

Определение температур начала и конца кипения нефтепродуктов в процессе минидистилляции

Постепенная перегонка нефтепродуктов (ГОСТ 2177, ASTM D 86) широко используется для достаточно оперативной оценки их фракционного состава.

Ранее [1–3] установлено, что этот процесс описывается уравнениями

$$dv/d\tau = kv(1-v)/\tau, \quad (1)$$

$$v = a\tau^k / (1 + a\tau^k), \quad (2)$$

где v — доля отгона; $\tau = (T - T_{н.к}) / (T - T_{к.к})$ — безразмерная температура разгонки; T , $T_{н.к}$, $T_{к.к}$ — температура соответственно текущая, начала и конца кипения; k — коэффициент интенсивности разгонки при $T = T_{ср}$; a — коэффициент симметричности разгонки.

Для процесса постепенной перегонки и его описания на основе математической модели важна аддитивность свойств нефтепродуктов. Аддитивность позволяет перейти от менее информативной постепенной перегонки к кривым ИТК, детально характеризующим состав нефтепродуктов, а также определять фракционный состав нефтей и нефтепродуктов, в том числе выкипающих при температуре выше 400°C без применения вакуума, т.е. значительно расширить границы использования традиционного метода постепенной перегонки.

Следующим шагом в развитии метода постепенной перегонки стало использование минидистилляции, позволяющей в 5–10

раз сократить длительность фракционного анализа нефтепродукта. Сочетание минидистилляции с компьютерной обработкой позволяет решать различные аналитические и технологические задачи при различных вариантах приборного и аппаратурного оформления процесса.

При определении фракционного состава по методу постепенной перегонки важное место отводится определению температур начала и конца кипения нефтепродукта. «Старые» методы и приборы для их определения, несмотря на четкий регламент проведения постепенной перегонки по стандартам, дают искажения, связанные с инерционностью измерений, обусловленной применением стеклянного термометра, инерционного термометра сопротивления, определением начала и конца кипения нефтепродукта по первой и последней капле перегонки или по максимальной температуре паров.

Вследствие этого температуры начала и конца кипения нефтепродукта по ГОСТу являются весьма условными, относительными и плохо повторяемыми, а в стандартах допускаются значительные отклонения на их сходимость и воспроизводимость. Допустимые погрешности определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ зависят от широты фракционного состава нефтепродукта, поскольку, чем уже фракционный состав продукта и чем меньше изменяется его температура при перегонке, тем

меньше искажений вносит инерционность метода в определение $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$.

При перегонке чистого продукта в течение 30–40 мин инерционность датчика температуры может искажать измерения только первые несколько минут, в дальнейшем температура будет оставаться постоянной, равной температуре кипения нефтепродукта. В процессе минидистилляции, осуществляемой за 3–5 мин, требования к инерционности датчиков соответственно возрастают.

Точные, неискаженные инерционностью измерения температуры особенно необходимы при любых интерпретациях постепенной перегонки на основе моделирования, тем более при определении фракционного состава нефти и тяжелых нефтепродуктов. При этом текущую молекулярную массу перегоняемого нефтепродукта необходимо определять по специально разработанному методу [4].

В условиях минидистилляции единственно возможным датчиком температуры становится малоинерционная термопара, располагаемая непосредственно в жидкости. В этом случае обеспечивается минимальная инерционность измерения.

Для учета закономерностей и особенностей регистрации начала и конца кипения в условиях минидистилляции нами были использованы малоинерционный датчик температуры на основе термопары типа ХК (хромель-копель), обра-

зец «сложного» нефтепродукта широкого фракционного состава, полученного смешением бензина с дизельным топливом ($\Delta T \sim 200^\circ$), и «чистые», медленно перегоняемые продукты — вода, имеющая высокую теплоту испарения, толуол и изооктан.

При перегонке как «чистых» продуктов, так и продукта широкого фракционного состава давление в перегонной колбе не может служить точной характеристикой начала и конца кипения, поскольку является вторичным параметром, в той или иной степени искажающим характе-

ристику процесса и зависящим от молекулярной массы, летучести и симметричности — показателя a в уравнении (2) постепенной перегонки продукта.

На рис. 1, *a–в* представлены результаты разгонки воды, изооктана и толуола. Как видно, изменение давления в перегонной колбе может отставать от окончания кипения или даже опережать начало вскипания всего объема нефтепродукта в силу особенностей физических характеристик.

Тем не менее для всех «чистых» продуктов четко видны области резкого изменения температуры

перегонки, т.е. области начала и окончания данного процесса. Эти области можно зафиксировать по поведению второй производной (T'') температуры по времени. В зонах начала и конца кипения происходит резкое изменение теплового баланса постепенной перегонки вследствие возникновения (или исчезновения) новой, существенной составляющей — теплоты испарения продукта.

Появление или исчезновение в тепловом балансе значительной составляющей затрат на интенсивное испарение (кипение) нефтепродукта при постоянной

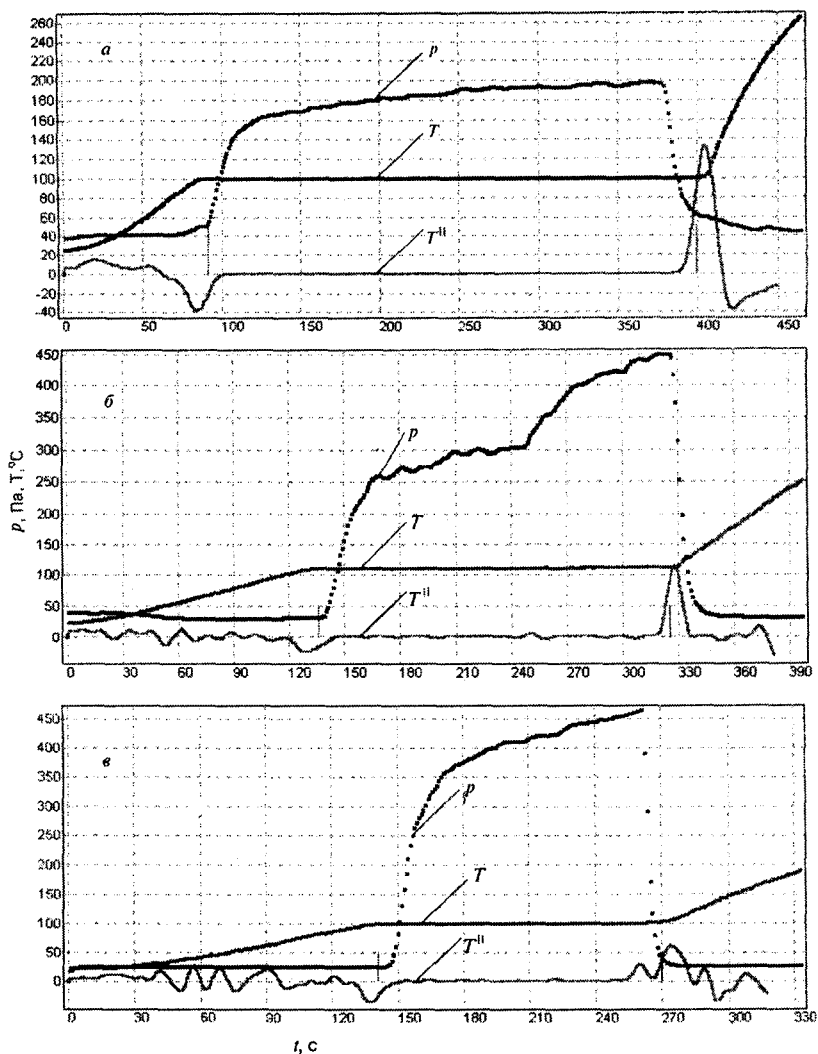


Рис. 1. Диаграммы фракционной разгонки «чистых» продуктов:

a — воды; *б* — изооктана; *в* — толуола; *p* — давление паров в колбе; *T* — температура жидкости; T'' — вторая производная температуры по времени t

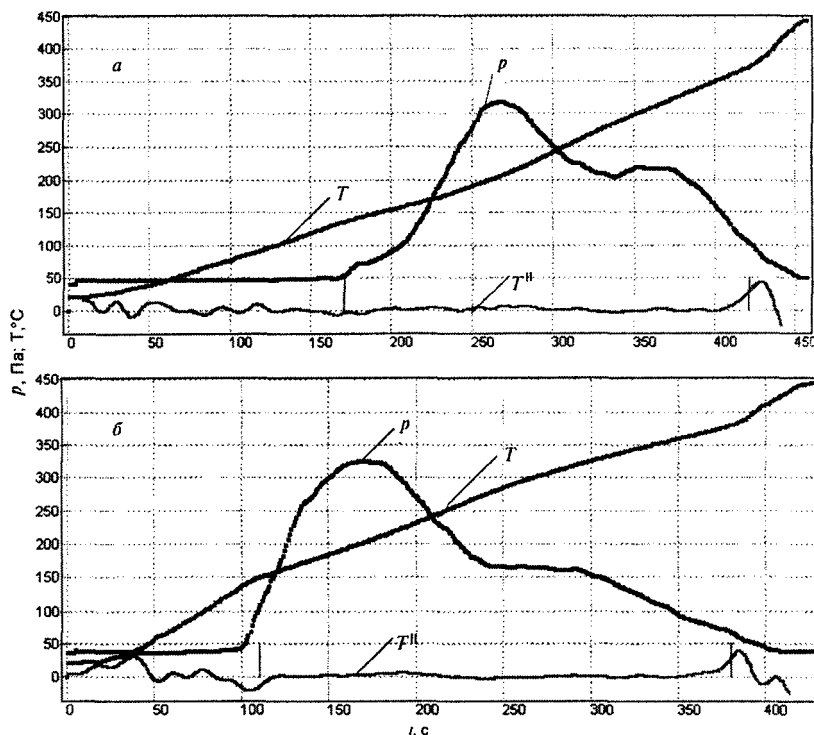


Рис. 2. Диаграммы фракционной разгонки нефтепродукта при постепенно увеличивающемся (а) и высоком постоянном (б) нагревании; обозначения см. к рис. 1

интенсивности подвода тепла вызывает изменение первой и второй производных температуры по времени. В зонах начала и конца кипения вторая производная dT^2/dt^2 проходит через экстремумы: минимум — в момент начала кипения и максимум — в

зоне окончания разгонки. Такое поведение температуры в начале и конце перегонки при малоинерционном измерении и стало предметом последующих исследований.

При постепенной перегонке использовали различные вари-

анты нагревания перегоняемого продукта. Типичные картины перегонки исследуемого «сложного» нефтепродукта приведены на рис. 2, а и б.

Из рис. 2, б видно, что высокий постоянный режим нагревания в начале разгонки дает возмож-

Условия проведения серии опытов		Число опытов в серии	Среднее время перегонки по сериям t_{cp} , с	Среднее отклонение температуры, град.							
напряжения питания, В	режим нагревания			в начале кипения в сечении				в конце кипения в сечении			
				10%	50%	70%	100%	10%	50%	70%	100%
<i>Исследуемый нефтепродукт</i>											
246	Переменный	20	219	4 (150,6)	2,8 (147,7)	3,1 (142,6)	4,8 (136,6)	4,3 (358,4)	3,5 (373,1)	3,3 (376,1)	3,8 (383)
246	«	21	273	4,2 (150,8)	4,3 (146,9)	4,8 (145,5)	5,7 (143)	6,7 (366,3)	2,9 (375,3)	3,4 (378,2)	5,3 (384,9)
246	Постоянный	15	198	2,4 (154,7)	2,6 (149,5)	2,7 (147,3)	2,9 (139,2)	2,6 (365,8)	2,2 (371,9)	2,3 (374,7)	4,8 (382,6)
220	«	15	251	1,8 (156,9)	1,9 (152,1)	2,2 (150,4)	3,1 (144,4)	7 (362,1)	4,3 (373,3)	4,4 (376,1)	5,1 (383,6)
220	Двухступенчатый	14	308	1,6 (157,5)	1,2 (153,8)	1,3 (152,1)	2,2 (146,4)	6,4 (365,5)	3,2 (374,6)	4,2 (378)	4,9 (384,9)
<i>Бензин А-76</i>											
220	«	12	214	1,1 (57,9)	1,2 (56,6)	1,3 (55,2)	1,7 (52,1)	2,6 (151,7)	1,7 (163,8)	1,8 (166,4)	2,7 (175,8)

Примечание. В скобках — средняя температура по сериям, °С.

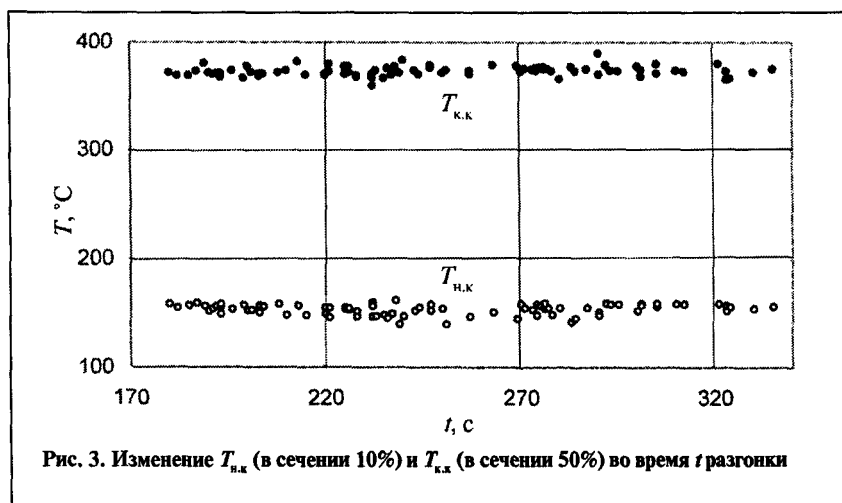


Рис. 3. Изменение $T_{н.к}$ (в сечении 10%) и $T_{к.к}$ (в сечении 50%) во время t разгонки

ность более четко зафиксировать начало кипения нефтепродукта по изменению T'' в этой зоне. Такое наблюдение следует из того факта, что при более интенсивном нагревании все процессы, связанные с нарушением теплового баланса перегонки, протекают более выразительно.

Важно было установить сечения зон экстремумов на кривых, наиболее точно отражающие начало и конец кипения нефтепродуктов. При их установлении исходили из постулата: если температуры начала и конца кипения

нефтепродукта — это его физические характеристики, то они должны повторяться при повторении перегонки одного и того же продукта с наименьшими погрешностями.

Поэтому следовало определить те сечения экстремумов на кривых, для которых погрешность минимальна. Предварительно для нефтепродукта с большим ΔT необходимо было установить, существует ли зависимость характеристик перегонки от времени разгонки.

Результаты испытаний представлены в таблице и на рис. 3.

В таблице показано распределение погрешности при определении $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ в сечениях экстремумов — 10, 50, 70 и 100% в зависимости от времени $t_{ср}$ перегонки исследуемого продукта.

Как видно из таблицы и рис. 3, при перегонке продукта в течение 180–330 с какая-либо зависимость погрешности в определении $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ малоинерционным датчиком от времени разгонки отсутствует. Этот вывод сделан на основе данных повторяющихся измерений и подтвержден данными разгонки бензина А-76.

Наименьшие погрешности определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ получены для сечений соответственно 10 и 50%, что свидетельствует о наибольшей ответственности данных сечений за эти физические характеристики продукта.

Таким образом, для точного определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ необходимо использовать малоинерционную термопару, горячий спай которой располагается в жидкой фазе. Само определение необходимо вести в зонах экстремумов на кривой второй производной температуры по времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаев Г. Н., Спиридонов А. В., Жаркова О. Н. и др. — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 1999. — № 4. — С. 16–18.
2. Dituđu I. A., Jarkova O. N., Aбаев G. N. — Inżynieria Chemiczna i Procesowa. — 1996. — Т. 17. — Р. 635–644.
3. Димуду И. А., Абаев Г. Н., Спиридонов А. В. — ХТТМ. — 1995. — № 5. — С. 38–40.
4. Абаев Г. Н., Дубровский А. В. — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2003. — № 9. — С. 22–23.

Вниманию специалистов

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 384 с.