

Моделирование постепенной перегонки немонотонно выкипающих продуктов

Описаны особенности моделирования фракционного состава продуктов, немонотонно выкипающих при постепенной перегонке по методу ГОСТ 2177—82 (ASTM D—86), в частности смешанных — бензинов с добавлением спиртов, эфиров, ароматических соединений.

Ранее [1—4] сообщалось о математической модели постепенной перегонки для монотонно выкипающих нефтепродуктов. Эта модель имеет вид:

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{v(1-v)}{\tau} = \frac{a\tau^{k-1}}{(1+a\tau^k)^2} \quad (1)$$

где $v = a\tau^k/(1+a\tau^k)$ — доля отгона нефтепродукта; $\tau = (t - t_{н.к})/(t_{к.к} - t)$ — безразмерная температура; t , $t_{н.к}$, $t_{к.к}$ — температура соответственно текущая, начала и конца кипения; a , k — коэффициенты, которые, так же как $t_{н.к}$ и $t_{к.к}$, отражают специфику свойств нефтепродукта; в частности, a характеризует симметричность фракционной разгонки относительно $t = t_{ср} = (t_{н.к} + t_{к.к})/2$.

Метод постепенной перегонки по ГОСТ 2177—82 и ASTM D—86 используют для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов. Модель (1) описывает фракционную разгонку не всех светлых нефтепродуктов, а лишь прямогонных. Фракционная разгонка смешанных нефтепродуктов, например бензинов с добавлением ароматических либо других октаноповышающих соединений (спиртов, эфиров и др.), этой модели не подчиняется (см. рисунок, а).

Причина этого, конечно, не в существовании различных законов постепенной перегонки для различных нефтепродуктов, а в том, что постоянное взаимодействие испаряющегося (v) и оставшегося ($1-v$) к определенному моменту времени нефтепродукта не сохраняется до конца разгонки для многих смешанных и разделенных по физическим характеристикам продуктов.

Например, при постепенной перегонке смеси воды с этанолом (см. рисунок, б) или гексана с деканом (см. рисунок, в) взаимодействие $v(1-v)$ в зависимости от соотношения воды и этанола, гексана и декана сохраняется только на определенном этапе процесса. В конце процесса выкипает либо практически чистый тяжелый компонент смеси (вода или декан), либо смесь продуктов, но уже по своим законам, со своими особенностями взаимодей-

ствия $v(1-v)$: см. рисунок, а, участок от $t = t_{н.к}$ до $t = t^*$.

Анализируя расположение кривых постепенной перегонки на рисунке, а—в, можно констатировать, что во всех трех случаях постепенная перегонка до точки с координатами t^* , v^* идет по одним законам, а после этой точки — по другим.

Математической моделью таких немонотонных перегонок будет:

$$v = v^* \frac{a_1 \tau_1^{k_1}}{1 + a_1 \tau_1^{k_1}} + (1 - v^*) \frac{a_2 \tau_2^{k_2}}{1 + a_2 \tau_2^{k_2}} \quad (2)$$

где $\tau_1 = (t - t_{н.к})/(t^* - t)$; $\tau_2 = (t - t^*)/(t_{к.к} - t)$; a_1 , k_1 и a_2 , k_2 — параметры кривых постепенной перегонки на участках соответственно от $t_{н.к}$ до t^* и от t^* до $t_{к.к}$.

Параметры a_1 , k_1 и a_2 , k_2 можно определить путем обработки экспериментальных данных по участкам от $t_{н.к}$ до t^* и от t^* до $t_{к.к}$ с помощью уравнений:

$$\ln \frac{v'}{1-v'} = \ln a_1 + k_1 \ln \tau_1$$

$$\ln \frac{v'}{1-v'} = \ln a_2 + k_2 \ln \tau_2$$

где $v' = v/v^*$ — для участка от $t = t_{н.к}$ до $t = t^*$; $v' = (v - v^*)/(1 - v^*)$ — для участка от $t = t^*$ до $t = t_{к.к}$.

Результаты обработки данных постепенной перегонки бензина и смесей воды с этанолом и гексана с деканом по уравнению (2) приведены на рисунке. Как видно, уравнение (2) удовлетворительно описывает экспериментальные данные фракционной разгонки немонотонно выкипающих продуктов.

При интерпретации результатов постепенной перегонки в рамках компьютерной системы типа «Полоцк» [5, 6] возникла задача создания точного алгоритма для распознавания кривых постепенной перегонки, разделения их на участки монотонной перегонки по индивидуальным законам для определения точек с координатами v^* , t^* .

Рассмотрим производные dv/dt и d^2v/dt^2 для кривых постепенной перегонки.

После алгебраических преобразований уравнения (1) с учетом $dt/d\tau = (1+\tau)^2/\Delta t$

(где $\Delta t = t_{к.к} - t_{н.к}$) получим следующие выражения:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{ak}{\Delta t} \left(\frac{1+\tau}{1+a\tau^k} \right)^2 \tau^{k-1} = \frac{ak}{\Delta t} \left[\frac{(1/\tau)+1}{(1/\tau^k)+a} \right]^2 \frac{1}{\tau^{k-1}} \quad (3)$$

$$\frac{d^2v}{dt^2} = \left(\frac{1+\tau}{\Delta t} \right)^2 \frac{d}{d\tau} \left[\left(\frac{1+\tau}{1+a\tau^k} \right)^2 - \tau^{k-1} \right] ak \quad (4)$$

Из уравнения (3) следует, что $dv/dt = 0$ при $\tau = 0$ и $\tau = \infty$, из уравнения (4) — что $d^2v/dt^2 = 0$ при $\tau = 0$ и $d^2v/dt^2 = \infty$ при $\tau = \infty$.

На кривой постепенной перегонки немонотонно выкипающих продуктов точка v^* , t^* соответствует $t'_{к.к}$ для на-

чального участка кривой — от $t_{н.к}$ до t^* и $t'_{н.к}$ для второго участка — от t^* до $t_{к.к}$.

Таким образом, анализ dv/dt вдоль всей кривой разгонки не может служить способом определения v^* и t^* , но анализ d^2v/dt^2 должен выявить точку с координатами v^* , t^* , в которой эта производная резко изменяется.

Рассмотрим возможность применения модели (1) постепенной перегонки при выкипании чистых продуктов. В этом случае очевидно, что $a \equiv 1$, так как чистый продукт предельно симметричен, и модель примет вид:

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{\tau^{k-1}}{(1+\tau^k)^2}$$

Поскольку для чистых продуктов $t_{н.к} \equiv t_{к.к} \equiv t_{ср} = t$ и $\Delta t = t_{к.к} - t_{н.к} \equiv 0$, то:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{k}{\Delta t} \tau^{k-1} \left(\frac{1+\tau}{1+\tau^k} \right)^2 = \frac{k}{\Delta t} \cdot 1 \cdot \left(\frac{2}{2} \right)^2 = \frac{k}{\Delta t} = \frac{k}{0} = \infty$$

Следовательно, при кипении чистого продукта

$$dv/d\tau = dv/dt = \infty$$

При этом v изменяется от 0 до 1.

Разделив переменные, рассмотрим $dv/d\tau$:

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{dv}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} = \frac{dv}{dt} \frac{d\tau}{dt} = \frac{k}{\Delta t} \tau^{k-1} \left(\frac{1+\tau}{1+\tau^k} \right)^2 \frac{\Delta t}{(1+\tau)^2} = \frac{k\tau^{k-1}}{(1+\tau^k)^2}$$

Так как $\tau \equiv 1$, то:

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{k}{(1+1)^2} \equiv \frac{k}{4}$$

Следовательно, для чистого продукта $dv/d\tau = \text{const} \equiv k/4$ и, по-видимому, $dv/d\tau = \infty$ при $k = \infty$.

Таким образом, математическая модель (1) справедлива и для перегонки чистых продуктов.

Резюмируя изложенное, можно утверждать, что модифицированная математическая модель постепенной перегонки — уравнение (2) справедлива при перегонке любых жидкостей:

- монотонно выкипающих нефтепродуктов, когда d^2v/dt^2 изменяется плавно;
- немонотонно выкипающих нефтепродуктов, когда $d^2v/dt^2 \rightarrow \infty$ в точках v^* , t^* и кривая перегонки изменяет свой характер;
- чистых продуктов, для которых $a \equiv 1$, $k \equiv \infty$, $t_{н.к} \equiv t_{к.к} \equiv t_{ср}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Димуду И. А., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др. — Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология, 1995, т. 38, с. 136.
2. Жаркова О. Н., Димуду И. А., Абаев Г. Н. и др. — ХТТМ, 1995, № 5, с. 38.
3. Dimudu I. A., Jarkova O. N., Abaev G. N. — Inzynieria Chemicznai Procesowa, 1996, v. 17, N 4, p. 635.
4. Спиридонов А. В., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др. — ХТТМ, 1998, № 4, с. 41.
5. Абаев Г. Н., Спиридонов А. В., Жаркова О. Н. и др. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1999, № 4, с. 16.
6. Oil and Gas J., 2001, Oct., p. 80.

Полоцкий государственный университет (Республика Беларусь)

