

УДК 620

UDC 620

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

THE DEFINITION OF CRITICAL PARAMETERS OF OIL FRACTIONS

Харченко Павел Михайлович
к.т.н., доцент, доцент кафедры
1960324@mail.ru

Kharchenko Pavel Mikhailovich
Candidate of engineering science, associate professor
1960324@mail.ru

Тимофеев Виталий Павлович
студент
Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия

Timofeev Vitaliy Pavlovich
student
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

В статье производится определение критических параметров нефтяных фракций – температуры, давления и плотности. Производится сравнение экспериментальных результатов с расчётными, выбирается метод расчёта, наиболее близкий по результатам к экспериментальному. Приводятся основные результаты и выводы

In the article we have performed a definition of the critical parameters of petroleum fractions - temperature, pressure and density. We have also performed a comparison of the experimental results with the calculations to select the method of calculation, the most similar to the experimental results. We have shown the main results and conclusions

Ключевые слова: КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, НЕФТЯНЫЕ ФРАКЦИИ, ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ, ПЛОТНОСТЬ, ВЫВОДЫ, ФОРМУЛА НОКЭЯ

Keywords: CRITICAL PARAMETERS, PETROLEUM FRACTION, TEMPERATURE, PRESSURE, DENSITY, CONCLUSIONS, NOKEY FORMULA

Использование в методике расчёта плотности и ДНП теории термодинамического подобия, потребовало в первую очередь знание параметров состояния в критической точке. Точность расчёта критических параметров сказывается на достоверности получаемых результатов.

1. Температура

В настоящее время для расчёта критических температур нефтепродуктов используются следующие формулы:

1. Формула Филиппова [4]

$$T_{\text{КР}} = 0,494 \cdot \left(T_0 + \frac{\rho_0}{\gamma} \right), \quad (1)$$

где γ – значение температурной поправки плотности;

$T_0=293,15$ К – для нефтепродуктов с $t_3 < 20^\circ\text{C}$;

$T_0=343,15$ К – для нефтепродуктов с $t_3>20^\circ\text{C}$.

Значение γ определяется по формуле

$$\gamma = \frac{1}{1,706 - \frac{43,65'}{M \cdot R_E}} \quad (2)$$

где R_E – удельная рефракция по Эйкману, определяется по уравнению

$$R_E = \frac{(n_D^{t_0})^2 - 1}{n_D^{t_0} + 0,4} \cdot \frac{1}{\rho_4^{20}}, \quad (3)$$

где $n_D^{t_0}$ – показатель преломления;

ρ_4^{20} – относительная плотность;

2. Формула Нокэя [4]

$$\lg(1,8T_{\text{КР}}) = 1,28053 + 0,2985 \lg \rho_4^{20} + 0,62164 \lg(1,8T_{\text{КЦП}}), \quad (4)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность продукта при 20°C ;

$T_{\text{КЦП}}$ – СОТК.

3. Формула ГНИ [4]

$$1,2979(\rho_0 - \rho_1)T_{\text{КР}}^2 - 0,54957(\rho_0 T_1 - \rho_1 T_0)T_{\text{КР}} - 0,09247(\rho_0 T_1^2 - \rho_1 T_0^2) = 0, \quad (5)$$

где $T_1 - T_0 > 20$;

$\rho_1 - \rho_0$ – плотности при соответствующих температурах.

Кроме этого для расчёта критических температур используется номограммный метод американского нефтяного института API [4]. В

качестве исходных данных для номограммы используется плотность продукта при $t=20^{\circ}\text{C}$ и СОРК.

Нами были рассчитаны критические температуры исследованных продуктов по различным методикам, и выяснено, что наиболее точный расчёт даёт формула Нокэя. Для описания экспериментальных данных мы использовали формулу Нокэя [4], применяемую для расчёта критических температур чистых углеводородов в виде

$$\lg T_c = A + B \lg S \cdot v + C \lg T_b \quad (6)$$

В качестве величины $S \cdot v$ была использована относительная плотность продукта при 20°C и атмосферном давлении, в качестве T_b – среднеобъёмная температура кипения нефтепродукта (К) [6].

Коэффициенты А, В, С, полученные в ходе обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов имеют следующий вид: $A=1,1004405$; $B=0,2498864$; $C=0,652894$.

Полученные значения коэффициентов близки к коэффициентам, используемым в уравнении Нокэя для расчёта критических температур олефиновых углеводородов.

Таблица 1.

Критические температуры нефтяных фракций

Температура отбора, $^{\circ}\text{C}$	Критическая температура, К				
	экспер.	API	Филлипов	Нокэй по (2)	Нокэй по (5)
110-120 ман.н.	578,24	570,15	566,05	570,65	576,05
105-140 ман.н.	584,99	575,15	592,35	578,75	584,05
НК-180 ман.н.	587,92	581,15	589,65	583,35	588,95
НК-180 т-а.н.	583,86	575,15	599,17	577,40	582,25
НК-180 з-с.н.	575,38	570,15	572,95	572,20	577,45
δ , %	–	1,3	1,64	0,93	0,13

Из таблицы видно, что наиболее близкими к экспериментальным являются значения критических температур, рассчитанные по формуле (6). Среднеквадратическая ошибка расчёта по формуле (1) и номограммному методу на порядок выше, чем по формуле (6).

2. Давление

Для расчёта критических давлений исследованных нефтяных фракций нами были использованы:

Формула для расчёта критических давлений продуктов крекинга [4]:

$$P_{\text{кр}} = 0,9414 \cdot 10^6 \cdot T_b^{(-2,017)} \cdot d_4^{20}, \quad (7)$$

где T_b – средняя температура кипения;

d_4^{20} – плотность при 20°C.

Формула для расчёта критических давлений чистых углеводородов [4]:

$$\lg P_{\text{кр}} = 0,00055308 \frac{T_s}{T_{\text{кр}}} \cdot \frac{T_{\text{кр}} - T_s}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{760}}, \quad (8)$$

где $T_{\text{кр}}$ – критическая температура, К;

T_s – температура кипения;

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{760}$ – выбирается для определенной группы углеводородов.

Формула [4], используемая для расчёта критических давлений реактивных топлив:

$$P_{\text{кр}} = \left(c \frac{T_{\text{кр}} \cdot \rho_{\text{кр}}}{M} - D \right) \cdot 10^5, \quad (9)$$

где $T_{кр}$ – критическая температура, К;

$\rho_{кр}$ – критическая плотность, кг/м³;

C и D – постоянные.

Выражения, вида уравнения Нокэя:

$$\lg P_{кр} = A + B \lg \rho_4^{20} + c \lg T_{кип}, \quad (10)$$

Таблица 2.

Критические давления нефтяных фракций

Температура отбора, °С	Критические давления, МПа				
	$P_{кр}$ по (7)	$P_{кр}$ по (8)	$P_{кр}$ по (9)	$P_{кр}$ по (10)	$P_{ЭКС}$
110-120 ман.н.	2,740	2,851	2,664	2,928	2,853
105-140 ман.н.	2,780	2,956	2,432	3,009	2,850
НК-180 ман.н.	2,690	2,926	2,473	2,960	3,032
НК-180 т-а.н.	2,920	3,008	2,456	3,128	3,140
НК-180 з-с.н.	2,792	2,911	2,620	2,982	3,145
δ , %	8,96	4,25	20,17	3,6	–

В таблице представлены расчётные значения РКР по приведённым выше формулам и сравнение их с экспериментальными. Дается среднеквадратическая ошибка расчёта. Максимальная ошибка получается при расчёте по уравнению (9), наилучший результат даёт использование выражение вида Нокэя, где $A=2,11216$; $B=0,796456$; $C=0,235387$.

3. Плотность (удельный объём)

Для расчёта критических значений плотности нефтепродуктов используются:

Формула Филиппова [4] для расчёта критических значений плотности нефтяных фракций:

$$\rho_{кр} = \left[\frac{(\rho^{\circ} - \rho_0^{\circ}) \cdot TR}{P - P_0 \cdot 1080M} \right]^{\frac{1}{8}}, \quad (11)$$

где ρ и ρ_0 , P и P_0 – относятся к двум точкам изотермы;

R – универсальная газовая постоянная;

M – мольная масса.

Формула [4] для расчёта критических значений плотности реактивных топлив и чистых углеводородов:

$$\rho_{кр} = \frac{10^{-5} \cdot P_{кр} + D}{C} \cdot \frac{M}{T_{кр}} \quad (12)$$

Авторами указывается, что погрешность расчёта плотности по (11) составляет $\pm 1\%$, по (12) $\pm 2\%$.

Для расчёта критических значений плотности исследованных нами нефтяных фракций было использовано выражение типа уравнения Нокэя

$$\lg \rho_{кр} = A + B \lg \rho_4^{2.0} + C \lg T_{кип} \quad (13)$$

Результаты расчёта приведены в таблице.

Таблица 3.

Результаты расчёта

Название фракции	$\rho_{ЭКС}$ г/см ³	$\rho_{РАСЧ}$ по (13) г/см ³	ω , %
110-120 ман.н.	0,2342	0,2343	+0,04
105-140 ман.н.	0,2375	0,2375	0
НК-180 ман.н.	0,2366	0,2366	0
НК-180 т-а.н.	0,2409	0,2409	0
НК-180 з-с.н.	0,2364	0,2362	-0,08

Среднеквадратическая ошибка расчёта составила 0,04%.

Коэффициенты уравнения (13) $A=0,04838144$; $B=0,92861442$; $C=-0,21308121$.

Таким образом, используя выражения типа уравнения Нокэя можно рассчитывать $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $\rho_{кр}$ бензиновых нефтяных фракций.

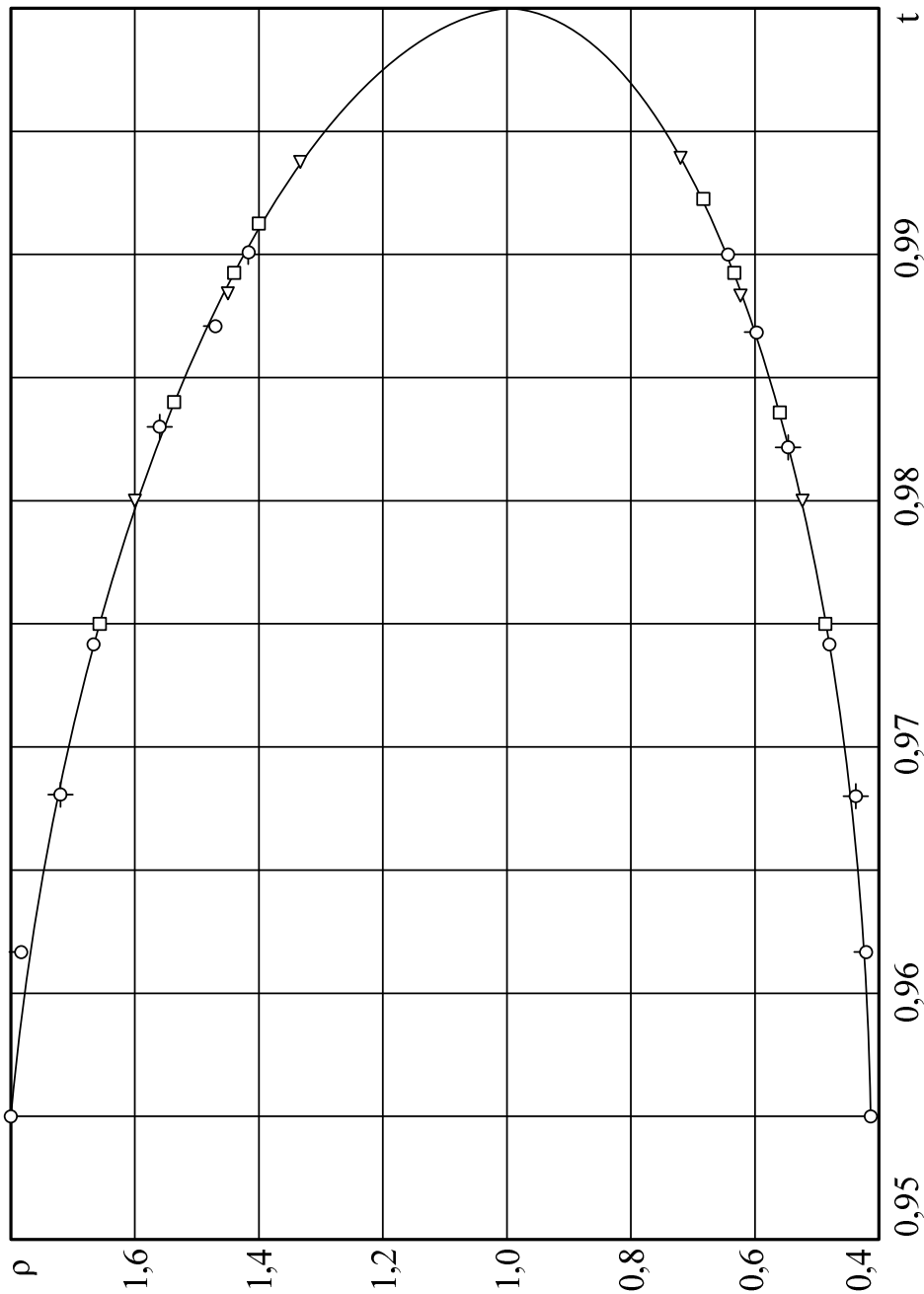


Рис. 1. – Обобщённая зависимость плотности на линиях насыщения в критической области

Обобщённая зависимость плотности на линиях насыщения в критической области представлена на рис. 1.

В таблице 4 приводятся значения критических параметров исследованных фракций.

Таблица 4.

Критические параметры фракций

Название	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, MPa$	$\rho_{кр}, кг/м^3$
110-120 манг.н.	578,24	2,853	234,2
105-140 манг.н.	584,99	2,850	237,5
НК-180 манг.н.	587,92	3,032	236,6
НК-180 тр-ан.н.	583,86	3,140	240,9
НК-180 зап-сиб.н.	575,38	3,145	236,4

4. Основные результаты и выводы

1. Установлено, что экспериментальные $P - v - t$ данные нефтепродуктов вблизи пограничной кривой, в двухфазной и критической областях малочисленны. Расчётные методы опираются, главным образом, на экспериментальные $P - v - t$ данные индивидуальных углеводородов и недостаточно надёжны.

2. Обоснован выбор метода измерения, разработана и создана экспериментальная установка для исследования плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов. Погрешность результатов составляет 0,03 – 0,1 % для плотности и 0,05 – 0,5 % для давления насыщенных паров. Надёжность оценки погрешности подтверждена измерениями плотности и давление насыщенных паров воды.

3. Измерены при температуре от 20 до 320°C и давлении до 20 МПа плотность пяти прямогонных нефтяных фракций в жидкой фазе и давление насыщенных паров.

4. Получены формулы, позволяющие рассчитывать плотность и давление на линиях насыщения, а также давление насыщенных паров в двухфазной области.

5. В результате анализа экспериментальных данных в критической области сделан вывод о тождественности критических и псевдокритических параметров исследованных нефтяных фракций.

6. Установлено, что уравнение Тейта описывает экспериментальные $P - v - t$ данные нефтяных фракций вблизи линии насыщения до $\tau=0,95$ с ошибкой, близкой к погрешности эксперимента, а коэффициент B уравнения Тейта нелинейно изменяется в функции от $\frac{1}{\tau}$ и при $B=0$,

$T=0,925T_{кр}$. Рекомендовано уравнение, описывающее температурную зависимость коэффициента B .

7. Найдена зависимость для асчета критических параметров ($T_{кр}$, $P_{кр}$, $\rho_{кр}$) бензиновых фракций, использующая плотность при $t=20^{\circ}\text{C}$ и среднеобъемную температуру кипения.

8. Доказана правомерность применения метода изучения изотерм в двухфазной области для исследования $P - v - t$ зависимости многокомпонентных углеводородных систем (нефтяных фракций).

Список литературы

1. Харченко П. М. Обобщение экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №99(05).

2. Харченко П. М. Результаты экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №98(04).

3. Харченко П. М. Исследование плотности и давления насыщенных пород нефтяных фракций / П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №39. – С. 140 – 142.

4. Харченко П. М. Экспериментальное исследование плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов: дис. ... к.т.н. / П.М. Харченко; НИ им.Азизбекова А.Н. – Баку, 1988. – 118 с.

5. Потапенко И. А. Способ термической обработки деталей машин/ И. А. Потапенко, П. М. Харченко; патент на изобретение RUS 2297459, 12.10.2005.

6. Андрейчук В. К. Термоадаптивный блок озонатора/ В. К. Андрейчук, П. М. Харченко; патент на изобретение RUS 2181103, 19.10.1999.

7. Оськин С. В. Ветроэнергетическая установка/ С. В. Оськин, Д. П. Харченко, П. М. Харченко; патент на изобретение RUS 2299356, 22.02.2006.

8. Харченко П. М. Вентиляция производственных и коммунально-бытовых зданий/ П. М. Харченко, В. В. Христиненко, А. А. Тимофеюк// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №37. – С. 271 – 275.

9. Харченко П. М. Расчёт вентиляции и отопления производственного здания/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2013. – Т1. – №42. – С. 152 – 155.

REFERENCES

1. Harchenko P. M. Obobshchenie eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanikh fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №99(05).

2. Harchenko P. M. Rezultati eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanikh fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №98(04).

3. Harchenko P. M. Issledovanie plotnosti i davleniya nasischennih porod neftyanikh fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2012. – Т1. – №39. – S. 140 – 142.

4. Harchenko P. M. Eksperimentalnoe issledovanie plotnosti i davleniya nasischennih parov nefteproduktov: dis. ... k.t.n. / P.M.Harchenko; NI im.Azizbekova A.N. – Baku, 1988. – 188 s.

5. Potapenko I. A. Sposob termicheskoy obrabotki detaley mashin/ I. A. Potapenko, P. M. Harchenko; patent na izobretenie RUS 2297459, 12.10.2005.

6. Andreychuk V. K. Termoadaptivniy blok ozonatora/ V. K. Andreychuk, P. M. Harchenko; patent na izobretenie RUS 2181103, 19.10.1999.

7. Oskin S. V. Vetroenergeticheskaya ustanovka/ S. V. Oskin, D. P. Harchenko, P. M. Harchenko; patent na izobretenie RUS 2299356, 22.02.2006.

8. Harchenko P. M. Ventilyaciya proizvodstvennih i kommunalno-bitovih zdaniy/ P. M. Harchenko, V. V. Hristichenko, A. A. Timofeyuk// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2012. – Т1. – №37. – S. 271 – 275.

9. Harchenko P. M. Raschet ventilyacii i otopleniya proizvodstvennogo zdaniya/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2013. – Т1. – №42. – S. 152 – 155.