

Calculation of Distillation Curves of Hydrocarbon and Oxygenate Mixtures using Activity Coefficients

K. D. Tsapenkov, Yu. G. Kuraeva, E. I. Sidorova, A. E. Shtyrllov,
A. Yu. Kuznetsov, A. I. Zubrilin

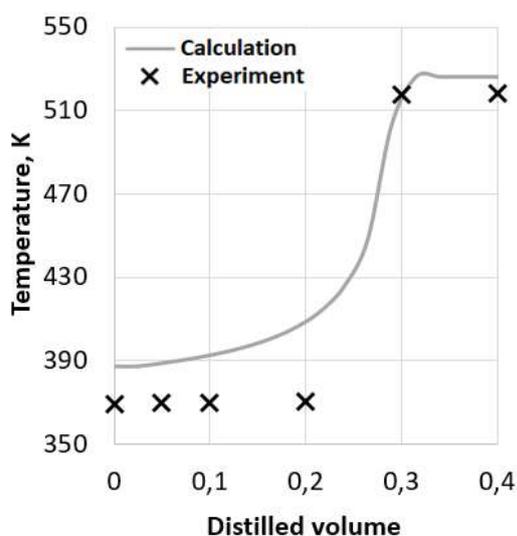
Samara University, Samara, 443086, Russia

tsapenkov@inbox.ru

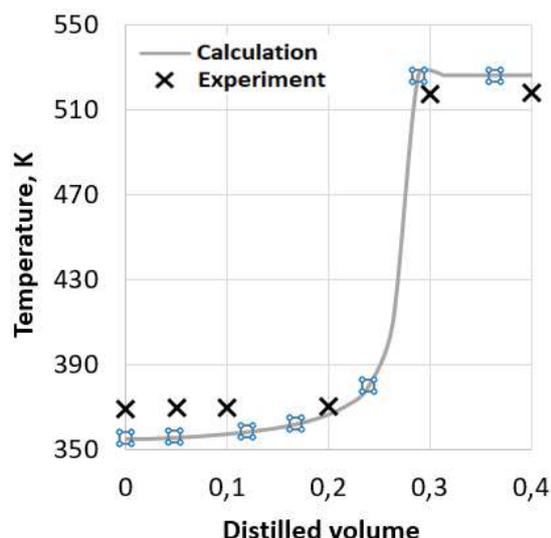
Abstract

This work is devoted to the calculation of the distillation curve of mixed fuels including petroleum hydrocarbons and biocomponents. When calculating the distillation curves of such fuels using the standard technique, in some cases there is a significant deviation at the beginning of the graph. Therefore, in this work, activity coefficients were used to determine the saturated vapor pressure of the mixture when calculating the distillation curves. The distillation curves of the tetradecane - propanol-1 mixture were calculated taking into account the activity coefficient in the Raoult equation when determining the saturated vapor pressure of the mixture. The obtained distillation curves were compared with the experimental data also obtained by the authors of the work. Systems with different contents of the oxygen-containing component (25, 50 and 75 vol.%) were considered. The UNIFAC model was used to calculate the activity coefficient. The results showed that the use of activity coefficients leads to a decrease in the discrepancy between the calculated and experimental distillation curves for mixtures with a biocomponent content of up to 50 %.

Keywords: enter biofuels, distillation curve, saturated vapor pressure, activity coefficients, hydrocarbons.



Comparison of the calculated and experimental distillation curve of the mixture «25 % propanol-1, 75 % tetradecane» without using activity coefficients



Comparison of the calculated and experimental distillation curve of the mixture «25 % propanol-1, 75 % tetradecane» using activity coefficients

УДК 621.45.022

Расчет кривых дистилляции смесей углеводородов и кислородсодержащих компонентов с применением коэффициентов активности

К. Д. Цапенков, Ю. Г. Кураева, Е. И. Сидорова, А. Е. Штырлов,
А. Ю. Кузнецов, А. И. Зубрилин

Самарский университет, Россия, Самара, 443086, Московское шоссе 32
tsapenkov@inbox.ru

Аннотация

Данная работа посвящена расчетному определению кривой дистилляции смесевых топлив, включающих нефтяные углеводороды и биоконпоненты. При расчете кривых дистилляции таких топлив с помощью стандартной методики в некоторых случаях возникает значительное отклонение в начале графика. Поэтому в данной работе были применены коэффициенты активности для определения давления насыщенных паров смеси при расчетном построении кривых дистилляции. Был проведен расчет кривых дистилляции смеси «тетрадекан – пропанол-1» с учетом коэффициента активности в уравнении Рауля при определении давления насыщенного пара смеси. Полученные кривые дистилляции сопоставленными с экспериментальными данными, также полученными авторами работы. Рассматривались системы с различным содержанием кислородсодержащего компонента (25, 50 и 75 % об.). Для расчета коэффициента активности использовали модель UNIFAC. Полученные результаты показали, что применение коэффициентов активности приводит к уменьшению расхождения между расчетной и экспериментальной кривыми дистилляции для смесей с содержанием биоконпонента до 50 %.

Ключевые слова: биотопливо, кривая дистилляции, давление насыщенных паров, коэффициенты активности, углеводороды.

1. Введение

В последние десятилетия все больше возрастает интерес к применению альтернативных видов топлив, что обусловлено необходимостью использования возобновляемых сырьевых ресурсов и значительного снижения выбросов в атмосферу токсичных соединений. В качестве таких видов топлив используются биотоплива. В 2019 году самым распространённым биотопливом был биоэтанол, который использовался или в чистом виде, или в смеси с углеводородным нефтяным топливом [1]. Широкое распространение получают биодизели, полученные из растительного сырья и представляющие собой сложные эфиры жирных кислот, а также суррогаты, полученные добавлением в углеводородные топлива оксигенатов (спирты, кетоны, эфиры и др.) [2]. Установлено, что введение кислородсодержащих компонентов улучшает производительность процессов сгорания и существенно снижает выбросы [3]. Понимание влияния оксигенатов на физические свойства топливных смесей важно для их успешной разработки и применения.

Летучесть жидкости является важным свойством жидких топлив. Это обусловлено связью летучести топлива с его эксплуатационными характеристиками и свойствами выбросов. Стандартным методом для представления температур кипения топлива является кривая дистилляции. Эта кривая отображает температуру кипения как функцию объемного процента

выкипевшего топлива. Достоверный расчёт кривой дистилляции необходим для определения скорости испарения отдельных компонентов и характеристик горения отдельных фракций. Также для характеристики летучести используется давление насыщенных паров.

Присутствие этанола и других оксигенатов оказывает существенное влияние на кривую дистилляции топлива, и как следствие, на производительность и выбросы. В литературе представлены работы по экспериментальному исследованию кривых перегонки и других свойств летучести смесей топлив со спиртами [4, 5, 6, 7, 8], в том числе обсуждается влияние этих свойств на производительность двигателя и выбросы загрязняющих веществ.

Несмотря на существование большого количества экспериментальных данных решающее значение имеет прогнозирование кривых перегонки и других свойств смесей ископаемого топлива с оксигенатами, что вызывает определенные трудности. Различные модели прогнозирования летучести и других свойств смесей бензина со спиртами представлены в работах [9, 10].

Целью настоящей работы являлся расчет кривой дистилляции бинарной смеси «углеводород – спирт» с учетом неидеальности системы и сопоставление с экспериментальными данными.

2. Моделирование кривых дистилляции углеводородных топлив

Для моделирования кривых дистилляции различных жидких смесей используется простая модель периодической перегонки [11]. Предполагается, что жидкая смесь нагревается до точки кипения, где удаляется бесконечно малое количество пара, обеспечивая, таким образом, новый состав в жидкой фазе, который дает другую (более высокую) точку кипения. Удаляя достаточно малые количества пара при постоянной скорости потока, рассчитывается кривая перегонки для оцениваемой смеси. Поскольку модель предполагает, что весь пар, выходящий из колбы для кипения, хранится в общем конденсаторе, процесс перегонки не имеет обратного потока, и к концу процедуры вся исходная жидкая смесь перегоняется. Модель предполагает следующее равновесие жидкость-пар:

$$f_i^L = f_i^V, \quad (1)$$

где f_i^L и f_i^V – летучести i -го компонента в жидкой и паровой фазах соответственно. Летучесть жидкости рассчитывается по следующему выражению:

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^0 \Phi_i^0 K_i, \quad (2)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента в жидкой смеси; x_i — молярная доля i -го в жидкости; P_i^0 – давление паров чистого i -го компонента при оценочной температуре; Φ_i^0 – летучесть чистого i -го компонента при оценочной температуре и давлении паров; а K_i – поправочный коэффициент Пойнтинга (близкий к 1 для атмосферного давления). Летучесть паров получается через

$$f_i^V = y_i \Phi_i^V P, \quad (3)$$

где Φ_i^V является коэффициентом летучести для i -го компонента в паровой смеси; y_i – молярная доля i -го компонента в паре; а P – общее давление системы.

Объединяя уравнения 1–3, можно рассчитать равновесие жидкость-пар для каждого компонента смеси при заданной температуре и общем давлении. Данная модель рассматривает пар как реальный газ и учитывает неидеальность жидкой смеси.

В случае углеводородных топлив, когда компоненты близки по физико-химическим свойствам и подчиняются закону Рауля, используется выражение

$$y_i P = x_i P_i^0, \quad (4)$$

где общее давление низкое ($K_i = 1$), газ считается идеальным ($\Phi = 1$), а жидкая смесь ведет себя как идеальный раствор ($\gamma = 1$). Представленная модель дистилляции хорошо согласуется с экспериментальными результатами для бинарных смесей углеводородов [12, 13].

Кривая дистилляции смеси определяется путем расчета температуры появления первого пузырька пара (bubblepoint) [13]. Процедура дистилляции смеси моделируется, предполагая, что постоянный объем жидкой смеси покидает жидкую фазу в паровую фазу на каждом шаге объема. Объем жидкой смеси изначально устанавливается равным 100, который уменьшается на некоторую величину (при ручном расчете обычно принимается значение 1–2, при машинном расчете принимается значение 0.01) на каждом шаге объема. На первом шаге температура появления первого пузырька и состав полученной равновесной паровой фазы рассчитываются путем решения уравнений равновесия жидкость-пар согласно закону Рауля. Учитывая количество и состав пара, покинувшего жидкую фазу, выводится состав жидкой фазы для следующего шага объема. Этот процесс повторяется до тех пор, пока вся жидкость не испарится в пар. Представленный подход хорошо прогнозирует кривые дистилляции углеводородных смесей [12].

В работе [10, 14] авторами предложен новый прогностический метод построения кривой дистилляции нефтяных фракций с использованием в качестве входных параметров их физических свойств (температуры кипения, удельного веса и молекулярной массы). В отличие от ранее существовавших методов, для определения параметров модели не требуются экспериментальные данные дистилляции.

3. Моделирование кривых дистилляции топлив, содержащих оксигенаты

При рассмотрении равновесия жидкость-пар в случае топлив, содержащих биокомпоненты, наблюдаются отклонения от идеальности (от закона Рауля) и при моделировании кривой дистилляции необходимо учитывать коэффициенты активности компонентов жидкой фазы. Паровую фазу также можно считать идеальной. Поэтому возникают определенные трудности с выбором математического описания коэффициентов активности, так как существует достаточно большое количество подходов.

Из моделей коэффициентов активности жидкой фазы можно выделить два вида: 1) модели, применяемые для неполярных систем, например смеси углеводородов, изомеров, и гомологов, которые включают теорию регулярного раствора (RST) и модели Флори – Хаггинса; 2) модели, применяемые для неполярных и полярных систем. Эти модели обычно используются для предсказания коэффициентов активности жидкой фазы и включают уравнение Ван-Лаара, уравнение Вильсона [15], NRTL [16], уравнение UNIQUAC [17], уравнение ASOG [18], уравнение UNIFAC [19] и др.

В настоящей работе для расчета коэффициентов активности компонентов рассматриваемой бинарной смеси «углеводород – спирт» был выбран метод UNIFAC, который основывается на уравнении

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (5)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента в смеси; γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности; γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности, которые рассчитываются как

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j,$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right),$$

где Γ_k – коэффициент остаточной активности группы, а $\Gamma_k^{(i)}$ – коэффициент остаточной активности группы k в растворе, содержащем только молекулы типа i . Подробный расчет коэффициентов активности представлен в [20].

Недостатком данного метода являются объемные вычисления. Для каждого компонента смеси рассчитываются уникальные коэффициенты активности, которые зависят от компонентов смеси, их молярных долей компонентов и температуры.

Так как при расчете кривой дистилляции состав смеси и температура постоянно меняются коэффициенты активности для каждого компонента были определены как функции, зависящие от молярных долей компонентов и температуры. Полученные функции применимы только для смесей «тетрадекан–пропанол-1» и должны определяться заново для каждой пары веществ.

4. Обсуждение результатов

В работе проведен расчет кривых дистилляции бинарной смеси «тетрадекан – пропанол-1», с различным содержанием оксигената (25, 50 и 75 % об.). Экспериментальную кривую дистилляции получали в соответствии с ГОСТ Р 53707 [21] с использованием прибора АРН – ЛАБ – 11.

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые дистилляции исследуемой системы в сопоставлении с расчётными, не учитывающие отклонения от закона Рауля при расчете давления насыщенных паров. Представленные данные свидетельствуют об отклонениях кривой дистилляции от экспериментальных данных, особенно на начальном этапе. Также следует отметить, что с увеличением содержания биоконпонента в смеси отклонение уменьшается (с 5.7 % до 1.8 %).

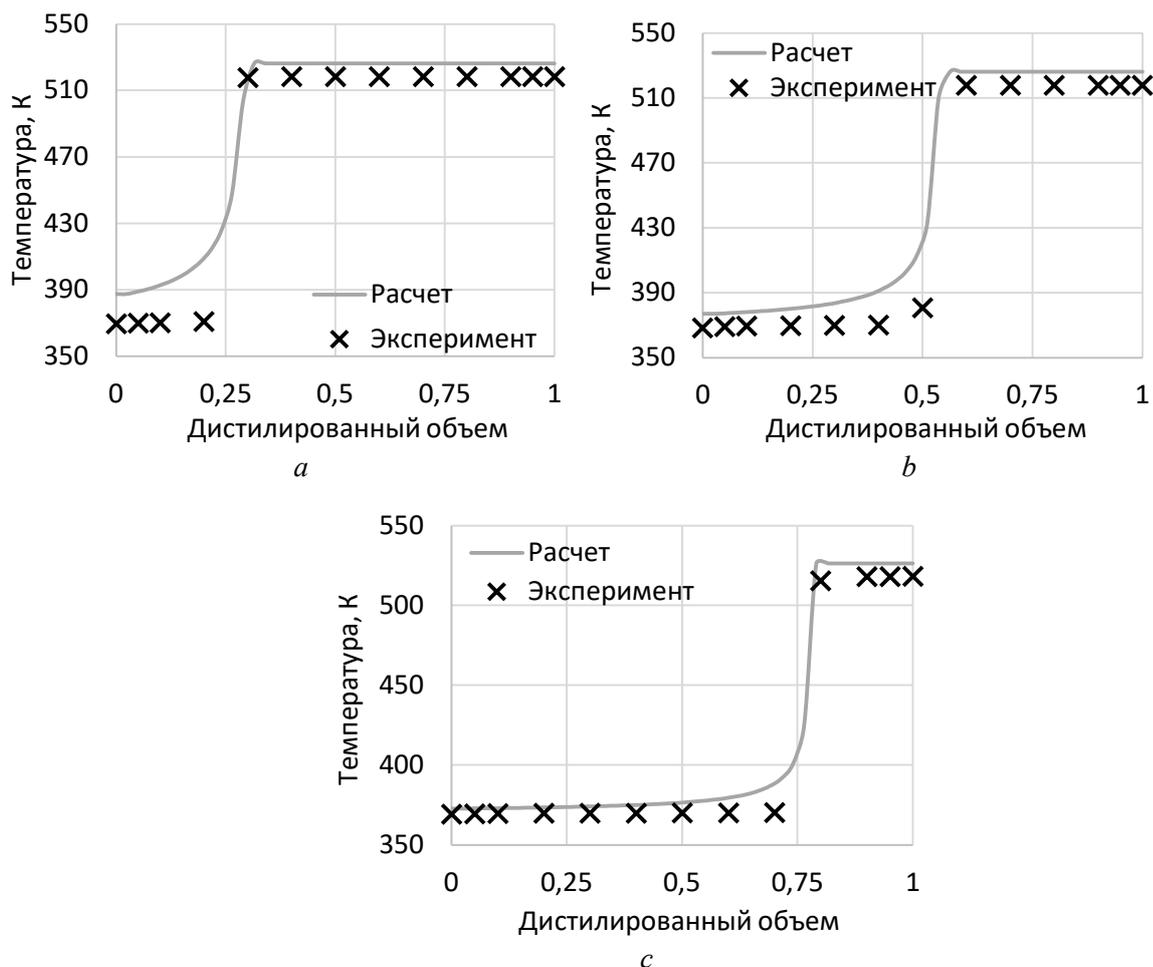


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные (без учета коэффициента активности) кривые дистилляции смесей «тетрадекан – пропанол-1» разного состава: а) – 75/25% об., б) – 50/50 % об., в) – 25/75 % об

Введение в расчетную формулу коэффициента активности, учитывающего отклонения от закона Рауля, обусловленными межмолекулярными взаимодействиями, позволяет уменьшить отклонения расчетных кривых дистилляции от экспериментальной (рис. 2).

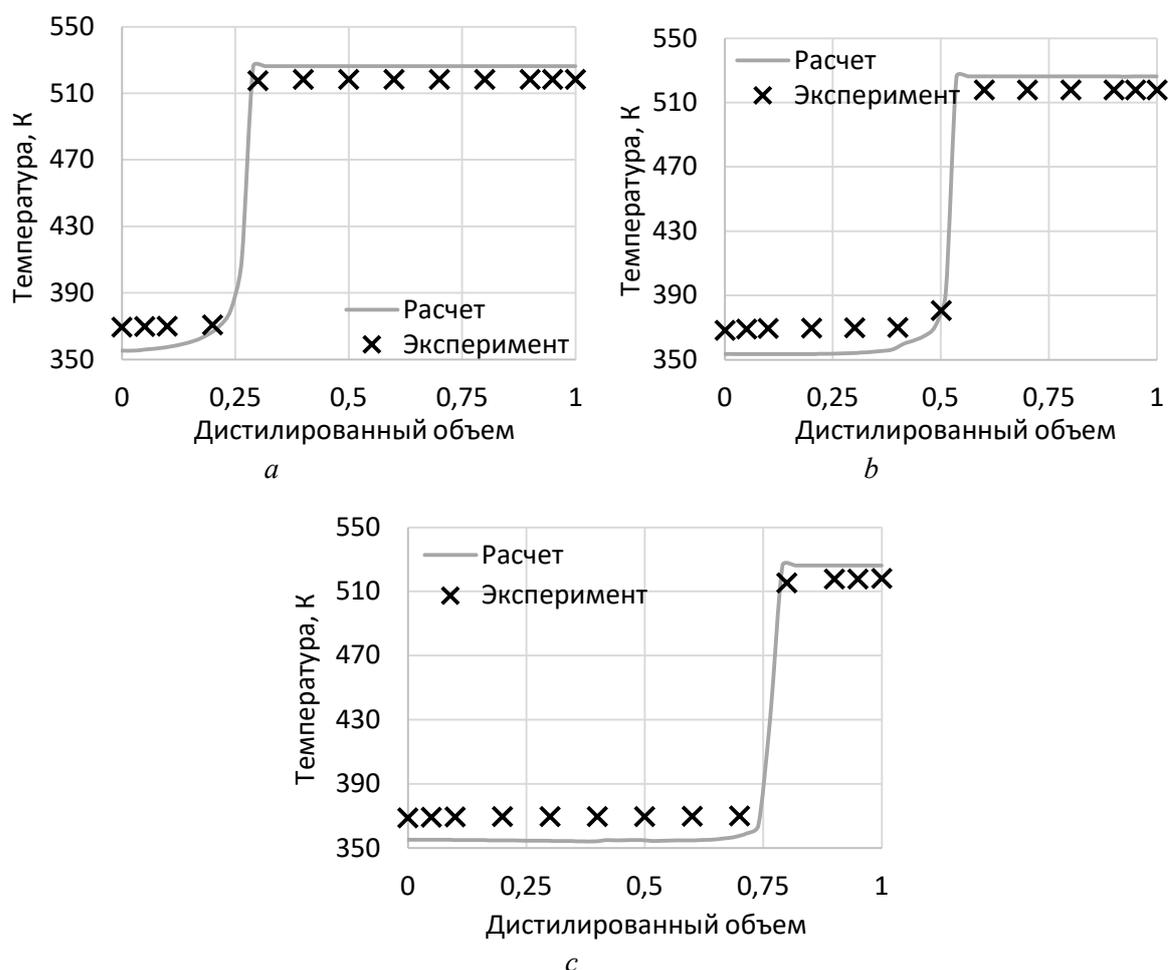


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные (с учетом коэффициента активности по методу UNIFAC) кривые дистилляции смесей «тетрадекан – пропанол-1» разного состава: а) – 75/25 % об., б) – 50/50 % об., в) – 75/25 % об.

Из представленных данных видно, что для систем с содержанием оксигената 25 и 50 % об. различия в прогнозируемых и экспериментальных данных снижаются. Для смеси, содержащей 25 % об. пропанола-1 отклонение уменьшается с 4.7 % до 3.1 %, а для смеси с содержанием спирта 50 % – с 4.7 % до 3.8 %. При увеличении содержания пропанола-1 более близкие результаты к эксперименту дает расчет без применения коэффициентов активности.

5. Заключение

В работе проведен расчет кривых дистилляции системы «тетрадекан – пропанол-1» без учета и с учетом коэффициента активности при определении давления насыщенного пара. Коэффициенты активности рассчитывались с использованием модели UNIFAC. Сопоставление с экспериментально полученными кривыми дистилляции показывает, что учет неидеальности системы дает удовлетворительные результаты при содержании оксигената в смеси до 50 % по объему.

Благодарности и ссылки на гранты

Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00971) <https://rscf.ru/project/23-29-00971/>.

Литература

1. Abdelilah Y., Bahar H., Criswell T., et al. Analysis and forecast to 2025 // France: International Energy Agency Publications, 2020. 172 p.
2. Vella J. R., Marshall B. D. Prediction of the Distillation Curve and Vapor Pressure of Alcohol–Gasoline Blends Using Pseudocomponents and an Equation of State // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. Vol. 59. Pp. 8361–8373.
3. Gopinath D., Ganapathy S. E., Palani T., et al. Reducing gasoline engine emissions using novel bio-based oxygenates: a review // Emergent Materials. 2023. Vol. 6. Pp. 1393–1413.
4. Amine M., Barakat Y. Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends // Egyptian Journal of Petroleum. 2019. Vol. 28. № 4. Pp. 371–376.
5. Andersen V. F., Anderson J. E., Wallington T. J., et al. Distillation curves for alcohol-gasoline blends // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. № 4. Pp. 2683–2691.
6. Nita I., Geacai E., Osman S. G., et al. Study of the influence of alcohols addition to gasoline on the distillation curve, and vapor pressure // Ovidius University Annals of Chemistry. 2019. Vol. 3. Pp. 122–126.
7. McCormick R. L., Fioroni G., Fouts L., Christensen E., et al. Selection criteria and screening of potential biomass-derived streams as fuel blendstocks for advanced spark-ignition engines // SAE International Journal of Fuels and Lubricants. 2017. Vol. 10. Pp. 442–460.
8. Saeid Aghahosseini Shirazi, Bahareh Abdollahipoor, Jake Martinson, Bret Windom, Thomas D. Foust, Kenneth F. Reardon. Effects of dual-alcohol gasoline blends on physiochemical properties and volatility behavior // Fuel. 2019. Vol. 252. Pp. 542–552.
9. Oduola K., Iyaomolere A. Development of model equations for predicting gasoline blending properties // American Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 3. Pp. 9–17.
10. Hosseinifar P., Shahverdi H. A predictive method for constructing the distillation curve of petroleum fluids using their physical bulk properties // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. Vol. 200. P. 108403.
11. Muelas A., Aranda D., Ballester J. Alternative Method for the Formulation of Surrogate Liquid Fuels Based on Evaporative and Sooting Behaviors // Energy Fuels. 2019. Vol. 33. Pp. 5719–5731.
12. Huber M. L., Smith B. L., Ott L. S., et al. Surrogate Mixture Model for the Thermophysical Properties of Synthetic Aviation Fuel S-8: Explicit Application of the Advanced Distillation Curve // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. Pp. 1104–1114.
13. Doohyun K., Martz J., Violi A. A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel // Combustion and Flame. 2014. Vol. 161. Pp. 1489–1498.
14. Hosseinifar P., Shahverdi H. Prediction of the ASTM and TBP distillation curves and specific gravity distribution curve for fuels and petroleum fluids // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2021. Vol. 100. Pp. 3288–3310.
15. Wilson G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // Journal of the American Chemical Society. 1964. Vol. 86. Pp. 127–130.
16. Renon H., Prausnitz J. M. Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures // Aiche Journal. 1968. Vol 14. Pp. 116–128.

17. Abrams D. S., Prausnitz J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // *Aiche Journal*. 1975. Vol. 21. Pp. 116–128.
18. Derr E. L., Deal C. H. Analytical solutions of groups: correlation of activity coefficients through structural groups parameters // *Chemical Engineering Progress Symposium Series*. 1969. Vol. 32. Pp. 3–40.
19. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // *Aiche Journal*. 1975. Vol. 21. Pp. 1086–1099.
20. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition by Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O'Connell. McGraw-Hill: New York. 2001. 768 p.
21. ГОСТ Р 53707-2009. Нефтепродукты. Метод дистилляции при атмосферном давлении. М.: Стандартинформ, 2011. 48 с. [Электронный ресурс].
URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293812/4293812300.pdf?ysclid=m49puoijwq168129195>

References

1. Abdelilah Y., Bahar H., Criswell T., et al., *Analysis and forecast to 2025*, France: International Energy Agency Publications, 2020, 172 p.
2. Vella J. R., Marshall B. D., Prediction of the Distillation Curve and Vapor Pressure of Alcohol–Gasoline Blends Using Pseudocomponents and an Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, pp. 8361–8373. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00226
3. Gopinath D., Ganapathy S. E., Palani T., et al., Reducing gasoline engine emissions using novel bio-based oxygenates: a review, *Emergent Materials*, 2023, vol. 6, pp. 1393–1413. DOI: 10.1007/s42247-023-00470-7
4. Amine M., Barakat Y., Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2019, vol. 28, no. 4, pp. 371–376. DOI: 10.1016/j.ejpe.2019.08.006
5. Andersen V. F., Anderson J. E., Wallington T. J., et al., Distillation curves for alcohol-gasoline blends, *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2683–2691. DOI: 10.1021/ef9014795
6. Nita I., Geacai E., Osman S. G., et al., Study of the influence of alcohols addition to gasoline on the distillation curve, and vapor pressure, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 2019, vol. 3, pp. 122–126. DOI: 10.2478/auoc-2019-0022
7. McCormick R. L., Fioroni G., Fouts L., Christensen E., et al., Selection criteria and screening of potential biomass-derived streams as fuel blendstocks for advanced spark-ignition engines, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2017, vol. 10. DOI: 10.4271/2017-01-0868
8. Saeid Aghahosseini Shirazi, Bahareh Abdollahipoor, Jake Martinson, Bret Windom, Thomas D. Foust, Kenneth F. Reardon, Effects of dual-alcohol gasoline blends on physiochemical properties and volatility behavior, *Fuel*, 2019, vol. 252, pp. 542–552. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.105
9. Oduola K., Iyaomolere A., Development of model equations for predicting gasoline blending properties, *American Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 3, pp. 9–17. DOI: 10.11648/j.ajche.s.2015030201.12
10. Hosseinifar P., Shahverdi H., A predictive method for constructing the distillation curve of petroleum fluids using their physical bulk properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 200, p. 108403. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108403
11. Muelas A., Aranda D., Ballester J., Alternative Method for the Formulation of Surrogate Liquid Fuels Based on Evaporative and Sooting Behaviors, *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, pp. 5719–5731. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00737
12. Huber M. L., Smith B. L., Ott L. S., et al., Surrogate Mixture Model for the Thermophysical Properties of Synthetic Aviation Fuel S-8: Explicit Application of the Advanced Distillation Curve, *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 1104–1114. DOI: 10.1021/ef700562c

13. Doohyun K., Martz J., Violi A., A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel, *Combustion and Flame*, 2014, vol. 161, pp. 1489–1498.
DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.015
14. Hosseinifar P., Shahverdi H., Prediction of the ASTM and TBP distillation curves and specific gravity distribution curve for fuels and petroleum fluids, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2021, vol. 100, pp. 3288–3310. DOI: 10.1002/cjce.24335
15. Wilson G. M., Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86, pp. 127–130.
DOI: 10.1021/ja01056a002
16. Renon H., Prausnitz J. M., Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures, *Aiche Journal*, 1968, vol. 14, pp. 116–128.
17. Abrams D. S., Prausnitz J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *Aiche Journal*, 1975, vol. 21, pp. 116–128. DOI: 10.1002/AIC.690210115
18. Derr E. L., Deal C. H., Analytical solutions of groups: correlation of activity coefficients through structural groups parameters, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 1969, vol. 32, pp. 3–40.
19. Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *Aiche Journal*, 1975, vol. 21, pp. 1086–1099. DOI: 10.1002/aic.690210607
20. The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition by Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O'Connell. McGraw-Hill: New York, 2001, 768 p.
21. GOST R 53707-2009. Petroleum products. The method of distillation at atmospheric pressure. Moscow: Standartinform, 2011. 48 с. [Electronic resource] [in Russian].
URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293812/4293812300.pdf?ysclid=m49puoijwq168129195>

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.