рис. 2 видно, що закипання гексану з домішкою відбувається набагато швидше, ніж гексану без добавки, різниця становить близько 70 с за загальної тривалості терміну перегонки 250 с. Прискорене закипання проявляється також в тому, що значення температури початку кипіння знижується на 1 °C. На ділянці, яка відображає

процес кипіння гексану, обидві залежності близькі між собою. Зменшення часу, потрібного для закипання розчинника, можна пояснити зменшенням міжмолекулярних сил у вуглеводневу середовищі внаслідок дії добавки. Зменшення часу, необхідного для закипання і зниження температури кипіння, може бути наслідком підвищення тиску насиченої пари, спричиненого зниженням поверхневого натягу.

Сильніший вплив добавки спостерігається на більш висококиплячі компоненти вуглеводневої суміші (рис. 3).

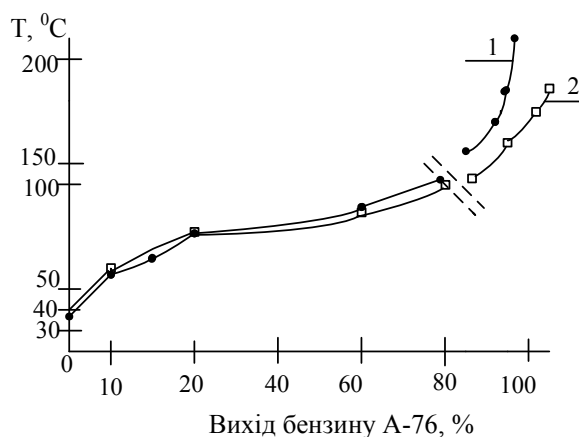


Рис. 3. Криві перегонки чистого бензину А-76 (1) за наявності добавки П-3 (2)

Можна припустити, що наслідком цього є значне зниження температур кипіння, особливо наприкінці перегонки, та збільшення кількості відгону.

Результати розгонки товарного бензину А-80, який відрізняється від попереднього полегшим фракційним складом та більшим октановим числом, наведено в табл. 2.

Вплив добавки на процес його перегонки дещо менший у разі збереження основних закономірностей. Температура кінця кипіння в цьому випадку відрізняється не так сильно і становить 2 °C. Як і для бензину А-76, спостерігається збільшення кількості відгону та зменшення температури початку кипіння. У цілому перегонка з додаванням добавки перебігає за нижчих температур.

Отримані результати дозволяють вважати, що введення невеликих кількостей добавки суттєво впливає на експлуатаційні характеристики товарних бензинів, оскільки безпосередньо позначається на тиску насиченої пари окремих компонентів суміші, а отже, на складі парів. Регулюючи склад пари, можна суттєво вплинути на такі важливі показники роботи двигуна, як холодний запуск, стабільність холостого ходу, повнота згорання.

Таблиця 2

Перегонка чистого бензину марки А-80 та бензину з добавкою

Вихід фракцій, %	Чистий бензин, °С	Бензин + П-3, °С
п.к.	37	35
10	72	74
20	78	80
25	88	87
30	96	93
35	102	98
40	111	107
45	121	117
50	125	122
55	131	128
60	136	133
65	144	140
70	151	146
75	159	152
80	168	160
85	177	168
90	185	171
92	–	174
94	–	179
95	–	183

Криві розгону авіаційного гасу з добавкою та без неї показано на рис.4.

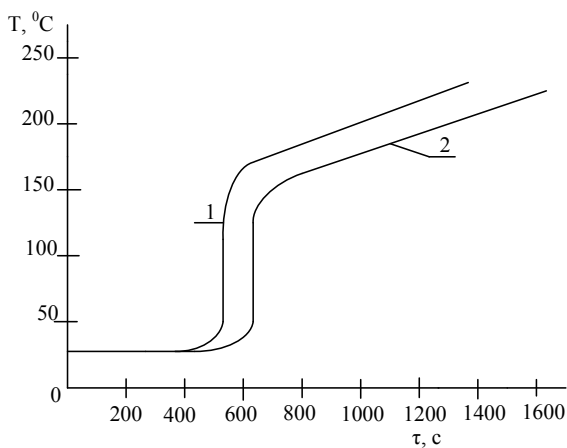


Рис. 4. Криві перегонки гасу з добавкою та без неї, отримані за допомогою розробленої автоматизованої системи:

1 – гас з П-3;
2 – гас без П-3

Оскільки до складу авіаційного гасу входять вуглеводні з вищою температурою кипіння, то з введенням добавки спостерігається більш значне зменшення температури кипіння, ніж у випадку бензинів. Оскільки інтервал кипіння вуглеводнів,

що входять до складу гасу невеликий (приблизно 80 °С), то зниження температур перегонки в цілому за наявності добавки менше, ніж у випадку бензинів. Але дія добавки сильно виявляється щодо зменшення загального терміну перегонки чистого гасу, зокрема гас з домішкою закипає на 100 с раніше, ніж чистий гас, та щодо температур початку кипіння, різниця між ними становить 6,4 °С.

Криві перегонки нафти за наявності П-3 та без неї зображено на рис. 5. Слід зазначити, що до складу нафти, окрім вуглеводнів різної молекулярної маси, входять інші сполуки, зокрема поверхневоактивні речовини, смолисті та навіть металоорганічні сполуки. Це ускладнює інтерпретацію результатів і не дозволяє застосовувати до нафти висновки, отримані під час дослідження інших вуглеводневих сумішей. Для досліджень було використано нафту з Волинського газоконденсатного родовища з високим умістом світлих фракцій. Як видно з рис. 5 найбільший вплив добавка чинить на початок кипіння та на сумарний вихід світлих нафтопродуктів.

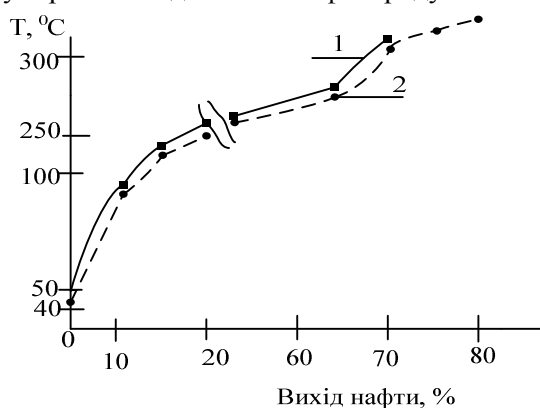


Рис. 5. Криві перегонки нафти:

1 – без добавки;
2 – з добавкою П-3

Зниження температури початку кипіння дуже відчутне – 9 °С. Також значно збільшується вихід світлих нафтопродуктів – до 10 %. З досягненням температури 311 °С без добавки перегонка зупиняється, що може бути зумовлено значною міжмолекулярною взаємодією та великим поверхневим натягом на межі розділу фаз вуглеводнева рідина – пара. Це призводить до зменшення тиску насиченої пари. Без додавання П-3 збільшити тиск насиченої пари до значення, достатнього для продовження процесу дистиляції, можна тільки підвищивши температуру більше ніж 320 °С, але в цьому разі починаються процеси крекінгу, а отже цей шлях неприйнятний з технологічного погляду.

Проаналізувавши наведені вище графіки і таблиці, можна зробити висновок, що нелеткі добавки можуть сильно впливати на хід перегонки вуглеводневих рідин, причому характер їх дії зберігається як у випадку чистого гексану, так і у випадку реальних нафтопродуктів та нафти. Ефект добавки виявляється у таких параметрах перегонки: зниження температури початку кипіння та в ході перегонки, прискорення процесу дистиляції, зниження температури кінця кипіння та збільшення виходу світлих фракцій у випадку нафти.

Висновки

1. Розроблено комп'ютерну модифіковану лабораторну методику перегонки вуглеводнів з безперервним контролем процесу. Точність визначення температури кипіння підвищено використанням термопари типу – хромель-капель, сполученої за допомогою АЦП та ПП з ПК, спорядженим спеціалізованим програмним забезпеченням для фіксації та обробки експериментальних даних.
2. Визначено, що нелеткі добавки впливають на процес розфракціонування як індивідуальних вуглеводнів, так і складних вуглеводневих

сумішей. Уведенням добавки зменшується температура початку кипіння і температура кипіння в ході перегонки, підвищується швидкість перегонки; збільшується вихід світлих фракцій у процесі перегонки нафти.

3. Уплив добавки на процес дистиляції вуглеводневих сумішей та індивідуальних вуглеводнів можна пояснити зменшенням за її наявності сил міжмолекулярної взаємодії та підвищенням тиску насиченої пари внаслідок зменшення поверхневого натягу на межі поділу фаз.

Література

1. Шпак О.Г. Нафта і нафтопродукти / О.Г. Шпак. – К.: Ясон-К, 2000. – 370 с.
2. Братичак М.М. Технологія нафти та газу / М.М. Братичак, О.Б. Гришинін. – Л.: Львівська політехніка, 2002. – С. 12–19.
3. Степанов М.Б. Шляхи підвищення виходу світлих нафтопродуктів при первинній переробці нафти / М.Б. Степанов, В.М. Ледовських. – Л.: Львівська політехніка // Матеріали першої наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології». – К. – 2006. – С. 35–37.
4. Приборы для измерения температуры контактным способом / под общ. ред. Р.В. Бычковского. – Л.: Вища шк., 1978. – 208 с.

Стаття надійшла до редакції 26.03.09.