

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Анализ фракционного состава нефти

Фракционным составом называют зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения. Такая зависимость имеет место для любых смесей веществ, имеющих разные температуры кипения. Для индивидуальных веществ с определенной температурой кипения такой зависимости нет, так как вещество начинает кипеть и полностью выкипает при одной и той же температуре, называемой температурой кипения.

Знание фракционного состава нефти необходимо для квалифицированного выбора направления переработки нефтяного сырья. Показатели фракционного состава нефти, такие как выход фракций, перегоняющихся до 350 °С и потенциальное содержание базовых масел, входят в технологическую классификацию нефтей.

Фракционный состав нефти определяется обычно методами *перегонки* или *ректификации*.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит *дистилляция* – физический метод разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти и последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

В зависимости от числа ступеней конденсации паров различают три варианта дистилляции нефти:

- *простая дистилляция* (перегонка) – образующиеся при испарении нефти пары полностью конденсируют;
- *дистилляция с дефлегмацией* – из образовавшихся при испарении нефти паров конденсируют часть высококипящих фракций, возвращая их в виде жидкой флегмы в кипящую нефть, а оставшиеся пары, обогащенные низкокипящими компонентами, полностью конденсируют;
- *ректификация* – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах перед их полной конденсацией.

Эти три варианта дистилляции нефти положены в основу большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов, причем в первом из них достигается наименьшая четкость выделения фракции из кипящей нефти, а в последнем – наибольшая.

Простая дистилляция

Эти методы могут быть периодическими и непрерывными.

Схема установки для периодической простой дистилляции представлена на рис. 1.

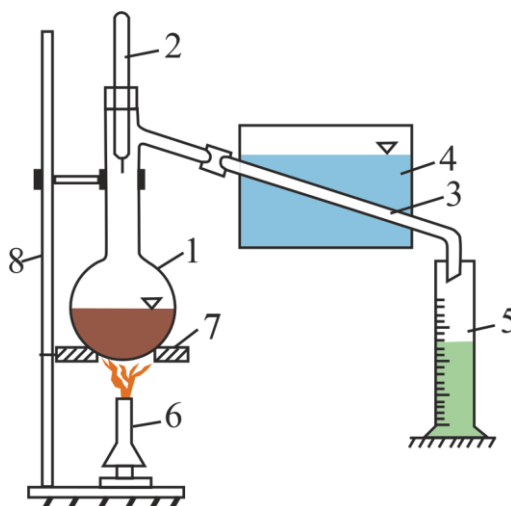


Рис. 1. Схема установки для определения фракционного состава простой перегонкой:

- 1 – колба; 2 – термометр; 3 – трубка холодильника;
4 – ванночка с проточной водой; 5 – мерный приемник;
6 – нагреватель колбы; 7 – защитное кольцо; 8 – штатив

Для ее проведения в колбу 1 помещают определенный (обычно 100 или 200 мл) объем нефти и постепенным нагреванием испаряют эту нефть, конденсируя образующиеся пары в холодильнике 3. Сконденсированные пары собирают в приемнике 5. Интенсивность испарения («скорость перегонки») регулируют интенсивностью подогрева колбы.

В процессе дистилляции фиксируют температуру паров t термометром 2 и объем жидкости V в приемнике 5 в следующие моменты:

- в момент падения первой капли в приемник (температура начала кипения – $t_{нк}$), когда $V = 0$;
- когда объем жидкости в приемнике составляет 10 мл, 20 мл, 30 мл и т. д. до 90 мл (V_{10} , V_{20} , V_{30} и т. д. до V_{90}) фиксируют t_{10} , t_{20} , t_{30} , и т. д. до t_{90} ;
- когда температура по термометру достигнет максимума (после t_{90}) и начнет снижаться – температура конца кипения ($t_{кк}$). После этого нагрев колбы прекращают и через некоторое время фиксируют общий выход фракций в мл – V_k .

Полученные результаты измерений представляют в виде таблицы или кривой 1 (рис. 2) фракционного состава, где по оси абсцисс откладывают выход фракций в % (об.): 0, 10, 20, 30 и т. д. до 90 % (об.), а по оси ординат – температуры $t_{нк}$, t_{10} и т. д.

Такой метод определения фракционного состава наиболее прост в реализации, он стандартизирован практически во всех странах: в России – ГОСТ 2177-99, в США – ASTM D-86. Это позволяет иметь сопоставимые результаты при определении фракционного состава нефти и продуктов ее переработки независимо от страны и места его проведения.

Этим методом состав нефти может быть определен в интервале температур

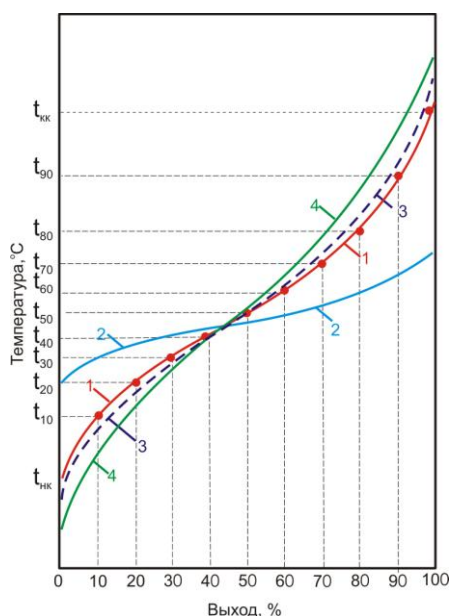


Рис. 2. Кривые фракционного состава нефти:

1 – простая перегонка; 2 – однократное испарение; 3 – дистилляция с дефлегмацией; 4 – ректификация (кривая ИТК); выход в % об. – 1; в % мас. – 2, 3, 4

от начала кипения (обычно 30–35 °С) до температуры кипения не выше 320–340 °С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие углеводороды нефти подвергаются термической деструкции и нарушается природный химический состав нефти.

Фракционный состав тяжелой (высококипящей) части нефти (выше 320–340 °С) определяют при пониженных давлениях, с тем чтобы выкипание тяжелых фракций происходило при температурах не выше 340–350 °С. Затем эти температуры пересчитывают на нормальное атмосферное давление.

3.2. Дистилляция с дефлегмацией

Схема аппарата с дефлегматором приведена на рис. 3.

В отличие от простой перегонки (рис. 1) в этом случае пары из колбы I до выхода их на конденсацию проходят охлаждаемый участок горловины (дефлегматор), где в первую очередь частично конденсируются высококипящие углеводороды, и образовавшаяся жидкость – флегма II – стекает обратно в колбу. За счет этого покидающие колбу пары III обогащаются легкокипящими компонентами, что повышает четкость разделения углеводородов при таком способе дистилляции.

Методика дистилляции и интерпретация ее результатов аналогичны описанным для простой перегонки, однако получаемая кривая фракционного состава будет иметь несколько больший наклон по сравнению с кривой, полученной простой перегонкой (кривая 3 на рис. 2).

Четкость разделения зависит от высоты дефлегматора: чем она больше, тем больше доля сконденсировавшихся паров II и тем больше обогащение паров III легкокипящими компонентами.

Перегонкой можно разделить до определенной степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более, чем на 50 °С.

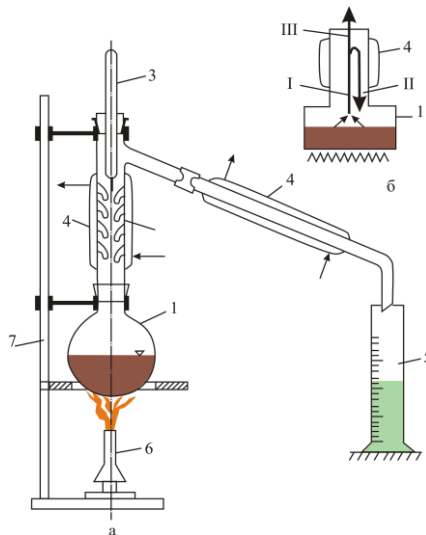


Рис. 3. Схема установки с дефлегматором (а) и принцип его работы (б):

1 – колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник;

5 – мерный приемник; 6 – нагреватель; 7 – штатив; I – поток выкипающих паров; II – сконденсированная флегма; III – поток пара на конденсацию

При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. При этом обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется *однократной перегонкой* или *однократным испарением* (кривая 2 на рис. 2). В этом процессе образующаяся паровая фаза остается в равновесии в смеси с жидкой до установления конечной (заданной) температуры.

3.3. Ректификация

Методы лабораторной ректификации могут быть периодические и непрерывные.

При периодической ректификации, так же как и при простой периодической перегонке, разовая загрузка куба постепенно испаряется при нагревании, но образующиеся при этом пары многоступенчатой (многократной) дефлегмацией обогащаются легкокипящими для данного момента испарения углеводородами.

В отличие от дистилляции с дефлегмацией, где это обогащение идет только за счет конденсации высококипящих компонентов пара внешним источником охлаждения, при ректификации (рис. 4) этот процесс идет более эффективно.

В каждом сечении колонны (например, в–в) поток поднимающегося пара I встречает стекающий поток жидкости V, имеющей углеводородный состав, схожий с составом паров (но с большим содержанием тяжелых углеводородов), и температуру на 5–10 °С ниже температуры паров. За счет этой разности температур и составов часть высококипящих углеводородов VI конденсируется в поток жидкости, а выделяющаяся теплота их конденсации способствует испарению низкокипящих углеводородов VII, попадающих в поток пара. Таким образом, в этом случае происходит двойное (за счет потоков VI и VII) обогащение потока пара низкокипящими компонентами, а жидкости – высококипящими.

Такой процесс происходит по всей высоте колонны (в сечениях а–а, б–б и т. д.), и наверху колонны поток паров II, выходящий на конденсацию ректификат, максимально обогащен низкокипящими углеводородами и имеет температуру значительно ниже, чем у аналогичной смеси в колбе при простой дистилляции (рис. 1) и даже дистилляции с дефлегмацией (рис. 3).

После конденсации в конденсаторе б часть ректификата III возвращается в колонну, создавая встречный поток жидкости (орошение), а другая часть IV выводится как отбираемый ректификат.

Отношение количества потока III к количеству IV называют *кратностью орошения*, и чем она выше, тем лучше степень разделения углеводородов смеси (четкость ректификации).

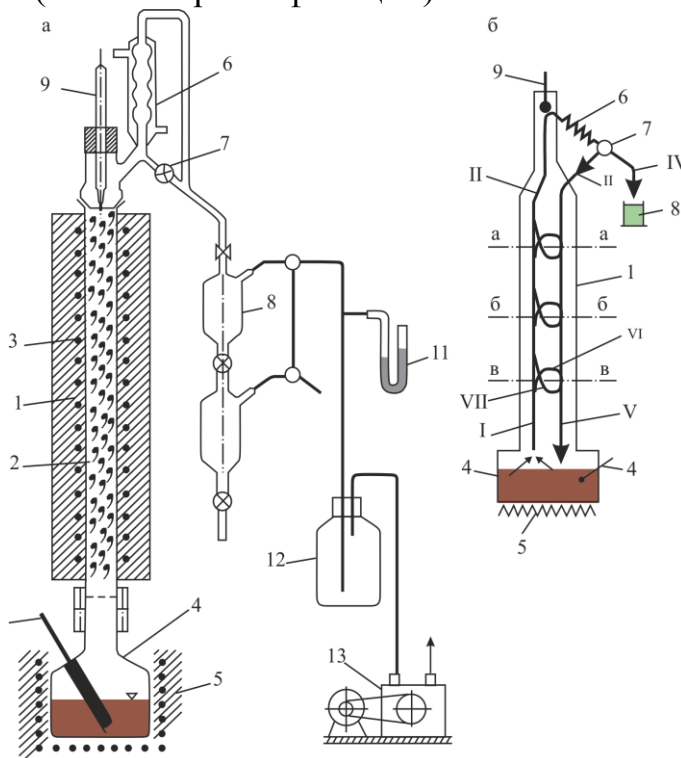


Рис. 4. Схема аппарата разгонки нефти АРН-2 (а) и принцип его работы (б):
 1 – колонна; 2 – насадка; 3 – обогрев и изоляция колонны; 4 – куб; 5 – печь;
 6 – конденсационная головка; 7 – кран для отбора фракций; 8 – приемник;
 9, 10 – термопары; 11 – манометр; 12 – буферная емкость; 13 – вакуумный насос;
 I – пары из куба; II – пары ректификата на конденсацию; III – ректификат на орошение;
 IV – отбираемая часть ректификата; V – флегма, стекающая в куб;

*VI и VII – конденсируемая часть паров и испаряемая часть – орошение
на каждом уровне контакта (а–а, б–б, в–в и т. д.)*

На рис. 4, а схематично показано устройство лабораторной установки периодической ректификации нефти.

Нефть, помещенная в куб 4, испаряется, и образующийся поток паров углеводородов (меняющийся по составу по мере испарения нефти) поднимается по колонне 1 вверх. Колонна заполнена насадкой 2 для увеличения поверхности и длительности контакта паров с флегмой. Наверху колонны пары попадают в конденсатор б, и образовавшийся конденсат (ректификат) возвращается в колонну на верх насадки. Стекая по ней, флегма контактирует с паровым потоком и за счет описанной выше многократной частичной конденсации паров и частичного испарения жидкости оба потока обогащаются, концентрируя низкокипящие (пары) и высококипящие (орошение) компоненты. Часть обогащенных паров в сконденсированном виде через регулировочный кран 7 отбирают в приемник 8, а остальное возвращается на орошение. В этом случае отбор ведут по температуре наверху колонны. Например, от начала кипения до 80 °С отбирают и взвешивают первую фракцию, затем от 80 до 100 °С – вторую, от 100 до 120 °С – третью, и т. д. При атмосферном давлении перегонку ведут до 220–240 °С, после чего систему герметизируют и продолжают перегонку при 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) до 320–340 °С, а затем давление понижают до 0,1–0,15 кПа и ведут ее до появления первых признаков термического разложения остатка в кубе. Обычно это наблюдается при температуре кипения фракции (приведенной к нормальному давлению) – около 480–500 °С.

Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выходов (в % мас. от загрузки куба) представляют в виде таблицы или кривой и называют *фракционным составом по ИТК* (истинным температурам кипения). Термин «истинные температуры» употребляется здесь условно, так как даже при ректификационном обогащении пары состоят из десятков углеводородов, и температура, фиксируемая термометром 9, есть усредненная для этой гаммы углеводородов величина. «Истинной» эту температуру считают относительно температур, фиксируемых при простой перегонке, где состав отбираемых фракций значительно шире по числу входящих в них углеводородов.

Строят кривую ИТК нефти (нефтепродукта) на основании зависимости температуры конца кипения отдельной фракции от ее суммарного выхода. Типичная кривая ИТК, полученная для той же нефти, что и остальные кривые, показана на рис. 2 (кривая 4). Она имеет наибольший из всех наклон, т. е. наибольшую четкость разделения углеводородов при испарении и соответственно наименьшую температуру начала кипения и наибольшую – конца кипения.

Описанный метод определения состава нефти по ИТК стандартизован (ГОСТ 11011-85) и выполняется в аппарате для ректификации нефти АРН-2. Аналогичный стандарт США – ASTM D-2892.

Допускаемые расхождения между параллельными перегонками не должны превышать: 1 % при отборе фракций до 320 °С, 1,5 % при отборе фракций выше 320 °С.

Для приведения температур кипения в вакууме к температурам кипения при атмосферном давлении существуют специальные пересчетные формулы (Дюринга, Рамзая–Юнга, Ашворта и др.) и номограммы (АзНИИ, Билла, UOP и др.). Следует иметь в виду, что они дают разноречивые результаты, поэтому при проведении работ рекомендуется пользоваться какой-либо одной из перечисленных формул или номограмм. Номограмма UOP в табулированном виде приведена в ГОСТе 10120-71.

Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на 0,5 °С.

Состав по ИТК является одной из важных и широко используемых характеристик нефти и нефтепродуктов. Для выполнения технологических расчетов и технологического моделирования с помощью программных средств любую сложную смесь веществ (в данном случае углеводородов) необходимо представлять в виде смеси конечного числа компонентов с присущими им свойствами. Состав нефти по ИТК выражается в виде дискретных точек, представляемых затем монотонной кривой (рис. 2, 5). Поэтому для представления сложного состава нефти в виде дискретной смеси конечного числа компонентов кривую ИТК делят на отрезки (фракции), называемые *условными компонентами*. Это деление можно осуществлять тремя способами:

- по экспериментальным точкам отбора фракций при ректификации;
- по температурным пределам кипения фракций, обусловленным заранее (если они не совпадают с экспериментальными);
- по выходу фракций, температурные пределы кипения фракций получаются в этом случае как функция.

Для каждого условного компонента определяют среднюю температуру кипения (например, как среднеарифметическую температур начала и конца кипения такого компонента по кривой ИТК), и эта температура служит в дальнейшем базовым физическим параметром во всех технологических расчетах, где используется фракционный состав.

На рис. 5 представлены кривые разгонки нефти Соболиного месторождения Томской области, открытого в апреле 1967 г.

Нефть относится к легким: относительная плотность при 20 °С – 0,8611, характеризуется значительным содержанием парафина, 3,30 %, смолистых и асфальтеновых веществ, 6,18 и 2,21 %, соответственно; характеризуется невысоким выходом бензиновых фракций – 24 %, отгон до 300 °С составляет 42 % (рис. 5 и табл. 1).

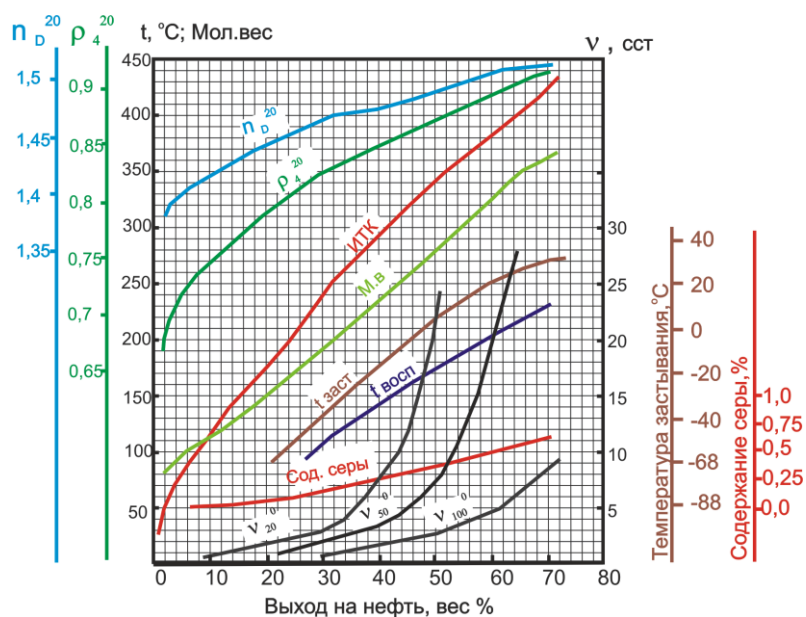


Рис. 5. Кривые разгонки нефти Соболиного месторождения

Таблица 1

Потенциальное содержание фракций
в нефти месторождения Соболиное

| Температурные пределы отбора фракций, °С | Выход фракций на нефть, % | | Температурные пределы отбора фракций, °С | Выход фракций на нефть, % | |
|--|---------------------------|----------|--|---------------------------|----------|
| | отдельных | суммарно | | отдельных | суммарно |
| Газ до С ₄ : | | | 200–210 | 1,6 | 25,6 |
| пропан | – | – | 210–220 | 1,6 | 27,2 |
| изо-бутан | 0,2 | 0,2 | 220–230 | 1,6 | 28,8 |
| н-бутан | 0,4 | 0,6 | 230–240 | 1,6 | 30,4 |
| 28–60 | 2,0 | 2,6 | 240–250 | 1,6 | 32,0 |
| 60–62 | 0,1 | 2,7 | 250–260 | 1,8 | 33,8 |
| 62–70 | 1,0 | 3,7 | 260–270 | 2,0 | 35,8 |
| 70–80 | 1,2 | 4,9 | 270–280 | 2,2 | 38,0 |
| 80–85 | 0,7 | 5,6 | 280–290 | 2,0 | 40,0 |
| 85–90 | 0,6 | 6,2 | 290–300 | 2,0 | 42,0 |
| 90–95 | 0,7 | 6,9 | 300–310 | 2,2 | 44,2 |
| 95–100 | 0,7 | 7,6 | 310–320 | 2,2 | 46,4 |
| 100–105 | 0,7 | 8,2 | 320–330 | 2,0 | 48,4 |
| 105–110 | 0,8 | 9,0 | 330–340 | 1,9 | 50,3 |
| 110–120 | 1,5 | 10,5 | 340–350 | 2,0 | 52,3 |
| 120–122 | 0,3 | 10,8 | 350–360 | 2,3 | 54,6 |
| 122–130 | 1,4 | 12,2 | 360–370 | 2,6 | 57,2 |
| 130–140 | 1,6 | 13,8 | 370–380 | 2,6 | 59,8 |
| 140–145 | 0,8 | 14,6 | 380–390 | 2,7 | 62,5 |
| 145–150 | 1,0 | 15,6 | 390–400 | 2,5 | 65,0 |
| 150–160 | 1,8 | 17,4 | 400–410 | 2,4 | 67,4 |
| 160–170 | 1,6 | 19,0 | 410–420 | 2,3 | 69,7 |
| 170–180 | 1,6 | 20,6 | 420–430 | 2,0 | 71,7 |
| 180–190 | 1,7 | 22,3 | 430–432 | 0,3 | 72,0 |
| 190–200 | 1,7 | 24,0 | остаток | 28,0 | 100,0 |

По кривой ИТК (рис. 5) устанавливают потенциальное содержание в нефти отдельных фракций (табл. 1).

Данные по ИТК являются наиболее часто используемой информацией о составе нефти или нефтепродуктов. Однако их экспериментальное определение на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно: 10–20 часов и требует значительных количеств анализируемого продукта: от 100 мл до 5 л.

Это стимулировало поиск методов экспериментального определения состава по ИТК, лишенных указанных недостатков. Одним из таких методов является имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать малые дозы вещества (до 1 мл) и получить информацию о его составе за 5–30 мин.

Метод имитированной дистилляции получил широкое распространение. Высокая воспроизводимость результатов обеспечивается применением капиллярных хроматографических колонок и поддержанием стабильности режима хроматографического анализа.

При атмосферной перегонке нефти получают следующие фракции, выкипающие до 350 °С – светлые дистилляты:

- н.к. (начало кипения)–140 °С – бензиновая фракция;
- 140–180 °С – лигроиновая (тяжелая нефтя);
- 140–220 °С – керосиновая фракция;
- 180–350 (220–350)°С – дизельная фракция (легкий газойль, соляровый дистиллят).

Фракции, выкипающие до 200 °С, называют легкими или бензиновыми, от 200 до 300 °С – средними или керосиновыми, выше 300 °С – тяжелыми или масляными.

Все фракции, выкипающие до 300–350 °С, называют светлыми. Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) – называется мазутом.

Мазут разгоняют под вакуумом. При этом получают следующие фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлива:

- 350–500 °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

- 300–400 °С – легкая фракция;
- 400–450 °С – средняя фракция;
- 450–490 °С – тяжелая фракция;
- более 490 °С – гудрон.

Контрольные вопросы

1. Что называется фракционным составом нефти?
2. Для каких целей необходимо знание фракционного состава нефти?
3. Фракционный состав – характеризует смесь веществ или индивидуальное вещество?
4. Какими методами определяют фракционный состав нефти?
5. Какой процесс лежит в основе большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти?
6. Чем отличаются методы перегонки и ректификации?
7. Чем отличаются методы непрерывной и периодической перегонки?
8. Какой метод позволяет наиболее четко разделять компоненты нефти по фракциям в зависимости от температур кипения?
9. Какой метод разделения нефти позволяет получить сведения о количестве фракций, выкипающих при температурах выше 320–350 °С?
10. Какими температурами характеризуется фракция нефти?
11. Какова максимальная температура отбора нефтяных фракций?
12. Как называются фракции нефти, выкипающие до 200 °С?
13. Как называются фракции нефти, выкипающие в интервале температур 200–300 °С?
14. Как называются фракции нефти, выкипающие выше 300 °С?
15. Как называется остаток после отбора светлых фракций нефти?
16. Укажите температурные пределы выкипания бензиновой фракции.
17. Укажите температурные пределы выкипания керосиновой фракции.
18. Укажите температурные пределы выкипания дизельной фракции.
19. Что такое кривая ИТК?
20. Что такое условный компонент нефти?