УДК 66-97

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

–––––––

MODERN METHODS AND DEVICES DEFINITIONS OF FRACTIONAL COMPOSITION OF LIGHT OIL PRODUCTS

Спиридонов Александр Владимирович
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры химической техники и охраны труда,
Полоцкий государственный университет
a.spiridonov@psu.by

Сафронова Елена Владимировна
кандидат технических наук,
заведующий кафедрой химической техники и охраны труда,
Полоцкий государственный университет
e-mail: e.safronova@psu.by

Урванцев Вячеслав Витальевич
инженер Petroleum Analiser Corporation
(Instrumentation Scientific de Laboratory, Франция)
viachaslau.urvantsau@palp.com

Аннотация. В работе рассматривается влияние фракционного состава топлив на качество работы двигателей, современные способы и устройства для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов (ручной, автоматический, экспресс-метод). Также рассмотрена возможность вычисления температур паров выкипающего нефтепродукта в колбе стандартизованного аппарата простой постепенной перегонки пирометрическим методом, что позволит скорректировать нагрев испытуемых нефтепродуктов и обеспечить более четкое выполнение требований стандартных методик ко времени падения первой капли (начало кипения) в автоматическом режиме без необходимости ручной корректировки нагрева оператором. С этой целью разработана математическая модель процесса теплообмена между парами нефтепродукта и окружающей средой. Проведен эксперимент, и по экспериментальным данным осуществлена проверка разработанной модели теплообмена.

Ключевые слова: анализаторы, фракционный состав, температура, пирометр, теплопередача.

Spiridonov Alexander Vladimirovich
Candidate of technical sciences,
Associate professor,
Associate professor of chemical equipment and labor protection department,
Polotsk state university
a.spiridonov@psu.by

Safronova Elena Vladimirovna
Candidate of technical sciences,
Head of the chemical equipment and labor protection department,
Polotsk state university
e-mail: e.safronova@psu.by

Urvantsev Vyacheslav Vitalyevich
Engineer of Petroleum Analiser Corporation
(Instrumentation Scientific de Laboratory, France)
viachaslau.urvantsau@palp.com

Annotation. In work influence of fractional composition of fuels on quality of operation of engines, modern ways and devices for definition of fractional composition of light oil products is considered (manual, automatic, an express method). The possibility of calculation of temperatures of vapors of the boiling-away oil product in a flask of the standardized device of simple gradual distillation is also considered by a pyrometric method that will allow to correct heating of examinees of oil products and to provide more accurate implementation of requirements of standard techniques by time of falling of the first drop (the beginning of boiling) in the automatic mode without the need for manual correction of heating by the operator. The mathematical model of process of heat exchange between vapors of oil product and the environment is for this purpose developed. The experiment is made and on experimental data check of the developed heat exchange model is carried out.

Keywords: analyzers, fractional structure, temperature, pyrometer, heat transfer.

Бензины предназначены для применения в поршневых двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением (от искры). В зависимости от назначения их разделяют на автомобильные и авиационные. Современные бензины должны удовлетворять ряду требований, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя [1]:

- иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливо-воздушную смесь оптимального состава при любых температурах;
- иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый, бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя.

К физико-химическим показателям, от которых зависит испаряемость бензинов, относят давление насыщенных паров, фракционный состав. Требования к фракционному составу бензинов определяются конструкцией автомобильного двигателя и климатическими условиями его эксплуатации. С одной стороны, необходимо обеспечить запуск двигателя при низких температурах, с другой стороны – предотвратить нарушения в работе двигателя, связанные с образованием паровых пробок при высоких температурах. Пусковые свойства бензина зависят от содержания в нем легких фракций, которое может быть определено по температуре перегонки 10 % отгона. Чем ниже температура окружающего воздуха, тем больше легких фракций требуется для запуска двигателя (табл. 1). 50 %-я точка кипения бензина оказывает наиболее существенное влияние на прогрев двигателя.

Таблица 1 – Фракционный состав (температуры кипения) нефтепродуктов, ºС

Точки кипения	Бензины		Реактивные топлива	Дизельное топливо
	авиационные	автомобильные		
н.к.	>40	>35	145	–
10 %	82	70	175	–
50 %	105	115	225	280
90 %	145	180	270	340
к.к.	180	195	280	360

Для нормальной работы двигателя большое значение имеет полнота испарения топлива, которая характеризуется температурой перегонки 90 % бензина и температурой конца кипения. При неполном испарении бензина во впускной системе часть его может поступать в камеру сгорания в жидком виде, смывая масло со стенок цилиндров. Жидкая пленка через зазоры поршневых колец может проникать в картер, при этом происходит разжижение масла. Это приводит к повышенным износам и отрицательно влияет на мощность и экономичность работы двигателя. Снижение температуры конца кипения бензинов может повысить их эксплуатационные свойства, однако это снижает % выхода бензина на сырье.

Топливо реактивных двигателей самолетов. Испаряемость реактивных топлив влияет на пределы устойчивого горения топлива, полноту сгорания, нагарообразование в камере сгорания двигателя, бесперебойную работу топливных насосов и склонность к образованию паровых пробок в топливной системе самолетов в условиях высотных полетов. При этом температура начала кипения и 10 % (об.) топлива характеризует его склонность к образованию паровых пробок в топливной системе и пусковые свойства, а 98 % (об.) – полноту испарения, определяющую полноту сгорания топлива.

Дизельное топливо. От фракционного состава зависят качество распыления и полнота сгорания. Если в дизельном топливе много легких углеводородов, нарушается процесс сгорания. Тяжелое, высококипящее топливо при распылении образует более крупные капли, ухудшая качество горючей смеси и повышая расход топлива.

При уменьшении температуры 10 % и 50 % точек кипения происходит ухудшение пусковых свойств. Увеличение температуры 50 % отгона ведет к снижению экономичности двигателя, увеличению дымности выхлопных газов. Современные форсированные дизели могут надежно работать только на топливе нормированного фракционного состава: температура 96 % кипения не должна быть выше 360 ºС.

Фракционный состав нефтепродуктов определяют в топливных лабораториях НПЗ. Сущность метода (по ГОСТ 2177-99 и ASTM D86) [2, 3] заключается в перегонке 100 мл образца с последующей регистрацией показаний термометра и объема отогнанного нефтепродукта в приемном мерном цилиндре.

В процессе перегонки осуществляется поддержание скорости перегонки нефтепродукта в пределах 4–5 мл/мин. путем регулирования мощности нагревателя. Пары, проходя через конденсатор-холодильник, конденсируются и в жидком виде стекают в мерный цилиндр. По окончании процесса строят кривую фракционной разгонки в координатах «отгон – температура» (рис. 1). В настоящее время этот метод широко используется в ряде лабораторий НПЗ в странах СНГ.

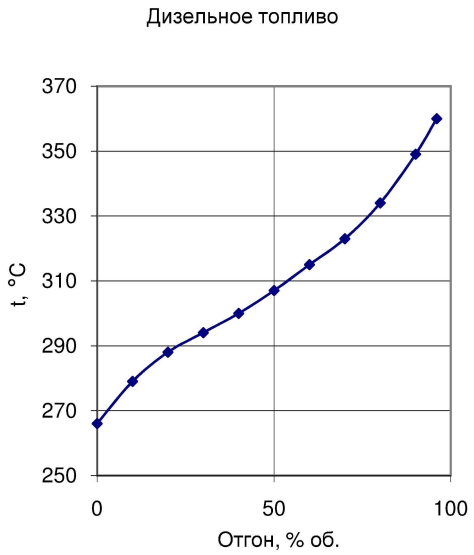

Рисунок 1 – Кривая фракционной разгонки дизельного топлива

Рисунок 2 – Автоматический анализатор фракционного состава нефтепродуктов “Optidist”

Более прогрессивным методом является автоматический метод определения фракционного состава нефтепродуктов (Automatic). В настоящее время на международном рынке используются автоматические анализаторы, производимые американской корпорацией Petroleum Analiser Corporation (PAC) , которая стремится быть монополистом на рынке приборов.

На рисунке 2 представлен прибор Optidist, производимый этой корпорацией. Анализ фракционного состава любых светлых нефтепродуктов ведется в полностью автоматическом режиме без участия лаборанта, который лишь наполняет специальный мерный цилиндр, переливает в колбу, устанавливает стеклянное оборудование в прибор. После программной проверки соответствия установленного оборудования выбранному продукту и правильности монтажа всех узлов запускается полностью автоматический цикл анализа, включающий контроль температуры нагревателя, времени до начала кипения, температуры первой капли (начало кипения), скорости разгонки, температуры паров, конца кипения по падению температуры паров или датчику последней капли.

Прибор не требует никаких предварительных тестов или настроек, оптимальные параметры предварительного нагрева и собственно анализ ведется с первой попытки в полностью автоматическом режиме в соответствии с выбранным стандартом.

Автоматическая оптимизация процесса нагрева позволяет не только улучшить эксперимент, но и защищает материал колбы от излишнего перегрева. Это положительно сказывается на сроке эксплуатации дистилляционных колб и нагревателя, уменьшает риск возникновения пожара вследствие разрушения колбы во время анализа. Поставляется со встроенным ПК с энергонезависимой флэш-памятью, цветным широкоформатным графическим монитором и сенсорным управлением, тремя USB-портами для подключения принтера и карты памяти.

Время анализа фракционного состава приведенными выше методами составляет более 45 мин.

На кафедре Химической техники УО «ПГУ» в течение ряда лет проводились работы по моделированию фракционной разгонки светлых нефтепродуктов. Было разработано математическое описание кривой фракционной разгонки нефтепродуктов (ФРН) [4]:

$$v = \frac{a \cdot \tau^k}{1 + a \cdot \tau^k},$$

где $\tau = \frac{t - t_{нк}}{t_{кк} - t}$, $t_{нк}$ – температура начала кипения; $t_{кк}$ – температура конца кипения; t – температура кипения соответствующая отгону; v, a и k – коэффициенты.

Основным достижением в этой области явилась разработка экспресс-методики и экспресс-анализатора фракционного состава светлых нефтепродуктов (рис. 3).

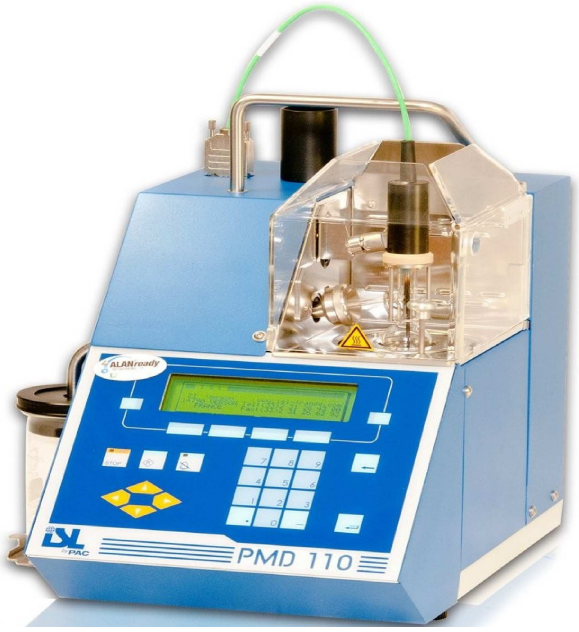

Рисунок 3 – Автоматический экспресс-анализатор фракционного состава светлых нефтепродуктов PMD-110 (Франция)

Компактный автоматический экспресс-анализатор с высокой точностью обеспечивает определение фракционного состава нефтепродуктов [5]. С помощью аппарата PMD-110 за 10 минут с использованием всего 10 мл пробы стало возможным получить кривую разгонки, идентичную ASTM D86,

ГОСТ 2177-99. Анализатор PMD-110 является идеальным инструментом в условиях, когда есть небольшое количество пробы и необходимо выдать результат за короткое время. Данный анализатор также идеально подходит для контроля качества в мобильных лабораториях.

В современных автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов возникает необходимость пирометрического контроля температур нагрева исходных проб испытуемых веществ, что особенно важно в случае загрузки в колбу анализатора продукта с малоизвестными свойствами. Это позволит избежать перегрева и «бурного вскипания» легкокипящих, а также ускорить нагрев высококипящих нефтепродуктов и обеспечить выполнение требований стандартных методик перегонки по времени падения первой капли (начало кипения) в автоматическом режиме без необходимости ручной регулировки нагрева оператором.

Для разработки методики пирометрического управления нагревом предварительно проведем эксперимент с эталонным индивидуальным углеводородом на приборе Optidist. Результаты эксперимента представлены на рисунках 4 и 5. На рисунке 6 представлено распределение температур по времени проведения анализа пробы эталонного вещества (гексадекана). В интервале 0–650 с (>10 мин.) происходит нагрев пробы, в интервале 650–2270 с (38 мин.) наблюдается изотермический участок. Это свидетельствует о наступлении динамического равновесия между конденсирующимся паром и окружающей средой (воздухом).

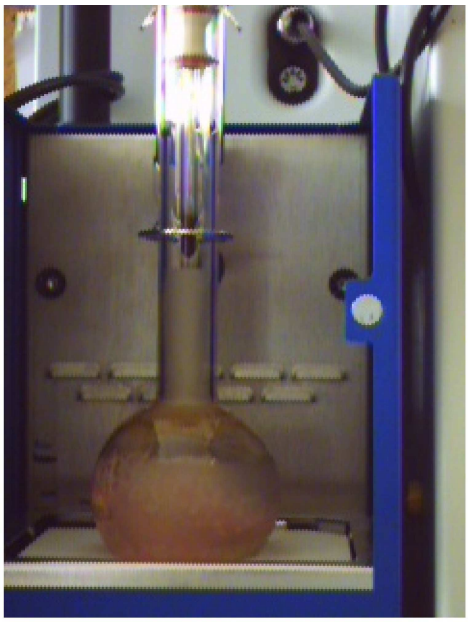

Рисунок 4 – Фотография процесса кипения углеводородов в колбе прибора Optidist

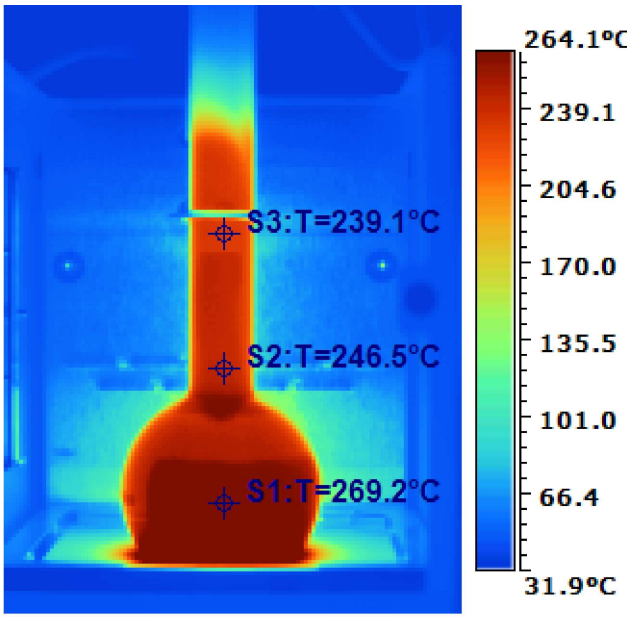

Рисунок 5 – Фотография, полученная с помощью тепловизора (пирометра)

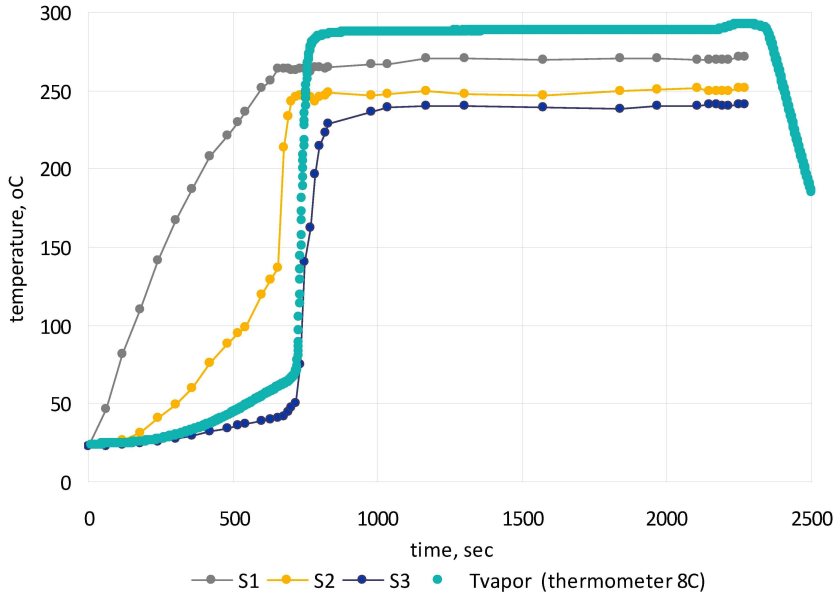

Рисунок 6 – Распределение температур по времени проведения анализа пробы эталонного вещества (гексадекана)

Для разработки математического описания тепловых процессов в колбе составим математическую модель процесса теплопередачи через стенку колбы (рис. 7). Основное уравнение теплопередачи [6]:

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta t\ , \tag{1}$$

где F – поверхность теплопередачи, м^2; Δt – средняя разность температур между конденсирующимся паром и окружающим воздухом.

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{1/\alpha_1 + (\delta/\lambda)_c + 1/\alpha_2}\ . \tag{2}$$

Коэффициент теплоотдачи конденсирующегося пара на вертикальной поверхности (рис. 8) [7]:

$$\alpha_1 = 2{,}04 \cdot \varepsilon_k \cdot \sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \cdot \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}} \cdot \Delta t_k^{-0{,}25}\ , \tag{3}$$

где соответственно теплофизические свойства конденсата: ρ_k – плотность, кг/м^3; λ_k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · ºК); μ_k – коэффициент динамической вязкости, Па · с; r_k – удельная теплота испарения (конденсации), Дж/кг; H – высота плёнки конденсата, м;

$$\Delta t_k = t_k - t_{вн.ст.}\ ; \tag{4}$$

$(\delta/\lambda)_{glass}$ – термическое сопротивление стеклянной стенки.

Поправочная функция $\varepsilon_k = \left[\left(\frac{\lambda_{cm}}{\lambda}\right)^3 \cdot \frac{\mu}{\mu_{cm}}\right]^{1/8}$, учитывающая влияние переохлажденного конденсата на процесс теплоотдачи. Значение этой функции может быть существенной для вязких конденсатов при больших Δt_k.

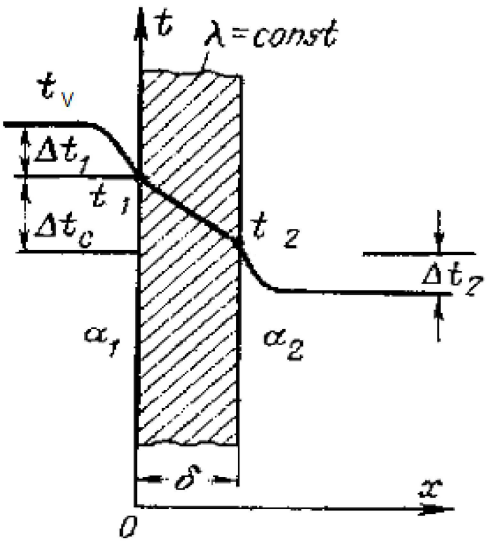

Рисунок 7 – Процесс теплопередачи через стенку колбы

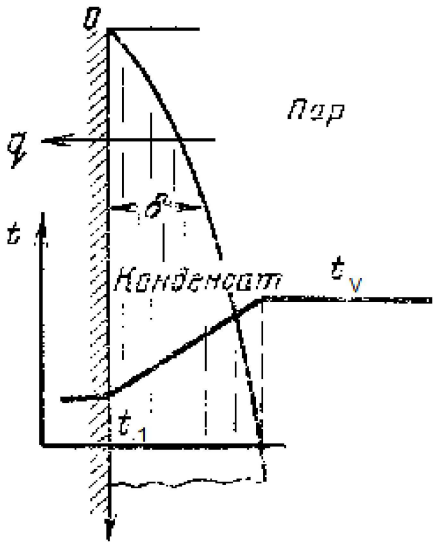

Рисунок 8 – Процесс теплоотдачи при конденсации пара

Коэффициент теплоотдачи от горячей вертикальной стенки к окружающему воздуху [7]:

$$\alpha_2 = 1{,}98 \cdot \sqrt[4]{t_2 - t_{air}}\ . \tag{5}$$

Плотность теплового потока (теплонапряженность):

$$q = \frac{Q}{F} = K \cdot \Delta t\ . \tag{6}$$

Тепловой поток от конденсирующегося пара:

$$q_k = \alpha_1 \cdot (t_v - t_1)\ . \tag{7}$$

Тепловой поток через стенку колбы:

$$q_c = \frac{\lambda_c}{\delta_c} \cdot (t_1 - t_2) . \tag{8}$$

Поток тепла, идущий от наружной стенки в окружающий воздух:

$$q_{air} = \alpha_2 (t_2 - t_{air}) . \tag{9}$$

Пренебрегая величиной тепла, идущего на нагрев стенки колбы $\left(c_c m_c \frac{dt}{d\tau} \approx 0 \right)$, исходя из теплового баланса, можно получить тождество:

$$q_k \approx q_c \approx q_{air} = q . \tag{10}$$

Подставив уравнение (5) в (9), получим:

$$q_{air} = 1{,}98 \cdot (t_2 - t_{air})^{1{,}25} . \tag{11}$$

Данная формула справедлива при относительно невысоких температурах. При повышенных температурах имеет место наряду со свободной конвекцией и тепловое излучение. Тогда формулу (10) можно переписать следующим образом:

$$q_k \approx q_c \approx (q_{air} + q_\lambda) = q . \tag{12}$$

Таким образом, температуру наружной стенки определим по показаниям пирометра (тепловизора):

$$q_\lambda = 5{,}7 \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \left[\left(\frac{t + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t + 273}{100} \right)^4 \right], \tag{13}$$

где ε_λ – коэффициент излучения (для стекла $\varepsilon_\lambda = 0{,}937$ [7]).

Тогда температуру внутренней стенки колбы определим, преобразовав формулу (8)

$$t_1 = \frac{\lambda_c}{\delta_c} \cdot q + t_2 . \tag{14}$$

Теплофизические свойства углеводородного конденсата в первом приближении определим при температуре внутренней стенки колбы. При значительной величине

$$\Delta t_k = \Delta t_1 = (t_v - t_1) \tag{15}$$

более 30–40 град. расчет можно уточнить.

Преобразуем уравнения (3), (7) и (13) и получим:

$$q_k = 2{,}04 \cdot \sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \cdot \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}} \cdot \Delta t_1^{3/4} , \tag{16}$$

отсюда

$$\Delta t_1 = \left[\frac{q}{2{,}04 \cdot \varepsilon_k \cdot \sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \cdot \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}}} \right]^{4/3} . \tag{17}$$

Вероятная температура углеводородных паров

$$t_v = \Delta t_1 + t_1 . \tag{18}$$

Для практической реализации в случае перегонки сложных смесей нефтепродуктов, в которых обязательно требуется информация о вязкостно-температурной зависимости использование формулы (17) затруднительно. Поэтому целесообразнее всего воспользоваться экспериментальными значениями коэффициента теплоотдачи. На основе обработки экспериментальных данных были получены численные значения коэффициентов теплоотдачи конденсации углеводородных паров на стенке горловины колбы в точках *S*2 и *S*3. Они примерно составляют: $\alpha_{S2} = 250$ Вт/(м$^2 \cdot$ ºК), $\alpha_{S3} = 150$ Вт/(м$^2 \cdot$ ºК).

Представив соотношения, получим:

$$\varepsilon_S = \frac{\alpha_{S3}}{\alpha_{S2}} = 0{,}7 \,. \tag{19}$$

Это соотношение позволяет видеть, как влияет переохлажденный конденсат на значение коэффициентов теплоотдачи в различных точках горловины колбы. К тому же в зоне пароотводной трубки может присутствовать незначительное количество воздуха, которое приводит к снижению коэффициента теплоотдачи при конденсации паров.

Рассчитаем значения коэффициентов теплопередачи в точках *S*2 и *S*3. В точке *S*1 коэффициент теплопередачи равен (так как $1/\alpha_{S1} << (\delta/\lambda)_c$).

$$\begin{cases} K_{S1} = \dfrac{1}{(\delta/\lambda)_c} \\ K_{S2} = \dfrac{1}{1/\alpha_{S2} + (\delta/\lambda)_c} \\ K_{S3} = \dfrac{1}{1/\alpha_{S3} + (\delta/\lambda)_c} \end{cases} . \tag{20}$$

Численные значения коэффициентов теплопередачи в точках *S*1, *S*2 и *S*3 составляют: $K_{S1} = 102$ Вт/(м$^2 \cdot$ ºК), $K_{S2} = 128$ Вт/(м$^2 \cdot$ ºК), $K_{S3} = 330$ Вт/(м$^2 \cdot$ ºК).

Подставив значения коэффициентов теплопередачи, предварительно преобразовав формулу (6), можно вычислить вероятную температуру испытуемого продукта в конкретных точках колбы:

$$tv_S = \frac{q}{K_S} + t_S \,. \tag{21}$$

На основании изложенной выше методики с помощью программного пакета MathCAD проведем математическое моделирование процесса, происходящего в колбе. На рисунке 9 представлена зависимость теплового потока q_t, проходящего через стенку колбы в контрольной точке по температурным показаниям пирометра и его составляющих. График позволяет численно оценить значения тепловых потоков через стенку колбы в контрольной точке. Как видно из рисунка, составляющая потерь тепла выше излучением, чем конвекцией.

На основе формулы (21) построим зависимости температур продукта в колбе в различных точках от показаний пирометра (рис. 10). По оси абсцисс графика – значения пирометра, по оси ординат – значения температур продукта в колбе.

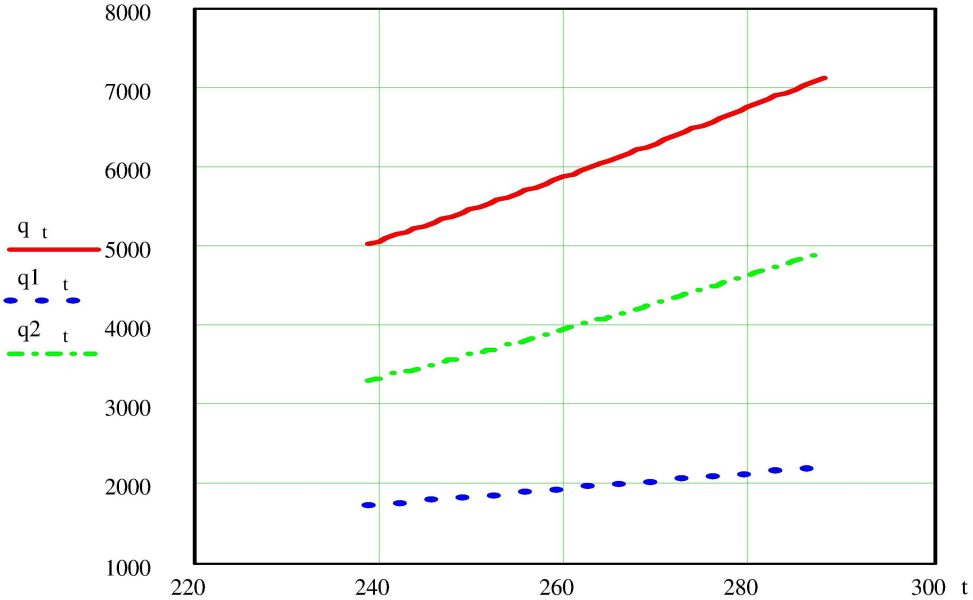

Рисунок 9 – Зависимость теплового потока q_t, проходящего через стенку колбы в контрольной точке по температурным показаниям пирометра (красная линия) и его составляющих:
$q1_t$ – конвективная (точечная синяя линия) и $q2_t$ – радиантная (зеленая пунктирная линия)

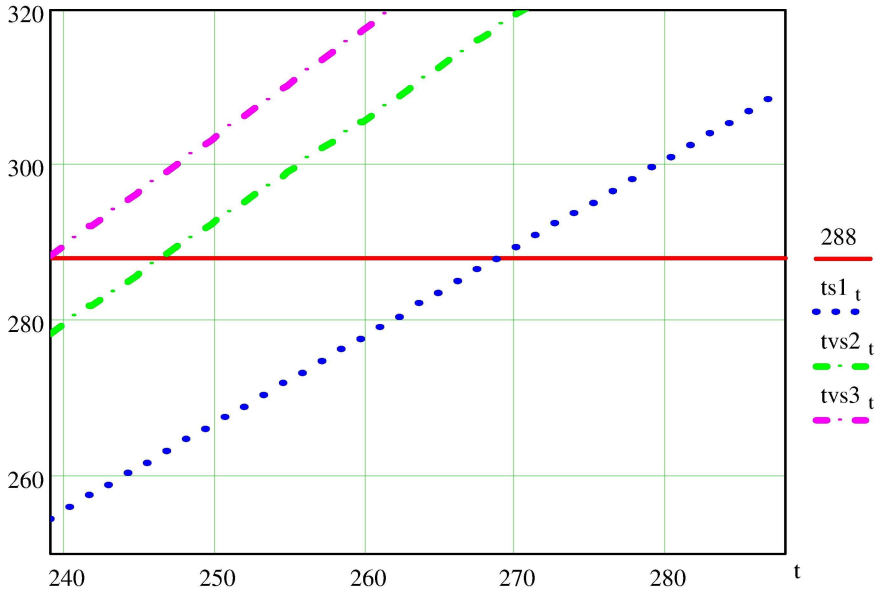

Рисунок 10 – Зависимости вероятных температур нефтяных фракций от показаний пирометра в контрольных точках колбы

Прямые отображают зависимости этих температур в соответствующих контрольных точках (*S*1, *S*2 и *S*3). Из графика видно, что пунктирные прямые пересекают красную контрольную линию, соответствующую температуре паров в колбе (288 ºС) в точках по оси абсцисс, близких к своим экспериментальным значениям.

Заключение

Так как полученные расчетные значения температур соответствуют экспериментальным значениям температуры 288 ºС, то из результатов расчета можно судить о том, что данную математическую модель можно использовать для предсказания температур испытуемого нефтепродукта по значениям пирометра. Таким образом, согласно графика 10, по показаниям пирометра можно определить вероятную температуру паров в колбе (распределение температур). На основании данной методики можно скорректировать программу управления нагревом проб испытуемого вещества в автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов.

Литература:

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : Справочник / ред. В.М. Школьников. – М. : Техноинформ, 1999. – С. 13–94.
2. ASTM D86. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. – 1999. – 22 с.
3. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – 25 с.
4. Абаев Г.Н., Спиридонов А.В., Жаркова О.Н. и др. Компьютерный комплекс на основе моделирования фракционной разгонки нефтепродуктов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 1999. – № 4. – С. 16–18.
5. Автоматический экспресс-анализатор фракционного состава (микродистилляция) ISL PMD-110 ASTM D7345. Результаты коррелируют с ASTM D86, ГОСТ 2177 (метод А). – 15.03.2017. – URL : http://neolabllc.ru/catalog/frakcionnyy-sostav.html
6. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача : учеб. для вузов – М. : Энергоатомиздат, 1981. – 4-е изд. пер. и доп. – 416 с.
7. Справочник химика / под ред. Никольского Б.П. – М.; Л. : Химия – 1968. – Т. V. – 963 с.
8. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки : Справочник / Г.Г. Рабинович, П.М. Рябых, П.А. Хохряков и др.; под ред. Е.Н. Судакова. – М. : Химия, 1979. – 568 с.
9. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М. : Химия, 1979. – 361 с.
10. Мановян А.К., Хачатурова Д.А., Лозин В.В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. – М. : Химия, 1984. – 240 с.

References:

1. Fuels, lubricants, technical liquids. Range and application: Reference book / edition V.M. Shkolnikov. – M. : Tekhnoinform, 1999. – P. 13–94.
2. ASTM D86. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. – 1999. – 22 p.
3. GOST 2177-99. Oil products. Methods of definition of fractional structure. – 25 p.
4. Abayev G.N., Spiridonov A.V., Zharkova O.N., etc. A computer complex on the basis of modeling of a fractional dispersal of oil products // Chemical and oil and gas mechanical engineering. – 1999. – No. 4. – P. 16–18.

5. Automatic express analyzer of fractional structure (microdistillation) of ISL PMD-110 ASTM D7345. Results correlate with ASTM D86, GOST 2177 (method A). – 15.03.2017. – URL : http://neolabllc.ru/catalog/frakcionnyy-sostav.html
6. Isachenko V.P., Osipov V.A., Sukomel A.S. Warmly transfer : studies for higher education institutions. – M. : Energoatomizdat, 1981. – 4 prod. the lane and additional – 416 p.
7. The reference book of the chemist / under the editorship of Nikolsky B.P. – M.; L. : Chemistry – 1968. – T. V. – 963 p.
8. Calculations of the main processes and devices of oil processing: Reference books / G.G. Rabinovich, P.M. Ryabykh, P.A. Hokhryakov, etc.; under the editorship of E.N. Sudakov. – M. : Chemistry, 1979. – 568 p.
9. Alexandrov I.A. Distillation and rectification in oil processing. – M. : Chemistry, 1979. – 361 p.
10. Manovyan A.K., Khachaturova D.A., Lozin V.V. Laboratory distillation and rectification of oil mixtures. – M. : Chemistry, 1984. – 240 p.