

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.048

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАЧАЛА И КОНЦА КИПЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ МИНИ-ДИСТИЛЛЯЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

д-р техн. наук, проф. Г.Н. АБАЕВ, канд. техн. наук А.В. ДУБРОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет),

Р.Г. АБАЕВ
(ОАО «Полимир», Новополоцк)

В статье рассматриваются важные вопросы мини-дистилляции светлых нефтепродуктов: особенности определения начала $T_{нк}$ и конца кипения $T_{кк}$ при их определении по тепловому балансу (по пове-

дению $\frac{d^2T}{d\tau^2}$). Авторы подчеркивают, что для точного определения $T_{нк}$ и $T_{кк}$ необходимо исключить влияние побочных факторов (конденсация нефтепродуктов в перегонной колбе, применение инерционных датчиков температуры и др.). Показано, что в определенных пределах (180...330 с) время проведения мини-дистилляции не влияет на определение $T_{нк}$ и $T_{кк}$.

Постепенная перегонка нефтепродуктов (ГОСТ 2177, ASTM D86) широко используется в нефтепереработке и смежных отраслях (нефтехимия, транспорт, хранение нефтепродуктов и др.) для достаточно оперативной оценки их фракционного состава.

Ранее [1 – 3] установлено, что постепенная перегонка описывается уравнениями:

$$\frac{dv}{d\tau} = k \frac{v(1-v)}{\tau};$$

$$v = \frac{a\tau^k}{1+a\tau^k},$$

где v – доля отгона; k – коэффициент интенсивности разгонки при $T = T_{ср}$; a – коэффициент симметричности разгонки; $\tau = \frac{T - T_{нк}}{T - T_{кк}}$ – безразмерная температура разгонки; $T_{нк}$ – температура начала кипения; $T_{кк}$ – температура конца кипения.

Важным свойством постепенной перегонки нефтепродуктов и моделирования на основе ее математической модели является аддитивность ее свойств. Это позволяет перейти от менее информативной постепенной перегонки к кривым ИТК, детально характеризующим состав нефтепродуктов, а также без применения вакуума анализировать фракционный состав нефтей, тяжелых и других нефтепродуктов, выкипающих при температурах более 400 °С. Все это позволяет значительно расширить границы использования традиционного метода постепенной перегонки.

Следующим шагом в развитии метода постепенной перегонки стало развитие мини-дистилляции, что в 5...10 раз позволяет сократить время анализа фракционного состава нефтепродукта. Сочетание мини-дистилляции с компьютерной обработкой позволяет решать различные аналитические и технологические задачи. Они могут быть полезны для различных вариантов приборного и аппаратурного оформления мини-дистилляции.

Важное место в определении фракционного состава по методу постепенной перегонки занимает определение начала $T_{нк}$ и конца $T_{кк}$ кипения нефтепродукта. В «старых» приборах и методах определения начала и конца кипения нефтепродукта, несмотря на четкий регламент проведения постепенной перегонки по стандартам, было много искажений, связанных с инерционностью измерений (стеклянный термометр, инерционный термометр сопротивления, определение начала и конца кипения по первой и послед-

ней капле после перегонки нефтепродукта и др.). Вследствие этого понятие начала и конца кипения нефтепродукта по ГОСТу были весьма условными, относительными и плохо повторяемыми. Поэтому в стандартах допускаются значительные отклонения на сходимость и воспроизводимость начала и конца кипения. Величина допустимых значений ошибки $T_{нк}$ и $T_{кк}$ зависит от широты фракционного состава нефтепродукта, так как чем уже фракционный состав продукта, тем меньше изменяется температура перегоняемого продукта, тем меньше искажения вносят инерционность метода определения начала и конца кипения.

При перегонке чистого продукта в течение 30...40 мин инерционность датчика температуры может исказить измерения только первые несколько минут, а в дальнейшем температура будет оставаться постоянной, равной температуре кипения нефтепродукта. В процессе использования мини-дистилляции и разгонки нефтепродуктов за 3...5 мин требования к инерционности датчиков температуры соответственно увеличиваются. Точные, неискаженные инерционностью измерения температуры особенно необходимы при использовании любых интерпретаций на основе моделирования постепенной перегонки, тем более при определении фракционного состава тяжелых нефтепродуктов, например нефти. При этом определение текущего молекулярного веса перегоняемого нефтепродукта необходимо определять по специально разработанному методу [4].

В условиях мини-дистилляции единственным возможным датчиком температуры становится малоинерционная термопара, расположенная непосредственно в жидкости. В этом случае обеспечивается минимальная инерционность измерения.

Для учета закономерностей и особенностей регистрации начала и конца кипения в условиях мини-дистилляции нами был использован малоинерционный датчик температуры на основе термопары типа ХК (хромель-копель) и образец «сложного» нефтепродукта широкого фракционного состава, полученный путем смешения бензина с дизтопливом ($\Delta T \sim 200$ °С) и «чистые» продукты. В качестве «чистого», медленно перегоняемого продукта использовалась вода, имеющая высокую теплоту испарения, а также нефтепродукты – толуол и изооктан.

При перегонке как «чистых» продуктов, так и продукта с широким фракционным составом значение давления в перегонной колбе не может служить точной характеристикой начала и конца кипения, так как является вторичным и в той или иной степени искажает характеристику процесса перегонки. Это зависит от молекулярного веса, летучести и симметричности (показатель a) постепенной перегонки продукта.

На рисунке 1 представлены диаграммы фракционной разгонки воды, изооктана и толуола, из которых видно, что изменение давления в перегонной колбе может отставать от окончания кипения или даже опережать начало вскипания всего объема продукта в силу особенностей физических характеристик нефтепродукта.

Тем не менее для всех «чистых» продуктов четко видны области, где температура перегонки резко изменяется, т.е. области начала и окончания перегонки. Эти области можно зафиксировать по поведению второй производной по температуре T'' .

В зонах начала и конца кипения происходит резкое изменение теплового баланса перегонки за счёт возникновения (или исчезновения) новой, существенной составляющей теплового баланса – теплоты испарения продукта. В зонах начала и конца кипения производная проходит через экстремумы – экстремум-минимум в момент начала кипения и экстремум-максимум в зоне окончания разгонки. Эти характеристики поведения малоинерционного измерения температуры в начале и конце перегонки и стали предметом последующих исследований.

При постепенной перегонке использовались различные варианты нагрева перегоняемого продукта. Типичные картины перегонки нефтепродукта, описанного выше, представлены на рисунке 2.

Из рисунка (см. рис. 2, б) видно, что перегонка нефтепродукта при высоком постоянном режиме нагрева в начале разгонки даёт возможность более чётко зафиксировать начало кипения нефтепродукта по изменению T'' в этой зоне.

Как видно из рисунка 3 при перегонке продукта за время в интервале 180...330 с для примененного малоинерционного датчика температуры отсутствует какая-либо зависимость ошибки в определении $T_{нк}$ и $T_{кк}$ от времени.

Таким образом, для точного определения неискаженных температур начала и конца кипения необходимо использовать малоинерционную термопару, горячий спай которой расположен в жидкой фазе, а само определение необходимо вести в зонах экстремумов на кривой второй производной по температуре. Определение $T_{нк}$ и $T_{кк}$ необходимо проводить не допуская использование загрязненных колб, что особенно важно при определении фракционного состава тяжелых нефтепродуктов ($T_{кк}$ выше 360 °С). Для про-

дуктов, где $T_{кк}$ выше $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, в этом диапазоне температур возможен крекинг, что неизбежно приведет к искажению характеристик постепенной перегонки и, в частности, при определении $T_{кк}$.

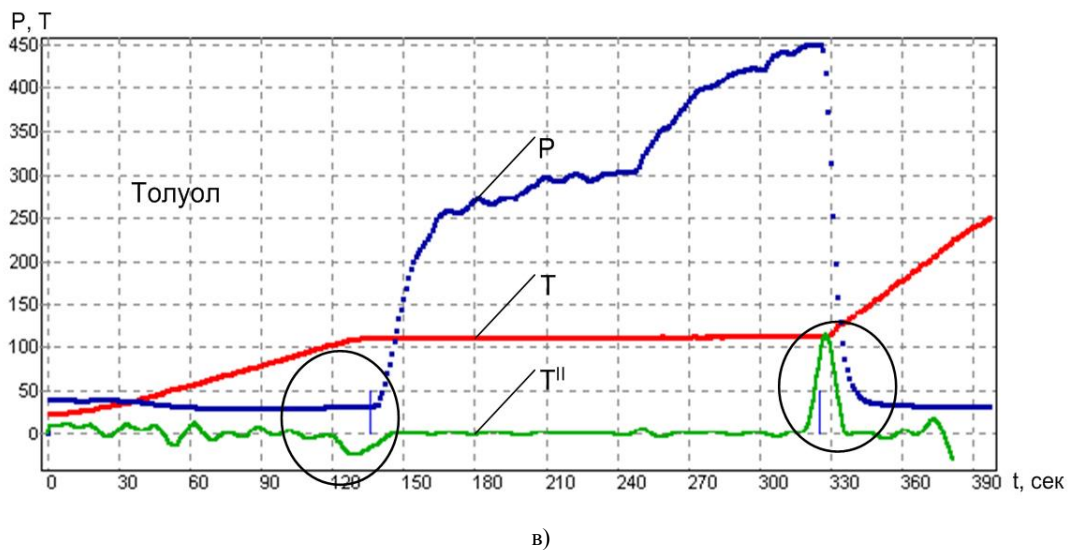
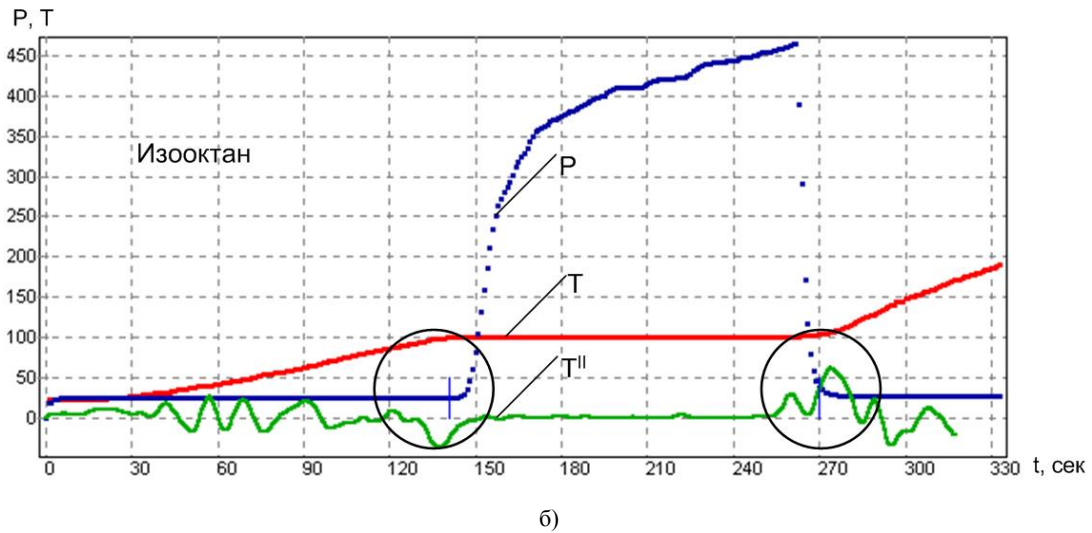
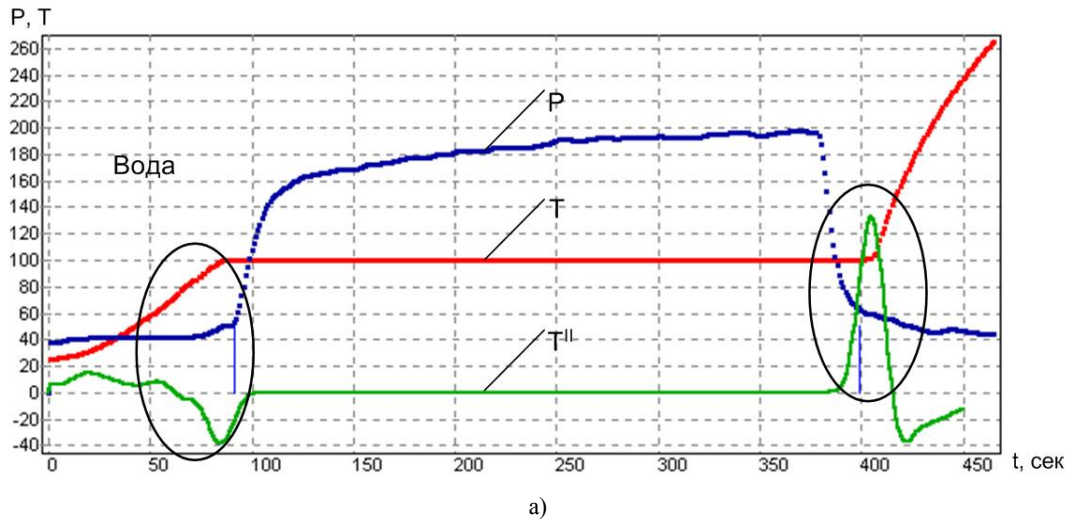
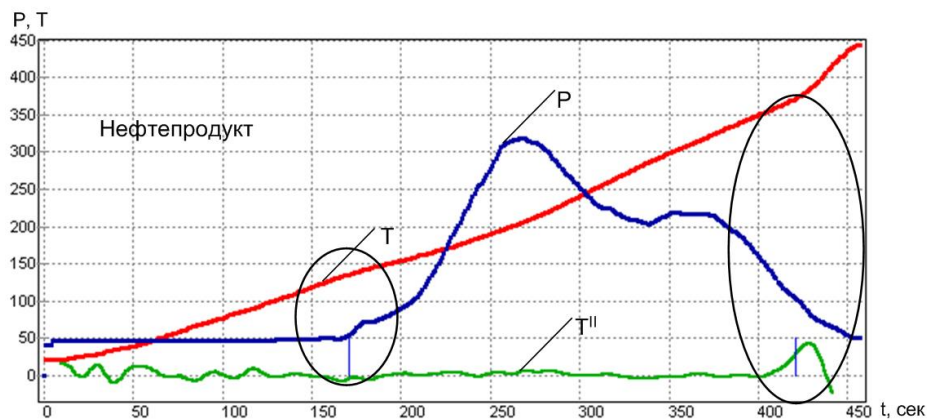
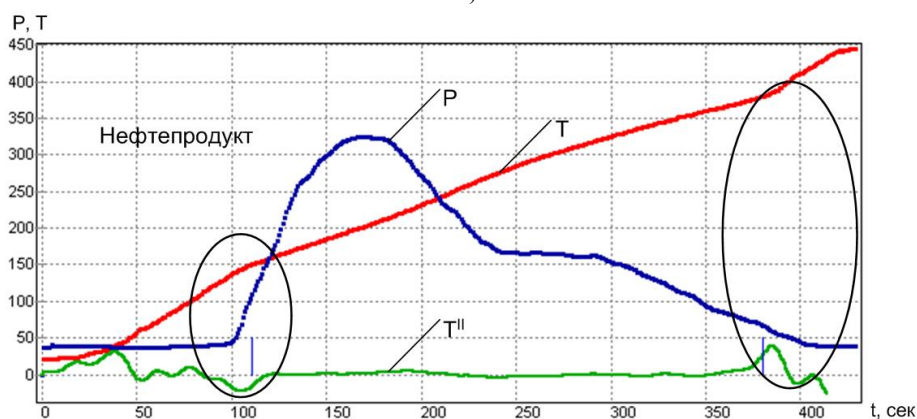


Рис. 1. Диаграммы фракционной разгонки «чистых» продуктов:
 P – давление паров в колбе; T – температура жидкости;
 T'' – вторая производная от температуры по времени



а)



б)

Рис. 2. Диаграммы фракционной разгонки нефтепродукта при постепенно увеличивающемся нагреве (а) и высоком постоянном нагреве (б)

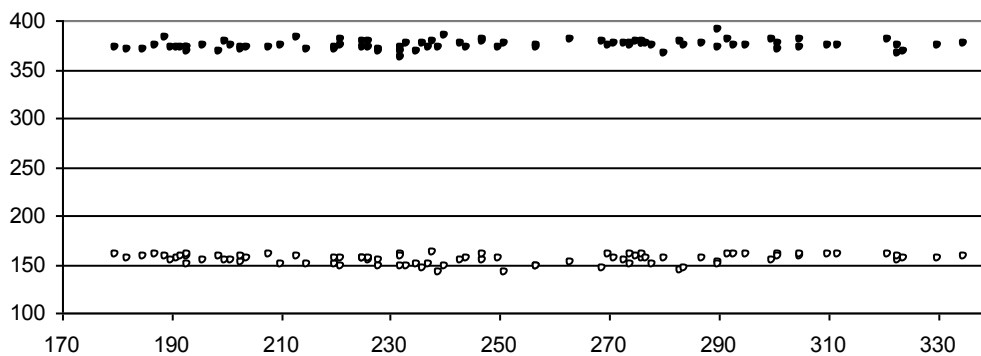


Рис. 3. Начало (T_{нк}) и конец кипения (T_{нк}) для различного времени разгонки

ЛИТЕРАТУРА

1. Компьютерный комплекс на основе моделирования фракционной разгонки нефтепродуктов / Г.Н. Абаев, А.В. Спиридонов, О.Н. Жаркова и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 1999. – № 4.

2. Dimudu I.A., Jarkova O.N., Abaev G.N. Mathematical model of fractional distillation of petroleum products and its identification by experimental data // *Inzynieria Chemiczna i Procesowa*. – 1996. – Vol. 17.
3. Димуду И.А., Абаев Г.Н., Спиридонов А.В. // *Химия и технология топлив и масел*. – 1995. – № 5.
4. Абаев Г.Н., Дубровский А.В. Определение молекулярной массы и плотности нефтепродуктов при помощи компьютерной системы «Полоцк» // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2003. – № 9.