Методы анализа

УДК 665.753:620.168

А. В. Спиридонов, Г. Н. Абаев, О. Н. Жаркова, Т. В. Шипило

ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ ИТК

по данным фракционной разгонки с учетом динамических погрешностей системы измерения температуры

Метод определения фракционного состава нефтей и нефтепродуктов по истинной температуре кипения — ИТК (ГОСТ 11011—88), отличающийся большой информативностью, к сожалению, трудоемок и поэтому реже используется в промышленной практике, чем менее информативная фракционная разгонка нефтепродуктов (ФРН) по ГОСТ 2177—82.

Полоцком государственном универсистете разработан компьютерный комплекс для прогнозирования качества светлых нефтепродуктов на основе моделирования их фракционной разгонки [1]. Этот комплекс включает экспрессанализатор и персональный компьютер. Полный цикл его работы занимает менее 10 мин. За это время может быть проведен экспресс-анализ фракционного состава светлого нефтепродукта и на основе полученных данных рассчитаны его некоторые физико-химические характеристики, в том числе ИТК. Выпуск подобного комплекса организован на заводе «Измеритель» (г.Новополоцк, Республика Беларусь).

Среди различных методов расчета ИТК по данным ФРН наиболее точен метод Эдмистера [2—4]. Однако он, как и большая часть других методов, является графическим, т.е. неудобным для расчета на ЭВМ, что затрудняет его использование в условиях современных производств. Этот метод может быть использован и для мациинных расчетов, но при условии описания кривых ФРН и ИТК уравнениями.

В трудах БашНИИ НП [5] представлены формулы для пересчета данных ФРН в ИТК для светлых нефтепродуктов. Однако, как отмечалось в работах [6—11], данные ФРН могут быть несколько искажены инерционностью термометров, что может повлиять на точность вычислений. В работе [12] приведена методика учета динамических погрешностей системы измерения температуры и на ее основе разработан метод взаимного пересчета кривых ФРН для паровой и жидкой фаз. Как отмечено в этой работе, при измерении температуры малоинерционной термопарой в кипяшей жидкости инерционность несущественно влияет на точность измерения.

Для разработки методики построения кривых ИТК по кривым ФРН проведен графический анализ их взаимного расположения. На рис. 1 представлены кривые ФРН и ИТК для реактив-

ного ТС-1 и дизельного топлив, построенные по замерам температур в паровой и жидкой (на дне куба-испарителя) фазах. Как видно, температуры конца кипения по ФРН для жидкой фазы и ИТК близки, т.е. состав «последней капли» по ИТК приблизительно

соответствует составу «последней капли» по ФРН для жидкой фазы.

В данной работе построение кривой ИТК основано на представлениях о математической модели ФРН [4— 11], которая имеет вид

$$\mathbf{v} = a \tau^{\mathbf{k}} / (1 + a \tau^{*})$$

где v — объемная доля отгона; *а* — показатель симметричности кривой ФРН; $\tau = (t - t_{n,x}) / (t_{x,x} - t)$ — безразмерный температурный параметр; *t* — текущая температура выкипания нефтепродукта; $t_{H,K}$, $t_{K,K}$ — температура соответственно начала и конца кипения





Методы анализа

нефтепродукта; *k* — показатель интенсивности ФРН.

Рассмотрим характер отклонения Δt кривых ИТК от конечной точки кипения при любой доле отгона. Во всех случаях в начале кипения (при v = 0) Δt имеет максимальное значение, а в конце кипения $\Delta t \rightarrow 0$ (при v \rightarrow 1). Естественно, что Δt при любом значении v является функцией площади $F_{\Phi PH}$ под кривой ФРН. Рассмотрим эту зависимость при v = 0:

гле

$$F_{\Phi \mathsf{PH}} = \int_{\tau_{\mathsf{H},\mathsf{K}}}^{\Phi_{\mathsf{PH}}} \frac{a\tau^{\mathsf{k}}}{1+a\tau^{\mathsf{k}}} dt \qquad (1)$$

 $\Delta t_{\mu\nu}^{\rm MTK} = f(F_{\rm OPH})$

$$t = \frac{t_{\text{H}\text{K}}^{\text{OPH}} + \tau t_{\text{K}\text{K}}^{\text{OPH}}}{1 + \tau}$$
(2)

 $dt = \frac{t \frac{\Phi PH}{\kappa \kappa} - t \frac{\Phi PH}{H \kappa}}{(1 + \tau)^2} d\tau$ (3)

После преобразований уравнения (1) с учетом выражений (2) и (3) получим:

$$F_{\text{OPH}} = \left(t_{\kappa,\kappa}^{\text{OPH}} - t_{\kappa,\kappa}^{\text{OPH}}\right) \int_{\substack{t_{\kappa,\kappa} \\ t_{\kappa,\kappa}}}^{t_{\kappa,\kappa}} \frac{a\tau^{\kappa}}{(1+a\tau^{\kappa})(1+\tau)^{2}} d\tau$$

На рис. 2 представлена зависимость $\Delta t_{nx}^{\mu TK} = t_{nx}^{\phi PH} - t_{nx}^{\mu TK}$ от $F_{\phi PH}$. Представим ее в виде экспоненциальной функции

$$\Delta t_{H,K}^{\mu TK} = A(1 - e^{\beta F_{\Phi PH}}) \qquad (4)$$

где *А* и *В* — коэффициенты, равные соответственно 190 и -0,012.

При любой доле отгона v существует зависимость

$$\Delta t_{\nu}^{\text{MTK}} / \Delta t_{\text{HK}}^{\text{MTK}} = f \nu / (1 - \nu)$$

Данная зависимость в логарифмических координатах (рис. 3) имеет вид прямой линии, описываемой уравнением

$$\ln\left[-\ln\left(\frac{\Delta t_{v}^{\text{MTK}}}{\Delta t_{ux}^{\text{MTK}}}\right)\right] = \ln k_{1} + n_{1}\ln\left(\frac{v}{1-v}\right)$$

Следовательно,

$$\Delta t_{v}^{\text{MTK}} = \Delta t_{\text{HK}}^{\text{MTK}} \mathbf{e}^{-k_{1}} \left(\frac{v}{1-v}\right)^{n_{1}}$$
(5)

где $\Delta t_v^{\text{итк}} = t_v^{\text{ФРН}} - t_v^{\text{итк}}$; $K_1 \text{ и } n_1 - \kappa_0$ миненты. Параметр n_1 зависит от $ak/\Delta t_{\text{ФРH}}$ (где $\Delta t_{\text{ФРH}} = t_{x,x}^{\text{ФРH}} - t_{x,x}^{\text{ФРH}}$), а $K_1 - \text{от } n_1$:



$$n_{1} = A_{0n} + A_{1n} \frac{ak}{\Delta I_{\text{OPH}}} + A_{2n} \left(\frac{ak}{\Delta I_{\text{OPH}}}\right)^{2} + A_{3n} \left(\frac{ak}{\Delta I_{\text{OPH}}}\right)^{3}$$
(6)

 $K_{1} = A_{0k} + A_{1k}n_{1} + A_{2k}n_{1}^{2} + A_{3k}n_{1}^{3}$ (7)

Значения коэффициентов уравнений (6) и (7) приведены в табл. 1.

Таким образом, разработанный нами метод (\mathbb{N} 1) построения ИТК по данным ФРН состоит в следующем: * находят $\Delta t_{\mu\kappa}^{\rm ИТК}$ по уравнению (4); * коэффициенты n_1 и K_1 определяют из уравнений (6) и (7) на основе данных ФРН для жидкой фазы (в отсутствие таких данных необходимо данные для паровой фазы пересчитать в жидкую по методике [12]);

* по n_1 и K_1 для любой доли v оттона, зная *t*, находят с помощью уравнения (5) Δt_v , т.е. строят кривую ИТК.

Кроме того, нами предложен метод (**№** 2) построения кривой ИТК по данным ФРН, аналогичный методу Эдмистера и основанный на представлении нефтепродукта как смеси непрерывного состава, разбитого по интервалам выкипания t_{10} , t_{50} и t_{90} . Для определения $t_{10}^{\text{итк}}$, $t_{50}^{\text{итк}}$ и $t_{90}^{\text{ирк}}$ по экспериментальным данным были построены графики их зависимостей от $t_{10}^{\text{ФРН}}$, $t_{50}^{\text{ФРН}}$ и $t_{50}^{\text{ФРН}}$ (**рис. 4** и 5).

В результате обработки этих зависимостей по методу наименьших квадратов получены следующие выражения:

$$t_{50}^{\text{MTK}} = 4,298 + 0,924t_{50}^{\text{\Phi PH}}$$

$$t_{50}^{\text{MTK}} - t_{10}^{\text{MTK}} = 3,261(t_{50}^{\text{\Phi PH}} - t_{10}^{\text{\Phi PH}})^{0.792}$$

$$t_{90}^{\text{MTK}} - t_{50}^{\text{MTK}} = 2,746(t_{90}^{\text{\Phi PH}} - t_{50}^{\text{\Phi PH}})^{0.815}$$



Методы анализа

Таблица 1

Коэффициенты						
A ₀	A	A2	A ,			
В уравнении (б)						
0,494	-7,8166	-176,85	-838,58			
В уравнении (7)						
1,4638	-10,016	46,537	-41,788			

Для построения кривой ИТК, так же как по методу № 1, представим выражение (5) в виде

$$\Delta t_{v}^{\text{MTK}} = \Delta t_{v}^{\text{MTK}} e^{-k_2 (v/(1-v))^{n_2}}$$
(8)

где $t_v^{\text{итк}} = \Delta t_{xx}^{\text{итк}} - \Delta t_v^{\text{итк}}$; k_2 и n_2 — коэффициенты.

Для расчета $\Delta t_{\rm HK}^{\rm MTK}$, k_2 и n_2 разобъем интервал выкипания на три участка со значениями доли отгона v = 0,1; 0,5 и 0,9. Для этих точек на основе уравнения (8) получим систему уравнений:





Таблица	2
---------	---

Нефтепродукт	Среднеквадратичное отклонение температуры выкипания при расчете ИТК по методу			
	БашНИИ НП	Nº 1	Nº 2	
Бензиновая фракция, °С				
140—180	14,49	9,234	12,97	
105—140	10,15	7,853	14,02	
Реактивное топливо ТС-1,				
образец				
1	17,11	9,153	9,557	
2	10,66	16,39	14,85	
3	12,93	11,82	10,32	
4	8,681	11,04	12,52	
5	4,752	13,31	10,01	
6	8,588	2,283	4,041	
Дизельное топливо, образец				
1	26 ,97	15,78	16,61	
2	19,94	18,66	10,09	
3	11,93	17,46	18,11	
4	20,09	11,72	3,913	
Фракция 220—280°С	28,33	24,42	18,54	

$$\int \Delta t_{10}^{\text{MTK}} = \Delta t_{\text{M,K}}^{\text{MTK}} e^{-k_2(t/9)r_2}$$

$$\Delta t_{50}^{\text{MTK}} = \Delta t_{\text{M,K}}^{\text{MTK}} e^{-k_2} \qquad (9)$$

$$\Delta t_{90}^{\text{MTK}} = \Delta t_{\text{M,K}}^{\text{MTK}} e^{-k_2 9^{n/2}}$$

$$\Delta t_{10}^{\text{MTK}} = t_{\text{KK}} - t_{10}^{\text{MTK}}; \Delta t_{50}^{\text{MTK}} = t_{\text{K,K}} - t_{50}^{\text{MTK}};$$

$$\Delta t_{90}^{\text{MTK}} = t_{\text{KK}} - t_{90}^{\text{MTK}}$$

После преобразований системы уравнений (9) получим выражения для вычисления параметров кривой ИТК:

$$\Delta t_{\rm H,K}^{\rm MTK} = \Delta t_{50}^{\rm MTK} / e^{-k_2}$$

где

1

$$k_{2} = -\ln \left(\Delta t_{10}^{\text{MTK}} / \Delta t_{50}^{\text{MTK}} \right) / \left[(1/9)^{n_{2}} - 1 \right]$$

$$u_2 = \frac{\ln \left[-\ln \left(\Delta t_{90} - \Delta t_{n,\kappa}\right)\right] - \ln \kappa_2}{\ln 9}$$

Параметры кривой ИТК $\Delta t_{**}^{\text{итк}}$, k_2 и *n*, определяют методом итераций.

Но основе этих исследований по приведенным выше методикам построены кривые ИТК и проведена их экспериментальная проверка. По результатам проверки определены среднеквадратичные отклонения температур выкипания нефтепродуктов (табл. 2). Как видно, благодаря учету динамических погрешностей измерения температуры среднеквадратичные отклонения несколько снизились. Такой результат можно признать вполне приемлемым, учитывая фактическую воспроизводимость выполнения кривых ФРН и ИТК согласно ГОСТу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ресурсосбережение, энергосбережение и компьютеризация в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности /Труды МНПК РЭК Нефтехим. Новополоцк, ПГУ, 1998. — 252 с.
- Александров И. А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М., Химия, 1981. — 361 с.
- Рабинович Г. Г., Рябых П. М., Хохряков П. А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник. М., Химия, 1979. — 568 с.
- Мановян А. К., Хачатурова Д. А., Лозин В. В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей М., Химия, 1984. — 240 с.
- 5. Илембитова Р. Н. и др. Труды БашНИИ НП, 1975, вып. 14, с. 122—123.
- Димуду И. А., Жаркова О. Н. Абаев Г. Н. и др. — Известия вузов. Химия и химическая технология, 1995, т. 38, № 1—2, с. 136.
- Абаев Г. Н., Жаркова О. Н., Димуду И. А. и др. — Химическая промышленность, 1995, № 1, с. 29.
- 8. Жаркова О. Н., Димуду И. А., Абаев Г. Н. и др.— XTTM, 1995, № 5, с. 38.
- 9. Димуду И. А., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др. — Вести ПГУ, 1995, т. 1, № 1, с. 82.
- Dimudu I. A., Jarkova O.N., Abaev G. N., Inzynieria Chemiczna i Procesowa, 1996, v. 17, N 4, p. 635.
- 11. Димуду И. А. Канд. Дис. Новополоцк, ПГУ, 1996.
- Спиридонов А. В., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др.— XTTM, 1998, № 4. с. 41—43.

Полоцкий государственный университет