

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ ПО КОМПЛЕКСНОМУ ПАРАМЕТРУ

Бондаренко С.Г., к.т.н., доцент,

Степанов Н.Б., с.н.с.,

Василькевич А.И., к.х.н., доцент

Национальный технический университет Украины «КПИ»

Розроблена методика експрес-аналізу для визначення якості нафтопродуктів. Отримані залежності для оцінки якості нафтопродуктів.

Ключові слова: експрес-аналіз якості нафтопродуктів, комплексний параметр, математичний опис, коефіцієнт кореляції.

Постановка проблеми. Жизненный цикл любого нефтепродукта завершается в точках розничной реализации. И даже если нет сомнений в том, что продукт был произведен на самом современном нефтеперерабатывающем заводе и соответствует ДСТУ, не всегда продукция такого же качества доходит до конечного потребителя. Подтвержденное качество в точках розничной торговли – сегодня задача №1 не только для любой нефтяной компании, работающей на рынке нефтепродуктов, но и для компаний, занимающихся реализацией топлив. В Украине кроме шести крупных НПЗ существует масса мини-заводов, которые выпускают продукцию значительно худшего качества, нежели это предусмотрено общенациональными стандартами. Такое топливо реализуется в сетях недобросовестных участников рынка под марками продукции крупных НПЗ, с использованием паспортов качества и сертификатов соответствия последних. Кроме того, согласно научным исследованиям, автомобильный транспорт является одним из основных факторов ухудшения экологической обстановки в крупных городах. Концентрация токсичных веществ в атмосфере напрямую зависит и от качества топлива, на котором работает автотранспорт. Объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от автотранспорта в крупных городах достигает более 50%. В целях охраны окружающей среды необходимо осуществлять контроль качества моторного топлива.

Анализ последних исследований и публикаций. Требования, предъявляемые к автомобильным бензинам, основного продукта нефтеперерабатывающих заводов, достаточно полно сформулированы в работе [1].

Это четыре основных группы требований: требования связанные с работой двигателя, тре-

The method of express-analysis for determination of the petroleum products quality is developed in the article. The correlation between the measurable physical parameter and the quality of the products has been obtained.

Key words: express-analysis of the petroleum products quality, a comprehensive parameter, mathematical description, the correlation coefficient.

бования эксплуатации, требования, обусловленные необходимостью и возможностью массового производства и экологические требования.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками бензинов являются их испаряемость, которая характеризуется фракционным составом и давлением насыщенных паров, а также детонационная стойкость, выражаемая октановым числом. Исходя из экологических требований, необходимо контролировать содержание в бензинах непредельных и ароматических углеводородов, антидетонаторов, сернистых соединений.

Современные автомобильные бензины, как правило, представляют собой смеси компонентов, получаемых в различных технологических процессах. В бензинах, в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения, может содержаться более 200 индивидуальных углеводородов различного строения [1], содержание которых, а также их взаимодействие между собой и определяет свойства бензина.

Оценка качества компонентов и товарных бензинов при их получении на нефтеперерабатывающих заводах осуществляется стандартными лабораторными методами по показателям физико-химических свойств, нормируемых соответствующими документами (ГОСТ, ТУ, условиями контрактов).

Особое значение при приготовлении качественных бензинов имеет знание показателей качества характеризующих эксплуатационные свойства товарных бензинов: октановые числа (ОЧ) по моторному и исследовательскому методам, плотность, фракционный состав, содержание свинца или кислородосодержащих, содержание ароматических соединений и т.п.

Использование стандартных лабораторных методов, применяемых в нефтепереработке [2, 3], позволяет получить результирующее значение ОЧ не ранее чем через 1 – 2 часа. В реальных условиях работы заводских лабораторий, как правило, это время составляет 2 – 3 часа.

Наряду со стандартными методами определения октановых чисел в настоящее время получают широкое распространение экспресс-методы, основанные на применении различных методов анализа и существенно сокращающие время его проведения. В том числе метод спектрального анализа в инфракрасной области, определения октановых чисел автомобильных бензинов по их диэлектрической проницаемости, коэффициенту преломления и другие.

Цель работы. Таким образом, весьма актуальна разработка новых упрощенных методик оперативного определения качественных показателей нефтепродуктов, позволяющих за малый промежуток времени получать необходимую информацию.

Такие методики не претендуют на замену стандартных и на высокую точность. Но в тоже время они позволяют осуществить оперативный контроль качества за сравнительно небольшое время и при минимальных затратах на исследование.

Результаты исследований. В настоящее время существует множество физико-химических показателей нефтепродуктов, по которым судят о пригодности к применению их по тому или иному назначению. К таким показателям относятся традиционные, наиболее часто используемые: плотность, вязкость, коэффициент преломления, температура вспышки, фракционный состав и другие. Данные показатели характеризуют отдельные физические или химические свойства нефтепродуктов, но не несут в себе более обобщенной информации о химической природе вещества, о преобладании тех или иных соединений.

Групповой и структурно-групповой состав смесей углеводородов, соотношение количества углерода к водороду являются наиболее информативными показателями, но метод их определения достаточно трудоемок и не позволяет оперативно получать информацию о составе сложных смесей углеводородов, что крайне необходимо в реальных условиях производства и реализации нефтепродуктов. Существуют корреляционные зависимости между теплофизическими показателями углеводородных смесей (теплота образования, энтропия, теплота испарения, теплоемкость и др.) и их структурно-групповым составом. Теплофизические константы смесей углеводородов зависят от соответствующих

свойств входящих компонентов и тесно увязаны с плотностью, молекулярной массой, среднемолекулярной температурой кипения, соотношением количества отдельных классов углеводородов в сложной смеси. Влияние химического состава на физические и тепловые свойства нефтепродуктов учитывается величиной характеризующего фактора, а так же теплоемкостью [4]. Известно, что средняя весовая теплоемкость возрастает в ряду: ароматические углеводороды – нафтеновые – парафиновые. Наибольшие значения относятся к углеводородам парафинового ряда, наименьшие – у ароматических. Теплоемкость углеводородов падает по мере обеднения молекулы водородом. В зависимости от природы нефтепродуктов наибольшее различие в теплоемкостях может достигать до 30 %.

Рассмотрим процесс нагрева (охлаждения) пробы жидкого углеводородного сырья, помещенного в ячейку шарообразной формы радиуса r_0 , в среде с постоянной температурой. Коэффициент теплопроводности α на поверхности ячейки постоянен. В начальный момент времени при $\tau = 0$ все точки шара радиусом r_0 имеют одинаковую температуру t_0 . Рассмотрим распределение температуры внутри шара. Если обозначить избыточную температуру для любой точки шара $V = t - t_{ж}$, то дифференциальное уравнение теплопроводности шара в сферических координатах будет иметь вид:

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{dV}{dr}$$

Граничные условия:

– на поверхности шара при $r = r_0$

$$\frac{dV}{dr} = -\frac{\alpha}{\lambda} V;$$

– в центре шара при $r = 0$

$$\frac{dV}{dr} = 0.$$

Начальные условия: при $\tau = 0$ $V_0 = t_0 - t_{ж}$ для $0 \leq r \leq r_0$, где α , λ – коэффициенты теплопроводности и теплопроводности соответственно. С учетом допущений, приведенных в работе [4] температурное поле шара описывается следующим выражением:

$$\theta = \frac{2 \cdot (\sin m - m \cdot \cos m)}{m - \sin m \cdot \cos m} \cdot \frac{\sin(m \cdot R)}{m \cdot R} \cdot \exp(-m^2 \cdot F_0),$$

$$tg(m) = -m / B_i^{-1},$$

где $\theta = V/V_0$;

$R = r/r_0$;

F_0 – критерий Фурье;

m – корень характеристического уравнения.

В общем виде выражение для температурного поля может быть записано:

для центра шара – $\theta_{R=0}=F_1(Bi, F_0)$ и для поверхности шара – $\theta_{R=1}=F_2(Bi, F_0)$, где Bi – критерий Био. Анализ выражения для расчета θ показывает, что температурное поле представляет собой набор экспонент. Причем, для каждого Bi существует единственная экспоненциальная зависимость безразмерной температуры θ от безразмерного времени. Поскольку $Bi=\alpha \cdot R/\lambda$, а $F_0=\alpha \cdot \tau/R_2$, где R – безразмерный радиус ячейки с пробой сырья; τ – текущее время; α, λ – теплофизические свойства сырья, то динамика процесса нагрева (охлаждения) пробы сырья зависит, при прочих равных условиях (постоянные условия теплообмена, одинаковый размер ячейки), от теплофизических свойств исследуемой жидкости: коэффициентов тепло- и теплопроводности.

В свою очередь, для коэффициента теплопроводности жидкостей можно записать:

$$\lambda = \frac{A \cdot c_p \cdot \rho^{4/3}}{M^{1/3}},$$

где c_p – теплоемкость;

ρ – плотность;

M – молекулярная масса;

$A \cdot c_p = \text{const}$.

При подстановке этого выражения в формулу для расчета α получим

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho} = A^3 \sqrt{\frac{\rho}{M}}.$$

Таким образом, динамика процесса нагрева (охлаждения) пробы сырья в среде с постоянной температурой является сложной функцией плотности, молекулярной массы и теплоемкости углеводов.

Из выражения для расчета θ , видно, что при определенном значении критерия Bi динамика процесса описывается экспонентой, обобщенной характеристикой которой является постоянная времени T . В связи с этим можно записать

$$T = f(\rho, M, c_p).$$

Таким образом, если экспериментальным путем идентифицировать структуру и параметры оператора f , то в дальнейшем можно достаточно оперативно, замерив одним из известных способов время T , косвенно оценить качество сырья.

В результате предварительной экспериментальной и аналитической работы была выведена математическая зависимость, на основе которой разработана методика экспресс-анализа для определения комплексного теплофизического параметра T .

Данный параметр коррелирует с соотношением количества углерода к водороду (C/H) в усредненной углеводородной молекуле, а также и с рядом других физико-химических параметров и показателей нефтепродуктов.

Сущность метода оценки состава нефтепродуктов заключается в измерении параметра, характеризующего динамические (инерционные) свойства углеводородной жидкости при скачкообразном изменении внешнего теплового воздействия. Для пробы нефтепродукта объемом V_{np} с теплоемкостью C_p , плотностью ρ и температурой t_c , нагреваемой внешней средой с температурой t_o объемом значительно большим, чем объем пробы, до контрольной температуры t_{ck} справедливо уравнение теплового баланса:

$$C_{cp} \cdot (V_{np} \cdot \rho) \cdot \frac{dt_c}{d\tau} = \alpha \cdot A(t_o - t_c),$$

где C_{cp} – средняя весовая теплоемкость;

α – коэффициент теплоотдачи от внешнего теплоносителя к нефтепродукту;

A – поверхность теплообмена;

$dt_c/d\tau$ – скорость изменения температуры пробы нефтепродукта.

Приведенное уравнение динамики является аperiodическим звеном первого порядка и может быть представлено в виде:

$$T \frac{dt_c}{d\tau} + t_c = K t_o,$$

где $T = C_{cp} \cdot (V_{np} \cdot \rho) / (\alpha \cdot A)$ – постоянная времени пробы нефтепродукта;

$K = 1/(\alpha \cdot A)$ – коэффициент передачи по каналу “температура внешней среды – температура нефтепродукта”. Изменение температуры пробы нефтепродукта во времени будет описываться экспонентой вида:

$$t_c = K \cdot \left(1 - e^{-\tau/T}\right).$$

Таким образом, определив постоянную времени T , можно судить о величине комплексного параметра – $(C_{cp} \rho V_{np})$, который, в свою очередь, коррелирует с показателями качества нефтепродуктов.

Для определения постоянной времени T проб нефтепродуктов различного состава разработана методика, суть которой состояла в исследовании поведения объекта (пробы нефтепродукта постоянной массы $m = \rho \cdot V_{np}$) во времени при скачкообразном изменении теплового воздействия. С использованием данной методики были проведены экспериментальные исследования по определению корреляционной зависимости постоянной времени T с параметрами, характеризующими показатели качества выбранных реальных нефтепродуктов.

Проба сырья с постоянной массой (33 г) помещалась в рабочую ячейку, выполненную в форме шара, и размещалась в стабилизирующем термостате для установления статического теплового режима. Затем наносили скачкообразное тепловое возмущение, перемещая ячейку в ра-

бочий термостат. Температуру в робочем термостате вибирали такою, при якій агрегатні та фазові превращення аналізованого продукту не відбувались. В момент поміщення яєчки в робочий термостат автоматично починався відлік часу, який закінчувався при досягненні аналізованого продуктом раніше розрахованої контрольної температури $t_{\text{ск}}$.

При проведенні експериментальних досліджень були використані термостатуючі пристрої типу І ТЖ-0-03, ігольчаста хромель-алюмелева термопара в якості датчика температури в робочій яєчці, вимірник ОВЕН 2ТМ0 в якості вторинного пристрою. Стабілізуючий термостат підтримував температуру $+25^{\circ}\text{C}$, а робочий $+41^{\circ}\text{C}$.

Паралельно за стандартними методиками визначалися ті ж показники якості вибраних нафтопродуктів.

В таблиці 1 наведені усереднені результати досліджень по визначенню комплексного параметра T , корелюючого з співвідношенням кількості вуглецю до водороду в індивідуальних углеводородах та їх сумішах.

Таблиця 1

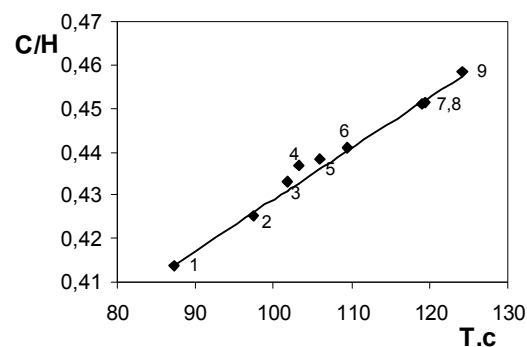
Насичені углеводороди та їх суміші

Назва углеводорода	Точка на графіку	Час, с	С/Н
Пентан	1	87.2	0.4137
Гексан	2	97.35	0.4252
Гептан	3	101.7	0.4331
Октан	6	109.45	0.4411
Декан	8	119.4	0.4511
Додекан	9	124.15	0.4583
Додекан 50% + гексан 50%	5	105.95	0.4385
Додекан 35% + гексан 65%	4	103.3	0.4367
Додекан 65% + гексан 35%	7	119.05	0.4511

На рис. 1 показані результати експериментальних досліджень по визначенню кореляційної залежності між параметром T та співвідношенням С/Н (в діапазоні $\text{C/N} = 0,42\text{--}0,46$) для насичених углеводородів та їх сумішей (точки на графіку), а також отримана лінія регресії ($\text{C/N} = 0,311 + 0,00118 \cdot T$).

Розраховане значення виборочного коефіцієнта кореляції r_b склало 0,99, що характеризує достатньо тісну зв'язь між досліджуваними параметрами.

Для сумішей ароматических та предельних углеводородів (в діапазоні $\text{C/N} = 0,45\text{--}0,99$) значення виборочного коефіцієнта кореляції r_b склало 0,96, а лінія регресії описувалась рівнянням $\text{C/N} = 4,126 - 0,0375 \cdot T$.

Рис. 1. Залежність С/Н від параметра T

Аналогічним чином, за результатами експериментів в діапазоні октанових чисел від 80 до 95 отримана залежність виду:

$\text{OC} = 496,145 - 4,678 \cdot T$. Розраховане значення виборочного коефіцієнта кореляції r_b склало 0,97, що свідчить про достатню тісну зв'язь між досліджуваними параметрами, а саме, октановим числом бензину та постійною часу T , по якій можна судити про величину комплексного параметра T ($\text{C}_{\text{сп}} \cdot \rho \cdot V_{\text{пр}}$), який, в свою чергу, корелює з показниками якості нафтопродуктів.

Висновки. Таким чином, апробація методик на реальних нафтопродуктах показала достатню високу однозначність зв'язі комплексного параметра T з показниками якості. Це дає можливість її успішного використання при експрес-аналізі якості нафтопродуктів. Простота апаратного оформлення методу дослідження, мала трудомісткість та тривалість аналізу (порядка 2–3 хвилин) відкриває широкі перспективи її використання на виробництві, а також при реалізації нафтопродуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гурев А.А., Азев В.С. Автомобільні бензини. Свойства та застосування. – М.: Нефть та газ, 1996. – 444 с.
2. ГОСТ 8226–82 "Топливо моторне. Дослідницький метод визначення октанового числа".
3. ГОСТ 511–86 "Топливо моторне. Моторний метод визначення октанового числа".
4. Хімія нафти / Під ред. З.И. Сюняєва. – Л.: Хімія, 1984. – 360 с.

Бондаренко С.Г., к.т.н., доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Степанов М.Б., с.н.с., завідувач лабораторії ОКБ "Штурм" Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Василькевич О.І., к.х.н., доцент кафедри органічної хімії та технології органічних речовин Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».