УДК 665.73

А. Б. ГРИГОРОВ, канд. техн. наук

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В статье предложен экспресс-метод определения потенциального содержания светлых фракций товарной нефти, основанный на измерении ее диэлектрической проницаемости и плотности. Получены эмпирические модели, позволяющие рассчитать потенциальное содержание светлых фракций товарной нефти с ошибкой до 10%.

У статті запропонований експрес-метод визначення потенційного вмісту світлих фракцій товарної нафти, заснований на вимірюванні її діелектричної проникності та густини. Одержано емпіричну модель, яка дозволяє розрахувати потенційний вміст світлих фракцій товарної нафти з помилкою до 10%.

Введение

Стратегия развития нашей страны в области энергетики, наряду с увеличением годовых объемов переработки нефти и повышением качества выпускаемой продукции, предусматривает и снижение общезаводских затрат на выпуск продукции.

Снизить эти затраты можно как за счет усовершенствования существующих технологических процессов, так и за счет применения новых сравнительно дешевых методов определения качества товарной нефти.

Постановка задачи

Основным показателем качества товарной нефти, от которого зависит применение на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) той или иной схемы переработки нефти (топливный либо топливно-масляный вариант), аппаратного оформления и технологического режима, является показатель потенциального содержания светлых фракций нефти, выкипающих до $350~^{\circ}\mathrm{C}$ ($\hat{\mathrm{O}}_{350}$).

Так, например, нефть, содержащую 50–65 % светлых фракций, целесообразно перерабатывать по топливному варианту (с получением повышенного выхода топлив) с использованием предварительной ректификационной колонны частичного отбензинивания нефти [1].

На базе показателя \hat{O}_{350} в работе [2] для определения качества нефтей в залежах разных месторождений и нефтегазоносных провинций (НГП) разработан комплексный показатель качества K:

$$K = 0.4 \cdot S + 0.00054 \cdot C + 1.74 \cdot \rho - 0.0087 \cdot \hat{O}_{200} - 0.0056 \cdot \hat{O}_{300} - 0.0049 \cdot \hat{O}_{350}, \quad (1)$$

где S – содержание общей серы в нефти, % (масс.);

C – концентрация хлористых солей, мг/дм³;

 ρ – плотность нефти, кг/м³;

 Φ_{200} , Φ_{300} , Φ_{350} – содержание фракций при температуре до 200, 300 и 350°C соответственно, % (об.).

Отклонение комплексного показателя качества, полученного по уравнению (1), от единицы в сторону увеличения означает ухудшение качества нефти (удорожание ее переработки), в сторону уменьшения — улучшение качества нефти (удешевление ее переработки).

Анализ публикаций

Для определения показателя \hat{O}_{350} существует ряд методов. Базовым для них является метод, применяемый в центральных заводских лабораториях НПЗ нашей страны.

А именно метод, перегонки 100 см³ товарной нефти с использованием лабораторных приборов марок АРН и АРНС. Эти приборы позволяют перегонять нефть до температуры 500 °C при атмосферном давлении и под вакуумом [3].

По полученным результатам строят кривые истинных температур кипения (ИТК), позволяющие в некоторой мере судить о показателе \hat{O}_{350} .

Также заслуживает внимания и метод, предложенный ВНИИ НП. Согласно этого метода проводят несколько перегонок нефти на аппарате APH-2, отбирают и накапливают узкие десятиградусные фракции вплоть до 400° C.

Из полученных фракций компаундируют топливные фракции, например, бензин и дизтопливо с необходимыми по ГОСТ свойствами, такими как фракционный состав, температура вспышки, плотность, вязкость, температуры помутнения и застывания.

Затем по полученным результатам рассчитывают максимально возможный выход товарных светлых нефтепродуктов [4].

К недостаткам вышеизложенных методов можно отнести то, что для их реализации необходимо иметь специальную аппаратуру (термостойкие колбы, специальные термометры и т. д.), а точность получаемых результатов зависит от вводимых поправок (на барометрическое давление) [5].

Методы являются весьма трудоемкими и не пригодными для оперативного определения фракционного состава нефти.

В работе [6] предлагается определять \hat{O}_{350} , используя совокупность математических моделей, выведенных по определенным алгоритмам с учетом физико-химических свойств сырья, типов межмолекулярных взаимодействий между углеводородами и изменением свойств и состава сырья.

Однако предложенный метод является весьма сложным в реализации, так как для его практического использования необходимо провести большое количество экспериментов и набрать большое количество статистических данных с последующим их обобщением и выводом эмпирических моделей.

Альтернативой всем приведенным выше методам определения показателя \hat{O}_{350} является метод, основанный на установлении корреляционной зависимости между показателем \hat{O}_{350} и плотностью или \hat{O}_{350} и диэлектрической проницаемость (ϵ). Также для получения более точных значений величины \hat{O}_{350} для нефтей имеющих близкие значения величин ϵ можно совместно использовать эти два показателя.

Сегодня параметр є успешно используется при диэлькометрическом определении влажности нефти и нефтепродуктов (ГОСТ 14203), экспертном исследовании нефтепродуктов [7], идентификации [8] и определении сроков замены моторных масел [9].

Решение задачи

Для исследования возможности применения параметра ε для определения \hat{O}_{350} были взяты девять проб товарных нефтей, которые перерабатываются на НПЗ нашей страны. Эти нефти прошли стадию подготовки на промысле, где из них была удалена вода, механические примеси и углеводородные газы.

В лабораторных условиях для исследуемых проб нефтей (см. табл. 1) была определена диэлектрическая проницаемость (ГОСТ 6581), относительная плотность (ГОСТ 3900) и фракционный состав (ГОСТ 2177). Причем, определение относительной плотности нефти является обязательной процедурой, так как плотность является величиной характеризующей наличие в нефти смолисто-асфальтеновых веществ, которые обладают достаточно высоким значением ε и могут вносить погрешность в определение \hat{O}_{350} .

Таблица 1 Результаты экспериментальных исследований

No	Наименование показателя				
пробы	3	ρ, г/cm ³	Ô ₃₅₀ , %		
1.	2,4718	0,8931	46		
2.	2,4585	0,8764	57		
3.	2,4421	0,8568	60		
4.	2,3240	0,8267	74		
5.	2,3061	0,8058	78		
6.	2,2833	0,8021	80		
7.	2,1934	0,7820	75		
8.	2,1403	0,7961	83		
9.	2,1129	0,7742	87		

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, посредством пакета STATISTICA 6.0, который представляет собой универсальную интегрированную систему, предназначенную для статистического анализа и обработки данных [10], были рассчитаны коэффициенты парной корреляции r между плотностью, показателем \hat{O}_{350} и ϵ , которые приведены в табл. 2.

 Таблица 2

 Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Наименование	Минимальное	Максимальное	Среднеквадратичное	Величина, <i>r</i>
показателя	значение	значение	отклонение	
3	2,11290	2,47180	0,13172	1,00
ρ, г/cm ³	0,77420	0,89310	0,04121	0,94
Ô ₃₅₀ ., % (oб.)	46,0000	87,0000	13,2704	-0,91

Учитывая, что при условии $|r| \le 0.25$ — корреляция слабая, $0.25 \le |r| \le 0.75$ — умеренная, при условии $|r| \ge 0.75$ — сильная [10].

Очевидно, что корреляция между плотностью, показателем \hat{O}_{350} и ее диэлектрической проницаемостью – сильная, коэффициенты корреляции в обоих случаях |r| > 0.75.

Коэффициент парной корреляции r выступает мерой функциональной зависимости между переменными, а поэтому в данном случае можно утверждать, что параметры ϵ и ρ можно использовать на предварительном этапе исследования при расчете показателя \hat{O}_{350} .

Однако, для этого по экспериментальным данным необходимо построить графики зависимости, позволяющие оценить показатель \hat{O}_{350} той или иной нефти по величине ее ϵ и плотности (рис. 1).

Рассматривая зависимость между содержанием светлых фракций нефти, плотностью и ее диэлектрической проницаемостью, отметим, что она описывается уравнениями следующего вида:

$$\hat{O}_{350} = -992,0 + 973,0 \cdot \varepsilon - 223,8 \cdot \varepsilon^2; \ R^2 = 0,868.$$
 (2)

$$\hat{O}_{350} = -985,8 + 2697,3 \cdot \rho - 1732,1 \cdot \rho^2 \; ; \; R^2 = 0,913 \; . \tag{3}$$

Коэффициент R^2 для рассмотренных уравнений занимает достаточно высокие значения, что свидетельствует о высокой достоверности аппроксимации экспериментальных данных.

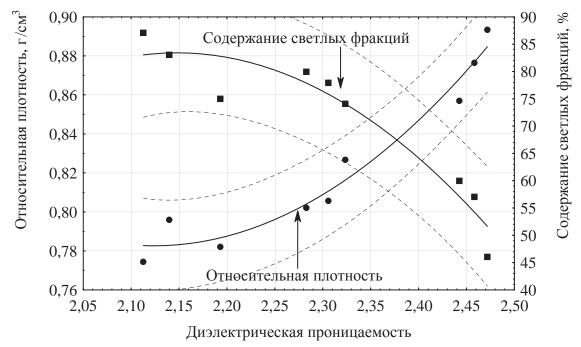


Рис. 1. График зависимости между содержанием светлых фракций нефти ее диэлектрической проницаемостью и плотностью

Возможность использования в формулах для расчета \hat{O}_{350} наряду с диэлектрической проницаемостью, плотности обусловлена наличием между этими показателями функциональной связи. В каждой группе углеводородов при увеличении плотности наблюдается и увеличение диэлектрической проницаемости.

Рассматривая плотность основных групп углеводородов, из которых состоит нефть, отметим, что более высокая плотность наблюдается у ароматических углеводородов, а более низкая у парафиновых. Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное значение между ароматическими и парафиновыми [11]. Также на величину плотности нефти влияют и смолисто-асфальтеновые вещества. Чем больше этих веществ находится в составе нефти, тем выше ее плотность.

Выводы

Для определения потенциального содержания светлых фракций различных нефтей на предварительном этапе исследования можно использовать значения их диэлектрической проницаемости и плотности. Для этого необходимо рассчитать уравнение регрессии или построить специальные калибровочные графики зависимости $\hat{O}_{350} = f(\epsilon)$, $\hat{O}_{350} = f(\rho)$.

Однако при построении таких графиков необходимо обеспечить постоянство измерений (температуру и частоту, при которой определяется диэлектрическая проницаемость) и учитывать групповой и индивидуальный углеводородный состав нефти.

Список литературы

- 1. Ластовкин Г. А. Справочник нефтепереработчика: [справочник] / под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина Л.: Химия. 1986. 648 с.
- 2. Дегтярев В. Н. О Банке качества нефти/ В. Н. Дегтярев //Нефтяное хозяйство. 1997.-№ 3.- C. 62-63.
- 3. Официальный сайт компании "Техноком", [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://www.tehnocom.ru.
- 4. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа/ А. К. Мановян. М.: "Химия". 2001. 568c.

- 5. Методы определения фракционного состава: ГОСТ 2177-99. [Действует от 2001-07-01]. К.: Госстандарт Украины, 2001. 23 с. (Национальный стандарт Украины).
- 6. Овчаров С. Н. Определение потенциального содержания светлых фракций нефти/С. Н. Овчаров, С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. А. Ануфриев // Химия и технология топлив и масел. -2006 № 4 С. 53–54.
- 7. Руднев В. А., Карножицкий П. В. Применение метода диэлькометрии при экспертном исследовании нефтепродуктов/В. А. Руднев, П. В. Карножицкий//Вестник Харьковского национального университета. 2009 № 870. Химия. Выпуск 17(40). С. 172–177.
- 8. Григоров А. Б. Экспресс-метод идентификации моторных масел/ А. Б. Григоров, П. В. Карножицкий, А. Ф. Климчук // Вестник национального технического университета «ХПИ». -2007. N98. -C. 49-54.
- 9. Григоров А. Б. Уточнение сроков смены моторных масел при их эксплуатации в автобусах «Богдан»-А091 и ПА3–4234 / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк, П. В. Карножицкий // Автомобильный транспорт. -2008. -№ . С. 95–97.
- 10. STATISTICA 6. Статистический анализ данных / [сост. А. А. Халафян]. М.: ООО «Бином Пресс», 2007. 512 с.
- 11. Нестеренко Л. Л. Основы химии и физики горючих ископаемых./Л. Л. Нестеренко, Ю. В. Бирюков, В. О. Лебедев. К.: Высшая школа, 1987. 359 с.

EXPRESS TRAIN - METHOD OF DEFINITION OF THE POTENTIAL CONTENTS OF LIGHT FRACTIONS OF OIL

A. B. GRIGOROV, Cand. Tech. Sci.

In article the express train - method of definition of the potential contents of light fractions of the commodity oil, based on measurement of its dielectric permeability and density is offered. The empirical models are received, allowing calculating the potential contents of light fractions of commodity oil with a mistake up to 10 %.

Поступила в редакцию 04.04 2011 г.