

УДК 662.758.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЫСОКООКТАНОВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ НА ПРИБОРЕ PMD-100

Я. В. ПРАШКОВИЧ, В. А. ТРОЦ

(Представлено: канд. техн. наук, доц. А. В. СПИРИДОНОВ)

В статье рассмотрены проблемы анализа фракционного состава азеотропных смесей углеводородов и этилового спирта. Актуальность данной статьи заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотопливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола. Это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как углеводороды в соединении со спиртами образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей гептана с этанолом. Показано преимущество анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляции PMD-100.

Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами - оксигенатами (спирты, простые эфиры). На практике широко используются трет-бутиловые и трет-амиловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C₁-C₄ (метилловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый).

Этанол обладает целым рядом преимуществ по сравнению с нефтяным топливом, и только большая стоимость, высокая гигроскопичность препятствуют его массовому применению в качестве топлива для ДВС. А достоинства спирта следующие:

- Высокие антидетонационные свойства (октановое число – более 100).
- Меньшая токсичность отработавших газов.

Самый богатый мировой опыт использования спирта имеет Бразилия. Здесь заменял до 250 тыс. баррелей импортируемой нефти. В Бразилии этиловый спирт служил горючим более чем для 7 млн. машин, а его смесь с бензином (газохол) – для еще 9 млн. авто. Вторым мировым лидером по использованию этанола в автотранспорте являются США. Чистый этанол в этой стране используется как горючее в 21 штате, а на бензоэтаноловую смесь приходится 10% топливного рынка США. Применение спирта в качестве топлива получило поддержку и в некоторых европейских странах – в частности, Франции и Швеции. В странах Евросоюза приняли так называемые биодирективы относительно использования биотоплива. Они предусматривают обязательное применение этого горючего как добавки к бензину.

Среди существующих стандартных методов анализа качества светлых нефтепродуктов основное место занимает их фракционная перегонка. Фракционный состав нефтепродуктов – это показатель, характеризующий выкипание испытуемого вещества в определенном интервале температур. Все нефтепродукты в процессе производства (ректификация, компаундирование), а также товарные нефтепродукты проходят контроль качества, включающий в себя и определение фракционного состава. На графике (рис. 1) представлены кривые стандартной фракционной перегонки бензина (чистого) и с различной концентрацией этанола в бензине на аппарате стандартной дистилляции (по методу ASTM D86). Как видно из графика, кривая фракционной перегонки бензина имеет монотонный S-образный характер, добавление этанола в бензин в различных концентрациях меняет характер кривой. Поэтому возникает необходимость провести исследование влияния этанола на кипение углеводородных систем.

Наряду с фракционной перегонкой нефтепродуктов в настоящее время в мире конкурирующие позиции занимает имитированная дистилляция на хроматографических колонках. Но использование имитированной дистилляции с азеотропными смесями не дают достоверных результатов, в то время как приборы AD86-5G и PMD-100 обеспечивают высокую точность. Поэтому целью данной работы является изучение процессов перегонки азеотропных смесей на приборе PMD-100. Так как бензин представляет собой сложную углеводородную смесь, то для исследования кипения этанольно-углеводородных смесей мы использовали бинарную смесь гептана с этанолом.

Рассмотрим процесс перегонки на примере смеси этанола с гептаном, взятых в произвольных количествах. Эти жидкости не взаимодействуют между собой и практически не смешиваются друг с другом. При атмосферном давлении (101,3 кПа) эта смесь кипит при 71,4 °С. При этой температуре парциальное давление паров этанола составляет 77,5 кПа, а парциальное давление гептана — 42,0 кПа.

Сумма этих парциальных давлений составляет 101,3 кПа. Чистый этанол при давлении, равном 101,3 кПа, имеет температуру кипения 78,4 °С, а чистый гептан — 98,4 °С. Смесь же этих веществ кипит при 71,4 °С, т. е. ниже температуры кипения этанола и гептана.

Для определения зависимостей температур кипения смесей от концентрации этанола в смеси был проведен следующий эксперимент. Были взяты бинарные смеси гептана с этанолом, с различной начальной концентрацией этанола в смеси (0%, 4%, 10%, 30%, 50%, 70% и 100%) и произведена их фракционная перегонка на приборе PMD-100. В результате получили следующие зависимости (рис. 2).

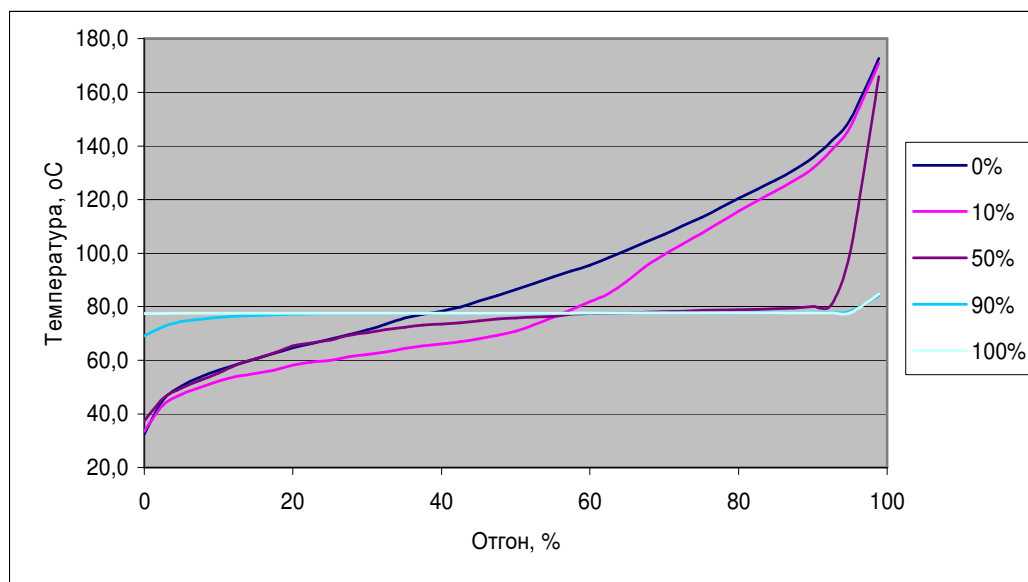


Рисунок. 1. – Кривые стандартной фракционной перегонки бензина (чистого) и с различной концентрацией этанола в бензине

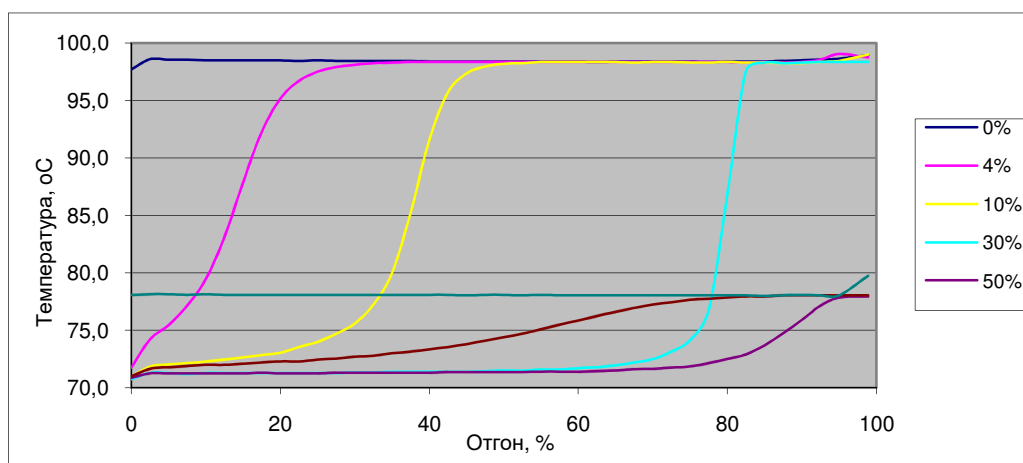


Рисунок. 2. – Кривые фракционной перегонки бинарной смеси гептана с этанолом с различным начальным содержанием этанола в смеси

Анализ экспериментальных данных по зависимости температур начала кипения бинарной азеотропной смеси показал, что температуры в диапазоне концентраций этанола в смеси 4% - 70% ниже температур кипения абсолютно чистых компонентов (Рис. 3). В интервале концентраций 10 - 70% об. этанола в смеси наблюдается изотермический участок. (Мольная концентрация соответствует значениям 22 – 85%). Следовательно, на данном участке температура кипения смеси не зависит от концентрации этанола в смеси.

В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости

$$p = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z x'_z = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z (1 - x'_a).$$

Мольная доля компонента a в паровой фазе:

$$y'_a = \frac{p_a}{p} = \frac{p_a \gamma_a x'_a}{p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z x'_z} = \frac{\alpha x_a}{\alpha x_a + x_z},$$

где $\alpha = \frac{p_a \gamma_a}{p_z \gamma_z}$ - коэффициент относительной летучести.

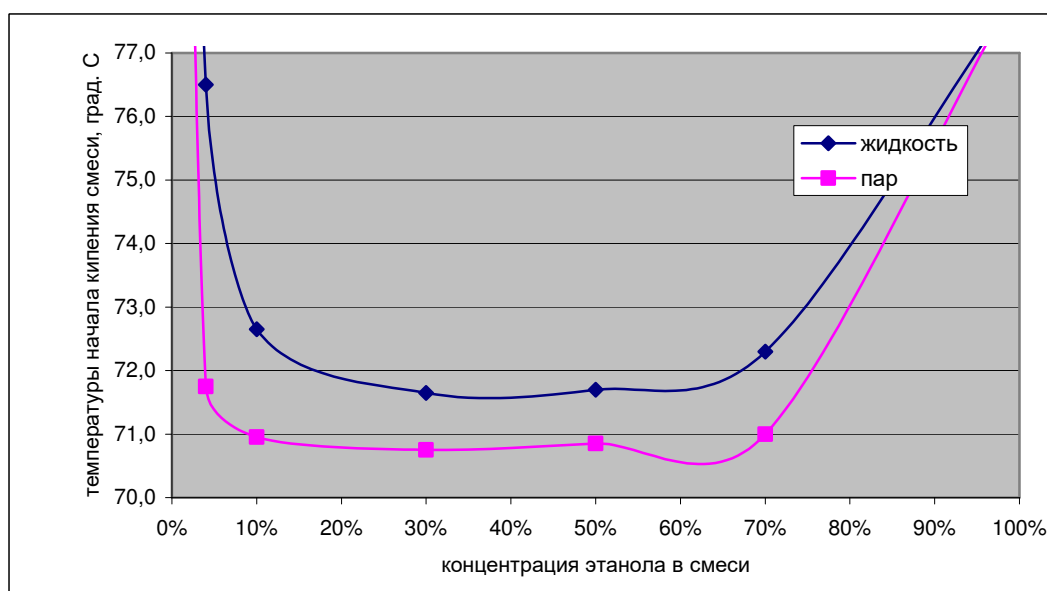


Рисунок 3. – Зависимость температуры начала кипения бинарной смеси гептана с этанолом от содержания этанола в смеси.

Так как $x'_a + x'_z = 1$, то в азеотропной точке $\alpha = 1$, $y'_a = x'_a$ и $y'_z = x'_z$.

Тогда $x'_a = y'_a = \frac{p_a \gamma_a x'_a}{p}$ и $\frac{p_a \gamma_a}{p} = 1$.

Соотношение коэффициентов активности азеотропной смеси $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = \frac{p/p_a}{p/p_z} = \frac{1/p_a}{1/p_z} = \frac{p_z}{p_a}$.

Соотношение коэффициентов активности бинарных систем изменяется в зависимости от состава закономерным образом $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_a)$ или $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_z)$. В идеальных системах во всем диапазоне концентраций $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = 1$. Практическая реализация $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_a)$ затруднительна поэтому необходимо рассмотреть косвенные методы определения компонентного состава азеотропов.

$$\lg x'_{az} = A(273,1 + t_{az}) + B,$$

где x'_{az} , A, B – эмпирические константы, которые принимают следующие значения для смеси этанола с углеводородами различных групп.

Для парафиновых углеводородов A=0,02525 и B=-6,875. Для смеси гептан–этанол зависимость концентрации этанола от температуры, вычисленный по этой. Т.е. данная формула работает в диапазоне концентраций этанола $x'_z = 67 - 100\%$.

Вывод. Углеводород, их смеси или узкая нефтяная фракция, образующая с этанолом азеотропную смесь при начальной концентрации этанола в смеси более 45% об. (48,6% масс. и 67% мольн.) имеет

температуру кипения меньшую температуры кипения чистого этанола. Это видно на графиках зависимости температур от отгона для бинарной смеси гептана с этанолом и сложной смеси бензина с этанолом. Анализ экспериментальных данных температур конца кипения гептана с этанолом и бензина с этанолом показал, что при избыточном содержании этанола в смеси температура конца кипения смеси стремится к значению температуры кипения абсолютно чистого этанола. Это объясняется тем, что в условиях существования азеотропной смеси и при наличии компонента с большей удельной теплотой испарения (этанола) первым выкипает компонент с меньшей удельной теплотой испарения (углеводород).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: Учеб. для вузов. - М.: Химия, 1982.
2. Эмирджанов Р.Т., Лемберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 1989.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
4. Огородников С.К., Лестева Г.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. Кн. 1 и 2. М.-Л.: Наука, 1966.