УДК 665.753:620.168

А. В. Спиридонов, О. Н. Жаркова, Г. Н. Абаев, И. А. Димуду

Моделирование фракционной разгонки нефтепродуктов

с учетом погрешностей измерения температуры

Среди методов анализа состава и свойств нефтепродуктов особое место занимает фракционная разгонка по ГОСТ 2177—82 (международный аналог — ASTM D—86). Кривая разгонки представляет собой функцию распределения компонентов в интервале выкипания нефтепродукта [2] и, как показано в работах [2—7], адекватно описывается уравнением

$$v = \alpha\tau^k/(1 + \alpha\tau^k) \qquad (1)$$

где v — объемная доля отгона нефтепродукта; α — показатель симметричности кривой фракционной разгонки; $\tau = (t - t_{н.к})/(t_{к.к} - t)$ — безразмерный температурный параметр; t, $t_{н.к}$, $t_{к.к}$ — температура соответственно текущая, начала и конца кипения нефтепродукта; k — показатель интенсивности разгонки.

Важным преимуществом фракционной разгонки является аддитивность ее функций распределения [1—7]. По результатам разгонки можно рассчитать физико-химические характеристики нефтепродуктов [8]: давление насыщенных паров, температуру вспышки, удельную теплоемкость, теплоту испарения, теплоту сгорания, энтальпию, теплопроводность, октановое число бензинов, цетановое число дизельных топлив и др.

Однако запаздывание показаний стеклянного термометра, используемого при разгонке, приводит к искажению данных о температуре [7], а следовательно, к невозможности эффективного применения моделирования на основе результатов разгонки. На **рис. 1** представлено расположение кривых фракционной разгонки керосина, полученных с помощью двух термометров ТН-7 (ГОСТ 400—80): инерционного и менее инерционного. Как видно, некоторое различие в инерционности термометров привело к погрешности измерения температуры в 3—8 °.

Методика проведения фракционной разгонки строго регламентирована и не предусматривает применения для измерения температуры безынерционных датчиков. Однако для эффективного решения задач на основе результатов моделирования фракционной разгонки нужна кривая, не искаженная инерционностью термометра. Поэтому возникла необходимость в разработке методики, учитывающей искажающее влияние теплоприемника термометра при разгонке и позволяющей при соблюдении требований ГОСТа располагать данными об истинных значениях температуры.

Для решения этой задачи была проведена разгонка различных нефтепродуктов (от бензинов до дизельных топлив) и их смесей по ГОСТ 2177—82 с параллельными замерами температуры паров в горловине колбы и кипящей жидкости. Следует отметить, что существенных различий между показаниями стеклянного термометра ТН-7 и малоинерционной термопары при предварительном замере температуры кипящей жидкости и в процессе фракционной разгонки не наблюдалось.

На **рис. 2** представлены кривые фракционной разгонки керосина, полученные при замере температуры в разных местах колбы. Как видно, кривые для жидкой и паровой фаз отличаются друг от друга. Это различие в интервале выкипания не постоянно, а убывает от начала к концу кипения.

Рассмотрим закономерности различия показаний термометра в паровой и жидкой фазах при проведении фракционной разгонки.

Запаздывание $\Delta\Theta$ в системе измерения температуры определяется по формуле [9]:

$$\Delta\Theta = b\varepsilon$$

где b — интенсивность изменения температуры в объекте измерений; ε — по-

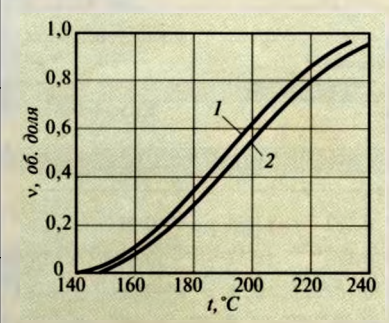

Рис. 1. Кривые фракционной разгонки топлива ТС при измерении температуры термометром:

1 — инерционным; *2* — менее инерционным.

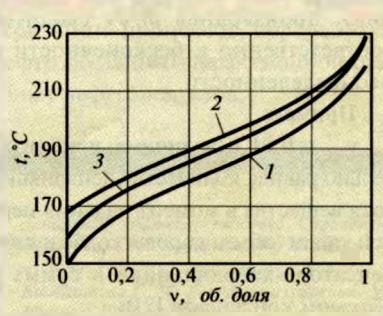

Рис. 2. Кривая фракционной разгонки топлива ТС при измерении температуры в различных местах колбы:

1 — около пароотводной трубки; *2* — в

стоянная времени, характеризующая инерционность теплоприемника термометра.

Согласно [10],

$$\varepsilon = \frac{cm}{KF} = \frac{\rho Vc}{KF}$$

где c — удельная теплоемкость; m — масса теплоприемника; K — коэффициент теплопередачи, зависящий от характеристик теплоприемника и окружающей его среды; F — поверхность теплопередачи; ρ, V — соответственно плотность материала и объем теплоприемника.

При проведении фракционной разгонки с постоянной скоростью можно принять

$$b = \frac{dt}{d\tau_\tau} = \frac{dt}{d\nu} = \frac{d\nu}{d\tau_\tau}$$

где τ_τ — время фракционной разгонки, с; $d\nu/d\tau_\tau$ — скорость разгонки.

Согласно ГОСТ 2177—82, скорость разгонки должна поддерживаться постоянной, поэтому и $\varepsilon = f(\nu)$ в течение разгонки для данного термометра должна быть приблизительно постоянной.

Из уравнения (1) после преобразования и дифференцирования определим

$$\frac{dt}{d\nu} = \frac{(t_{\text{к.к.}} - t_{\text{н.к.}})\left[\frac{\nu}{a(1-\nu)}\right]^{1/k}\left[\frac{1}{\nu(1-\nu)}\right]}{k\left\{1+\left[\frac{\nu}{a(1-\nu)}\right]^{1/k}\right\}^2} \qquad (2)$$

Согласно (2), при ν, равном 0 (начало кипения) и 1 (конец кипения), производная $dt/d\nu$ сводится соответственно к бесконечности и неопределенности.

Примем:

$\nu_{\text{н.к}} = 0{,}01$ — величина, приблизительно равная количеству испарившегося вещества в момент падения первой капли (объем паров в колбе и конденсаторе-холодильнике в сумме с объемом конденсата [2]);

$\nu_{\text{к.к}} = 0{,}99$ — величина, соответствующая выходу дистиллята (без потерь в окружающую среду) в сумме с конденсатом, оставшимся в конденсаторе-холодильнике.

Найдем

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{\Delta\nu}{\Delta\tau_\tau} = \frac{\Delta V_d/V_{\text{пр}}}{\Delta V_d/G_\nu} = \frac{G_\nu}{V_{\text{пр}}}$$

где ΔV_d — изменение объема дистиллята в процессе перегонки; $V_{\text{пр}}$ — объем исходной пробы; G_ν — скорость перегонки (по ГОСТ 2177—82 составляет 4—5 мл/мин).

Представим функциональную зависимость запаздывания в системе измерения температуры $\Delta\Theta$ от параметров кривой фракционной разгонки, среднеарифметической температуры выкипания и доли отгона:

$$\frac{\Delta\Theta}{dt/d\nu} = \varepsilon\frac{d\nu}{d\tau_\tau} = f_1\left(\frac{ak}{t_{\text{ср}}};\ \nu\right) \qquad (3)$$

По аналогии с функцией (3) запишем

$$\frac{\Delta\Theta_1}{dt/d\nu} = f_2\left(\frac{ak}{t_{\text{ср}}};\ \nu\right)$$

где $\Delta\Theta_1 = t_{\text{ж}} - t_{\text{п}}$; $t_{\text{ж}}$, $t_{\text{п}}$ — температура соответственно жидкой и паровой фаз; $t_{\text{ср}} = (t_{\text{н.к}} + t_{\text{к.к}})/2$.

Следовательно, величина $\Delta\Theta_1$ включает запаздывание $\Delta\Theta$, связанное с инерционностью термометра, а также разность температур, обусловленную изменением состава паров при движении от поверхности кипящей жидкости к пароотводной трубке.

На **рис. 3** приведена данная функция для реактивного ТС и дизельного топлив. Наиболее удобно ее представить в виде полинома:

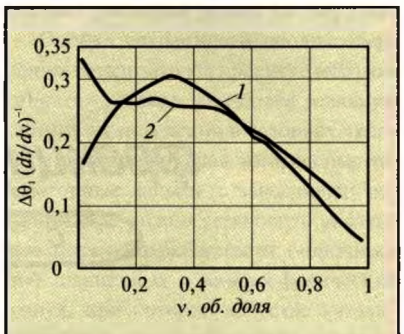

Рис. 3. Зависимость $\Delta\Theta_1(dt/d\nu)^{-1}$ от доли ν отгона:

1 — для топлива ТС; *2* — для дизельного топлива.

$$\frac{\Delta\Theta_1}{dt/d\nu} = A_0 + A_1\frac{ak}{t_{\text{ср}}} + A_2\nu + A_3\frac{ak}{t_{\text{ср}}}\nu + A_4\left(\frac{ak}{t_{\text{ср}}}\right)^2 + A_5\nu^2 + A_6\left(\frac{ak}{t_{\text{ср}}}\right)^2\nu^2 \qquad (4)$$

Коэффициенты A_0—A_6 полинома, рассчитанные методом наименьших квадратов с последующей оценкой среднеквадратичного отклонения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(t_i - t_i^P\right)^2}{n-1}}$$

приведены в **табл. 1**. Значение σ = =3,933 свидетельствует об адекватности полинома экспериментальным данным (имея в виду, что воспроизводимость фракционной разгонки по температуре составляет 3—4 °С).

Для уточнения математических зависимостей разности температур жидкой и паровой фаз (согласно ГОСТ 2177—82) от доли отгона дополни-

Таблица 1

Коэффициент полинома (4)							σ
A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	
0,182	17,64	−0,247	—	—	—	—	6,28
0,174	18,37	−0,422	16,65	—	—	—	6,28
0,102	17,51	−0,21	−3,52	735,2	—	—	6,28
0,098	13,15	0,219	9,8	309,1	−0,576	—	3,933
0,063	14,43	0,139	17,46	509,3	−0,371	−1852	3,933

тельно были проведены эксперименты с замером температуры паров над жидкостью (см. рис. 2). Зависимость разности температур между жидкой фазой и паром над жидкостью от доли отгона для различных топлив (реактивных и дизельных) представлены на **рис. 4**. Характер расположения кривых этой зависимости обусловлен составом фракций и инерционностью системы измерения температуры.

Очевидно, что

$$\Delta\Theta_1 = \Delta t_1 + \Delta t_2$$

где Δt_1 — разность температур между кипящей жидкостью и паром над этой жидкостью; Δt_2 — разность температур между паром над жидкостью и паром около пароотводной трубки (замер согласно ГОСТ 2177—82).

Для описания кривых, приведенных на рис. 4, предложено уравнение

$$\Delta t_1 = A_0\left(t_{90\%} - t_{10\%}\right)^{A_1}(1-\nu)^{A_2}\left(dt/d\nu\right)^{A_3}$$

В результате обработки экспериментальных данных определены его коэффициенты: $A_1 = 0{,}7$; $A_2 = 0{,}65$; $A_3 = 0{,}2$.

Для определения разности температур паровых фаз было проанализировано взаимное расположение этих кривых в интервале выкипания нефтепродуктов (**рис. 5**). Анализ показал, что разность температур во всем интервале выкипания принимает примерно постоянные значения (за исключением начальных и конечных участков интервала выкипания), присущие определенному нефтепродукту.

Данная разность увеличивается с повышением температуры кипения продукта и расширением интервала его выкипания. Это обусловлено составом фракций и разностью температур между кипящим в колбе продуктом и окружающей средой. В результате исследований получено (по аналогии с выражением для Δt_1) выражение для Δt_2:

$$\Delta t_2 = A_1\left(t_{50\%} - 20\right)^{1.1}\left(dt/d\nu\right)^{0.25}$$

В этом случае формула для расчета разности температур между паровой (замер по ГОСТ) и жидкой фазами примет вид:

$$\Delta\Theta_1 = A_0\left(t_{90\%} - t_{10\%}\right)^{0.7}(1-\nu)^{0.65}\left(dt/d\nu\right)^{0.2} + A_1\left(t_{50\%} - 20\right)^{1.1}\left(dt/d\nu\right)^{0.25} \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения (5), определенные в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в **табл. 2**. Как видно из табл. 1 и 2, более точный результат дает уравнение (5). Отклонение в 3 ° соответствует воспроизводимости температур при проведении фракционной разгонки.

Таблица 2

Коэффициент уравнения (5)	Паровая фаза (по ГОСТу)	Жидкая фаза
A_0	0,268	0,311
A_1	0,01	0,009
σ	**2,807**	**2,993**

Таким образом, по предложенной в данной статье методике можно выполнять:

- расчет температур жидкой фазы на основе данных разгонки для паровой фазы (по ГОСТу), что важно при решении различных технологических задач;
- восстановление фракционной разгонки (по ГОСТу) на основе данных безынерционного замера температуры в жидкой фазе, что важно для использования общепринятой методики оценки качества нефтепродуктов.

Выполнение этих операций необходимо для решения задач компьютеризации процессов переработки нефти по данным фракционной разгонки нефтепродуктов.

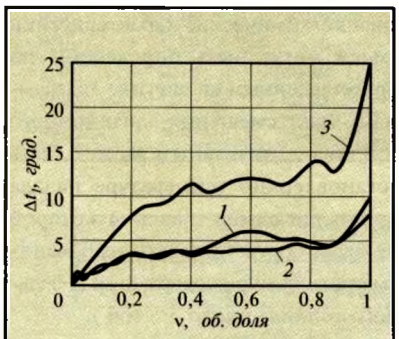

Рис. 4. Зависимость разности температур Δt_1 между жидкой и паровой (над жидкостью) фазами от доли ν отгона:

1, 2 — для топлива ТС; ***3*** — для дизельного топлива.

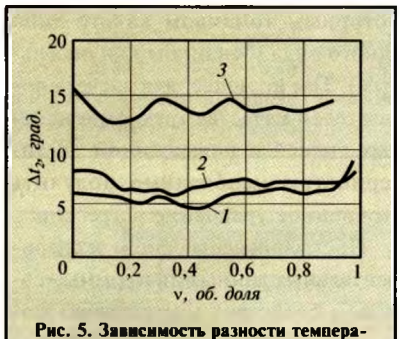

Рис. 5. Зависимость разности температур Δt_2 между паровыми фазами над жидкостью и около пароотводной трубки от доли отгона:

1, 2 — для топлива ТС; ***3*** — для дизельного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров И. А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М., Химия, 1981. — 361 с.*
2. *Димуду И. А., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др. Известия вузов. Сер. «Химия и химическая технология», 1995, т. 38, № 1—2, с. 136.*
3. *Абаев Г. Н., Жаркова О. Н., Димуду И. А. и др. — Химическая промышленность, 1995, № 1, с. 29.*
4. *Жаркова О. Н., Димуду И. А., Абаев Г. Н. и др. — ХТТМ, 1995, № 5, с. 38.*
5. *Димуду И. А., Жаркова О. Н., Абаев Г. Н. и др. — Вести Полоцкого государственного университета, 1995, т. 1, № 1, с. 82.*
6. *Dimudu I. A., Jarkova O. N., Abaev G. N. — Inzynieria Chemiczna: Procesowa, 1996, v. 17, № 4, p. 635.*
7. *Димуду И. А. Канд. дис. Новополоцк, Полоцкий государственный университет, 1996.*
8. *Рабинович Г. Г., Рябых П. М., Хохряков П. А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник / Под ред. Е. Н. Судакова. М., Химия, 1979. — 568 с.*
9. *Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М., Машгиз, 1957. — 244 с.*
10. *Дианов В. Г. Технологические измерения и контрольно-измерительные приборы химических производств. М., Химия, 1973. — 328 с.*

Полоцкий государственный университет (Беларусь)