

УДК 627.8

Балобаева Нина Николаевна, аспирантка (кафедра «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВО «ТГТУ»), г. Тамбов, Леонтьева Альбина Ивановна, профессор, д.т.н. (кафедра «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВО «ТГТУ»), г. Тамбов, Субочева Мария Юрьевна доцент, к.т.н. (кафедра «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВО «ТГТУ»), г. Тамбов

Balobaeva Nina Nikolaevna, Postgraduate student (Department of "Chemistry and chemical technology" TSTU), Tambov, Leontieva Albina Ivanovna, professor, Ph.D. (Department of "Chemistry and chemical technology" "TSTU"), Tambov, Subocheva Maria Yuryevna Associate Professor, Ph.D. (Department of "Chemistry and chemical technology" "TSTU"), Tambov

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОБВОДНЕННОЙ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ НА СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В БЕНЗИНЕ

RESEARCH OF THE PROCESS GASOLINE DEHYDRATION WITH THE USE OF ZEOLITES

Аннотация

В статье рассматривается влияние термической обработки прямогонной бензиновой фракции в паровой фазе в присутствии цеолитов, содержащих оксиды алюминия, кремния, марганца, железа, на снижение содержания связанной воды в бензиновой фракции. Представлен краткий обзор широко распространенных в промышленности методов осушки топлив. Освещены вопросы закономерности распределения воды в нефтяных топливах в зависимости от их химического состава. Приведены результаты анализов на содержание воды полученных в результате экспериментальных исследований бензиновых фракций, выкипающих в интервале температур кипения от 30 до 200 °С, по методике, утвержденной ГОСТ, до и после их термической обработки в присутствии цеолитов. В результате экспериментальных исследований выявлено снижение содержания воды в прямогонной нефти после контакта ее в паровой фазе на поверхности цеолита в насадочной колонне. Рассмотрено аппаратное оформление процесса адсорбционной осушки углеводородов. Предложена композиция адсорбента для использования в процессе осушки углеводородов.

Annotation

The article discusses the effect of heat treatment of straight-run gasoline fraction in the vapor phase in the presence of zeolites containing oxides of aluminum, silicon, manganese, iron, to reduce the content of bound water in the gasoline fraction. A brief review of common fuels in industrial drying methods. The questions of water distribution patterns in oil fuels, depending on their chemical composition. The results of analyzes on the water content of the resulting experimental studies gasoline fractions boiling in the boiling range from 30 to 200 °C, according to the procedure of GOST approved before and after heat treatment in the presence of zeolites. Experimental studies revealed a decrease in water content after contacting the virgin naphtha in its vapor phase to zeolite surface in a packed column. Considered hardware design process of adsorption drying hydrocarbons. Adsorbent a composition for use in the dehydration of hydrocarbons.

Введение

Сырьем для производства моторных топлив на сегодняшний день является нефть, которая кроме смеси углеводородов различных номенклатурных групп, обладающими различными функциональными признаками (алканы, олефины, алкины, ароматические углеводороды, нафтены, смолы) содержит в зависимости от места ее добычи и глубины залегания до 5% воды – как пластовой естественного происхождения, т.е. сопровождающей осадочные породы земных недр, так и воды, закачиваемой в пласт с целью облегчения извлечения нефти, особенно это касается вязких нефтей, добыча которых весьма затруднительна.

Вода смешивается с нефтью в ограниченных долях за счет большой разницы сил поверхностного натяжения этих жидкостей. Основная ее часть относительно легко отделяется от извлеченной водно-нефтяной эмульсии методом декантации и вымораживания.

Методом декантации разделяются грубые эмульсии, характеризующиеся большим размером капель воды. Разрушение более тонких агрегативно устойчивых эмульсий, высокой степени дисперсности капель воды размером порядка 10^{-5} см требует гораздо больших усилий и соответствующего аппаратного оформления [1].

В процессе фракционирования нефти при кипении, содержащаяся в ней вода переходит в бензиновую фракцию, имеющая предел выкипания 200 °C.

Кроме воды, содержащейся в исходной нефти, в бензинах при их хранении адсорбируется вода из атмосферного воздуха. Присутствие воды в топливе нежелательно, так как вызывает трудности при запуске двигателя автомобиля и не дает стабильности в работе двигателя в установившемся после запуска режиме. Ниже представлены данные по растворимости воды в различных группах углеводородов.

Таблица 1 Растворимость воды в углеводородах

Группа углеводородов	Растворимость воды в % при 20 °С
парафиновые	0,0087-0,0115
нафтеновые	0,0095-0,0142
непредельные	0,0191-0,0435
ароматические	0,0291-0,0582

Согласно данным, представленным в таблице 1, наибольшей гигроскопичностью обладают углеводороды с ненасыщенными атомами углерода. Таким образом, легче всего адсорбируют воду бензины, имеющие в своем составе продукты риформинга и ненасыщенные углеводороды с прямой углеродной цепью.

Водно-эмульсионная смесь контактирует с грунтом, что способствует растворению неорганических солей: сульфатов, хлоридов, карбонатов и т.д. Жидкие углеводороды обладают малой растворяющей способностью по отношению к неорганическим солям, таким образом, большая их часть накапливается в попутной воде. Солевые примеси в нефти и нефтепродуктах нежелательны, ввиду своей коррозионной активности по отношению к материалу технологического оборудования и отравляющего воздействия, оказываемого ими на катализаторы, используемые в процессе каталитического крекинга нефти, каталитического риформинга и изомеризации бензиновой фракции.

Таким образом, обезвоживание бензина имеет большое практическое значение при производстве товарных моторных топлив.

Цель работы

Рассмотреть термическую обработку обводненной прямогонной бензиновой фракции нефти в присутствии цеолитов, содержащих оксиды алюминия, кремния, марганца, железа как способ обезвоживания бензиновой фракции.

Материалы и методы решения задачи и принятые допущения

Для исследования использовалась прямогонная нефть, полученная при разгонке нефти модельного состава, характеристики которой приведены в таблице 2.

Таблица 2 Физико-химические свойства использованной нефти модельного состава

Показатели	Модельная нефть
R_{4}^{20}	0,862

Вязкость при 20 °С, мм ² /с	8,64
Температура, °С	
Застывания	3
Содержание	
Бензиновой фракции (32-195 °С), %	20
Керосиновой фракции 195-350 °С	20
Масляной фракции (350-500 °С)	10
Мазута (от 500 °С)	50
Воды, %	До 4
Солей, мг/л	34
Выход фракций, %	
До 200 °С	15-20

Интервал температур кипения полученной фракции составлял от 30 до 200 °С.

Определение содержания воды в бензиновой фракции производилось согласно методике ГОСТ 2477-65, при помощи экспериментальной установки, представленной на рисунке 1.

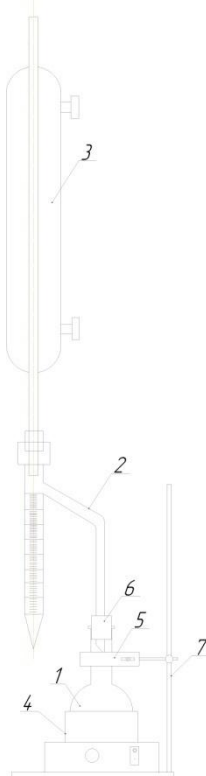


Рисунок 1 Установка для определения содержания воды в прямогонной бензиновой фракции

1 – колба круглодонная из термостойкого стекла, 2 – приемник-ловушка стеклянный, 3 – прямой холодильник, 4 – колбонагреватель, 5 – держатель, 6 – пробка, 7 – штатив.

Исследование проводилось следующим образом.

Пробу прямогонного бензина тщательно перемешивали встряхиванием в стеклянной посуде в течение 5-ти минут. В промытую и высушенную колбу заливали 100 грамм исследуемого бензина. При помощи мерного цилиндра отмеривали 100 грамм растворителя, в качестве которого использовали толуол. Растворитель приливали к бензину в колбу 1, перемешивали до полного растворения толуола в бензине, и помещали в колбу кипелки (кусочки фаянса).

Далее содержимое колбы нагревали при помощи колбонагревателя 4 до достижения устойчивого каплеобразования паров испаренной жидкости. Перегонку проводили до прекращения изменения объема дистиллята в приемнике-ловушке.

В результате испытания в приемнике ловушке 2 обнаружено 3 мл воды. Путем расчета выявлено, что процентное содержание воды в данной пробе прямогонной бензиновой фракции составило 3%(масс.).

Оценка влияния термической обработки бензиновой фракции в присутствии цеолитов, содержащих оксиды алюминия, кремния и марганца, на снижение содержания воды в бензиновой фракции осуществлялось на установке, представленной на рисунке 1.

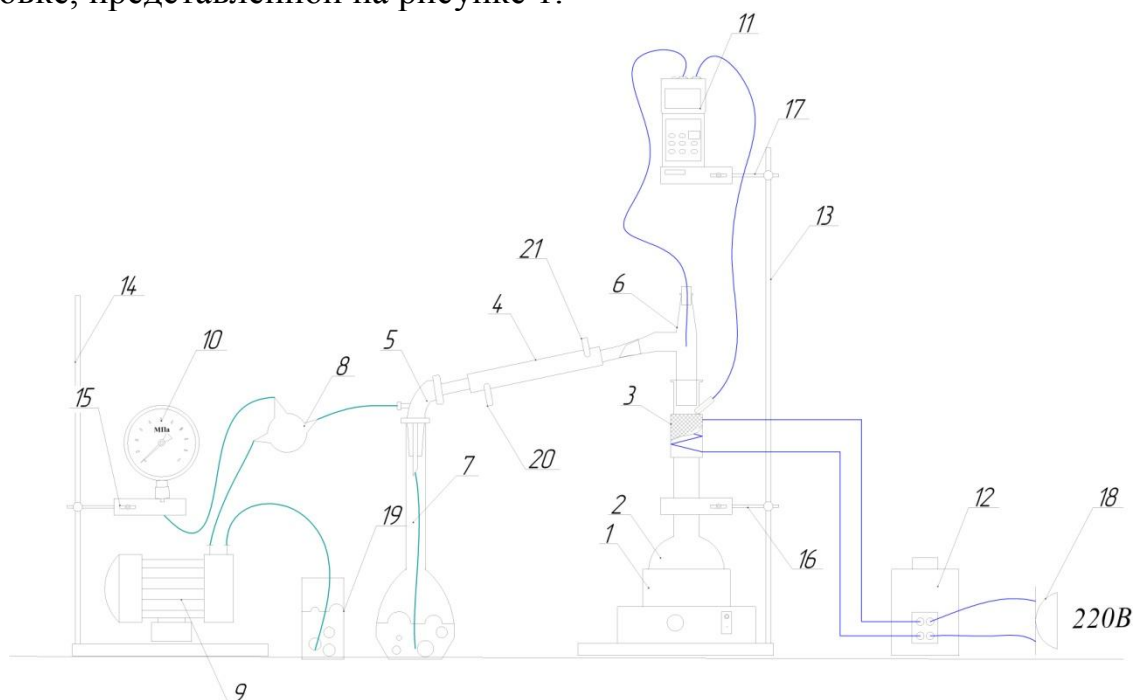


Рисунок 1 Экспериментальная установка для термической обработки обводненной прямогонной бензиновой фракции.

1 – колбонагреватель, 2 – колба из термостойкого стекла в термоизоляции, 3 – обогреваемая насадка, 4 – обратный холодильник, 5 – аллонж, 6 – насадка Вюрца, 7 – колба-приемник, 8 – тройник стеклянный, 9 – насос вакуумный, 10 – вакуумметр, 11 – электронный двухканальный термометр, 12 – трансформатор лабораторный, 13, 14 – штатив, 15, 16, 17 – держатель, 18 – вывод электрической сети 220В, 19 – абсорбер (емкость с абсорбентом), 20 – ввод охлаждающей жидкости, 21 – выход охлаждающей жидкости.

Испытание проводилось следующим образом. На штатив 13 устанавливался колбонагреватель 1. В колбу 2 загружалось 100 грамм прямогонной бензиновой фракции. Колба закреплялась на штативе при помощи держателя 16. В горловине колбы закреплялась металлическая сетка. На сетку укладывался внавал слой экструдатов цеолита таким образом, чтобы высота слоя составила 3 см. Таким образом формировалась насадка цеолита. Наружная сторона горловины колбы обмазывалась полимерной глиной.

Для контроля температуры в насадочную часть помещался термочувствительный элемент, соединенный с термометром 11.

На обработанный глиной участок горловины колбы навивалась хромоникелиевая спираль, концы которой соединялись проводами с выводами лабораторного трансформатора 12, подключенного к выводу электросети 18 напряжением 220В. Витки спирали герметично закрывались сверху слоем полимерной глины. Таким образом осуществлялся обогрев насадки с целью регенерации адсорбента.

Регенерация при температуре ориентировочно 200 °С служит для удаления с поверхности цеолита адсорбированной воды и высокомолекулярных углеводородов, адсорбированных на ней при пропускании потока паров через насадку. Температура в слое насадки контролируется при помощи установленной по высоте насадочной колонны термопары. Регулирование температуры производится при помощи лабораторного автотрансформатора.

В верхней части горловины колбы размещалась насадка Вюрца 6, верхнюю часть которой через резиновое уплотнения помещался термочувствительный элемент, соединенный с электронным термометром 11.

Отвод насадки Вюрца соединялся с обратным холодильником 4, через штуцеры 20 и 21 которого осуществлялся подвод и отвод охлаждающей жидкости.

Свободный конец холодильника соединялся через аллонж 5 с колбой-приемником 7. Во избежание потерь испаряемой бензиновой фракции ее сбор осуществлялся под слой бензина. Аллонж соединялся при помощи эластичной трубки со стеклянным тройником 8, через свободные концы которого также при помощи эластичных трубок к системе присоединялся вакуумный насос 9 и вакуумметр 10, для удобства закрепленный с помощью держателя на штативе. Выхлоп насоса при помощи гибкого шланга направлялся в емкость с водой для абсорбции паров, содержащих легкие углеводороды и пары масла, заполняющего рабочую часть насоса.

После сборки системы и проверки ее герметичности включали последовательно систему захлаживания паров, соединенную с обратным холодильником 4 (на рисунке не показана), вакуумный насос и колбонагреватель. Далее в сеть включали лабораторный трансформатор, при помощи регулирования напряжения которого изменялось количество тепла, подводимого к насадочной части горловины колбы при помощи хромо-никелевой спирали. Нагрев содержимого колбы осуществляли до достижения устойчивого каплепадения (3-4 капли в секунду).

Температура в насадочной части колонны поддерживалась на уровне

Пары бензиновой фракции, поднимаясь вверх контактируют с экструдатами цеолитов, размещенными в насадочной части горловины колбы, далее поднимаются вверх и направляются в обратный холодильник, где конденсируются и стекают в колбу-приемник.

В основе экструдатов – смесь цеолитов марки Y с оксидами алюминия и кремния. Средняя длина экструдатов составляет 10 мм, диаметр – 1,8 мм. Высота полученного в насадке слоя экструдатов составляет 13 мм. Коэффициент прочности экструдатов составляет ориентировочно 1 кг/мм, что допускает его многократное применение. Насыпная плотность 0,8 грамм/см³.

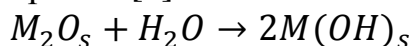
Процесс вели до прекращения изменения объема жидкости в колбе-приемнике.

Полученная прямоугольная фракция подвергалась анализу на содержание воды согласно указанной выше методике при помощи установки, представленной на рисунке 1. При исследовании выявлено, что содержание воды в бензиновой фракции при ее термообработке в присутствии цеолита снизилось до 0,52% (масс.).

Обсуждение полученных результатов

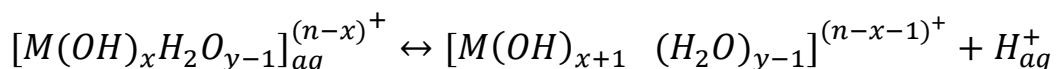
Выявленный эффект снижения содержания воды в бензиновой фракции связан с осуществлением на поверхности цеолитов процесса диссоциативной адсорбции воды на поверхности цеолитов, содержащих в своем составе оксиды следующих элементов: Al, Si, Mn, Fe.

Чистая поверхность окислов металлов имеет высокую реакционную способность в реакции диссоциативной адсорбции воды [2]. Адсорбция в случае окислов с ковалентной структурой кристаллической решетки выражается следующим образом [3]:

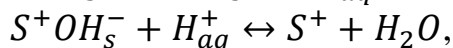
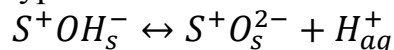


Согласно классической теории [3], образующийся гидроксилкарбокатион

$[M(OH)_x H_2O_{y-1}]_{aq}^{(n-x)+}$, где n – степень окисления металла, амфотерен и способен принимать протон по реакции, справедливой для поверхностных ионов металла в окислах:



Отдача протона и гидроксильной группы в поверхностных ионах описывается следующими уравнениями:



где S^+ - поверхностный центр с суммарным положительным зарядом.

Выводы

В результате экспериментальных исследований по влиянию термообработки обводненной прямогонной бензиновой в присутствии цеолитов, содержащих в своем составе оксиды алюминия, железа, марганца и кремния выявлено, что подобная обработка приводит к снижению содержания воды в прямогонной бензиновой фракции за счет адсорбции воды на поверхности цеолита. Выявлено снижение содержания воды в прямогонной бензиновой фракции с 3 до 0,52 %(масс.).

Список использованной литературы

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – М.: Гилем, 2002. – 673 с.
2. Кузнецов А.М. Адсорбция воды на металлических поверхностях // Соросовский образовательный журнал. – 2000. - №5. – С. 45-51.
3. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов: пер. с англ. канд. техн. наук Э.Э. Рачковского, М.: Мир, 1978. – 241 с.