

РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ПО ТЕМПЕРАТУРАМ КИПЕНИЯ И ПОКАЗАТЕЛЯМ
ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Южанина К.А.

Научные руководители: д.т.н., профессор С.А. Ахметов; к.т.н., доцент А.Р. Гайсина
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научно-исследовательские и проектные работы при создании новых промышленных химико-технологических процессов включает несколько стадий. Но при этом, расчет физико-химических свойств (ФХС) веществ является неотъемлемым первоначальным этапом любой разработки [1]. Поэтому следует серьезно относиться к подбору методики расчета характеристических констант индивидуальных углеводородов и нефтяных систем.

Предлагаемая нами методика исследования нефтяных систем состоит из двух частей: экспериментальной и расчетной.

Экспериментальный блок состоит из определения фракционного состава исследуемого образца путем разгонки при атмосферном давлении, с отбором каждой узкой 10%-ной по объему фракции. Но фракционный состав не дает информации о таких свойствах, как молярная масса, плотность, показатель преломления, а также о характере их распределения по узким температурным фракциям, хотя именно эти показатели необходимы для инженерных расчетов аппаратов процессов нефтегазопереработки.

Предлагается дополнить стандартное исследование нефтепродуктов определением относительной плотности (пикнометрическим способом) и показателя преломления каждой 10%-ной отгоняемой узкой фракции.

Таким образом, после проведения эксперимента мы имеем следующий набор данных: относительная плотность (ρ_4^{20}), показатель преломления (n_D^{20}) для исходного образца, а также температура кипения (t_{ki}), (ρ_{4i}^{20}), (n_{Di}^{20}) для каждой узкой 10%-ой фракции.

Полученные результаты позволят рассчитать такие характеристические константы нефтяных систем, как молярная масса, средняя температура кипения, элементный состав, вероятный углеводородный состав.

Целью работы является получение достоверного результата, который является итогом экспериментов (выполненных с высокой точностью) в совокупности с адекватными формулами.

Для обработки результатов анализа представляются стохастические модели, разработанные на основе данных пассивного эксперимента. Исходный массив состоит из значений ФХС более 700 индивидуальных углеводородов [3].

Разработку модели можно разделить на две стадии: первая – определение формы зависимости, вторая – расчет коэффициентов [2]. Расчет коэффициентов был проведен на основе метода наименьших квадратов в программе MS Office Excel. Суть метода заключается в минимизации квадрата разности значений табличной величины и расчетного значения моделируемой величины.

Главную сложность, при разработке математической модели для расчета ФХС, представляет определение уравнения регрессии. Для решения этой задачи с помощью программы MathCad была построена зависимость молярной массы от температуры кипения и показателя преломления в координатах (Z, Y, X).

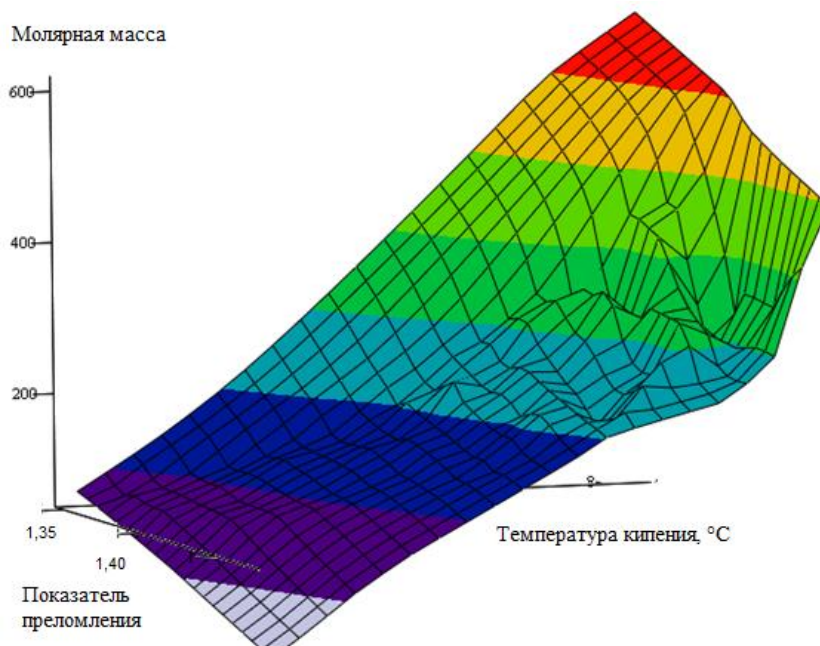


Рисунок 1 – Зависимость молярной массы от показателя преломления и температуры кипения

Но полученная зависимость оказалась сложной для математического описания и дальнейшее нахождение уравнения регрессии, наиболее точно описывающего зависимость, проводилось методом подбора.

Для расчета молярной массы узких 10%-ных фракций предлагается модель следующего вида:

$$M_i = 2,71 \cdot \tau_{k,i}^{\left(2,49 + \frac{3,82}{\tau_{k,i}}\right)} / (n_D^{20})^{(-3,66 + 0,57 \cdot n_D^{20})}, \quad (1)$$

где $\tau_k = \frac{T_k}{100}$.

Затем расчет среднеинтегрального значения молярной массы фракционируемого образца проводится исходя из правила аддитивности, по формуле:

$$\bar{M} = \frac{n_D^{20}}{(\sum_{i=1}^m \frac{n_D^{20}}{M_i})/m}, \quad (2)$$

где n_D^{20} – показатель преломления исследуемого образца;
 m – число отгоняемых узких дистиллятов ($m=10$).

Значение молярной массы дает возможность определить среднюю температуру кипения исследуемого образца:

$$\bar{T}_k = 0,27 \cdot M^{0,48} \cdot (n_D^{20})^{1,18}. \quad (3)$$

Далее предлагается рассмотреть элементный состав анализируемой фракции. Для этого определяется массовая доля углерода в исследуемом образце, по формуле:

$$m_C = 0,70 \cdot (n_D^{20})^{0,76} / \tau_k^{0,04}. \quad (4)$$

Адекватность разработанных моделей определяется на основе расчета таких показателей, как относительная погрешность (не превышает 5%), критерий Фишера и критерий Стьюдента, доказывающих адекватность модели в целом и значимость каждого ее коэффициента.

Результаты исследования компонентов товарного бензина (бензинов каталитического риформинга и сернокислотного алкилирования), проведенного по предлагаемой методике представлены в таблицах 1,2 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Фракционный состав и показатели преломления компонентов товарных бензинов

Свойство	Выкипание, % об.									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99
Бензин сернокислотного алкилирования										
$t_{\text{к}}^{\text{ФП}}, ^\circ\text{C}$	59	76,5	93	102	106	108,5	111,5	115	121	129,5
$n_{D_i}^{20}$	1,3845	1,3855	1,3910	1,3940	1,3970	1,3980	1,3990	1,4005	1,4030	1,4042
Бензин каталитического риформинга										
$t_{\text{к}}^{\text{ФП}}, ^\circ\text{C}$	52,5	67	84,5	101	113,5	122	129,5	137	146	156,5
$n_{D_i}^{20}$	1,3921	1,4109	1,4202	1,4331	1,4562	1,4571	1,4661	1,4752	1,4833	1,4912

Таблица 2 – Результаты расчета

Компонент	n_D^{20}	\bar{M}	$\bar{t}_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	m_c
Бензин сернокислотного алкилирования	1,3957	105,11	93,15	0,850
Бензин каталитического риформинга	1,4485	109,38	123,86	0,876

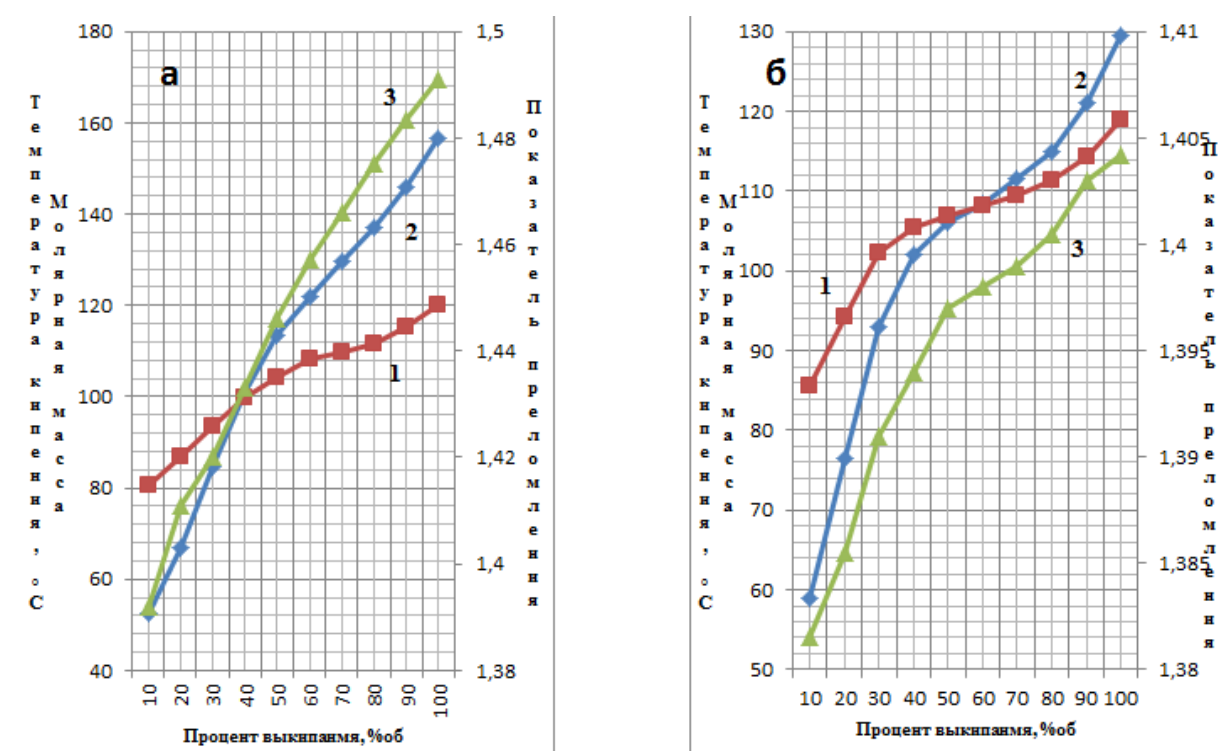


Рисунок 2 – Кривые распределения молярной массы (1), температуры кипения (2) и показателя преломления (3) бензинов: каталитического риформинга (а) и сернокислотного алкилирования (б)

Предлагаемая усовершенствованная методика основана на определении температур кипения и показателей преломления узких фракций нефтяных систем,

позволяет получить данные о их средней молярной массе, температуре кипения, а также дает информацию об элементной составе испытуемых нефтепродуктов.

Список используемой литературы:

- 1 Ахметов С.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем/ С.А. Ахметов, А.Р. Гайсина. – СПб.: Недра, 2010. – 128с.;
- 2 Самойлов Н.А. Моделирование в химической технологии и расчет реакторов. – Уфа: Монография, 2005. – 224с.;
- 3 Татаевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. – М.: Издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1960. – 414с.