УДК 54.04.001.2

РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

[1,2]Самборская М.А., [2]Лактионова Е.А., [1]Машина В.В.

[1]ФГБОУ ВПО НИ «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: sma@tpu.ru;
[2]ООО НПЦ «Ноосфера», Томск, e-mail: e.laktionova@kemoil.ru

Получен набор уравнений расчета эксплуатационных свойств моторного топлива. Методы расчета предназначены для использования в программах компьютерного моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти. Методы расчета могут использоваться в алгоритмах управления процессами, основанных на математических моделях, для контроля качества продуктов в режиме реального времени. Компьютерные программы моделирования химико-технологических систем являются современным инструментом расчета оптимальных технологических параметров, что особенно актуально в ситуации изменения качества сырья. Возможность прогнозирования характеристик товарных продуктов позволяет осуществлять оптимальное управление качеством продуктов в режиме реального времени. Полученный набор уравнений может использоваться для экспресс-методов определения эксплуатационных свойств. Особую ценность данные методы расчета представляют для использования в компьютерных программах для моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти и для разработки алгоритмов управления процессами, основанных на математических моделях.

Ключевые слова: моторные топлива, эксплуатационные характеристики, расчётные методики

DEVELOPMENT METHODS OF CALCULATION FOR OPERATIONAL PROPERTIES OF MOTOR FUELS

[1,2]Samborskaya M.A., [2]Laktionova E.A., [1]Mashina V.V.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: sma@tpu.ru;
[2]ООО НПЦ «Ноосфера», Tomsk, e-mail: e.laktionova@kemoil.ru

The set of equations for operational properties of motor fuels calculation was developed. Methods of calculation are intended for use in computer simulation and design of refineries. Methods can be used in process control algorithms based on mathematical models for on-line control of product quality. Computer modeling software chemical engineering systems are a modern tool of optimum process parameters, which is especially important in a situation of change in the quality of raw materials. The possibility of predicting the characteristics of commercial products allows optimal quality control of products in real time. The resulting set of equations can be used for rapid methods for determining performance properties. Especially valuable data calculation methods are to be used in computer programs for simulation and design of chemical processes of refining and development of algorithms for process control based on mathematical models.

Keywords: motor fuels, operational properties, methods of calculation

В настоящее время производства нефтеперерабатывающей отрасли ориентированы на выпуск бензинов и дизельных топлив в соответствии с категориями качества Евро 4 и Евро 5. Набор технологий, обеспечивающих выпуск перечисленных топлив, существенно влияет на рентабельность предприятий [5].

Компьютерные программы моделирования химико-технологических систем являются современным инструментом расчета оптимальных технологических параметров, что особенно актуально в ситуации изменения качества сырья. Возможность прогнозирования характеристик товарных продуктов позволяет осуществлять оптимальное управление качеством продуктов в режиме реального времени.

Обязательному контролю и указанию в паспорте продукции в соответствии с Техническим регламентом [9] подлежат следующие температурные характеристики: у дизельных топлив – температура вспышки $\left(t^{з}_{всп}\right)$ в закрытом тигле, предельная температура фильтруемости (ПТФ); у топочного мазута – температура вспышки в открытом тигле $\left(t^{о}_{всп}\right)$; у топлив для реактивных двигателей – температура начала кристаллизации $t_{крист}$, температура замерзания $t_{заст}$, $t^{з}_{всп}$, у авиационного бензина – $t_{крист}$; у судового топлива – $t^{з}_{всп}$. Температуру начала кристаллизации часто оценивают по температуре помутнения $t_{пом}$. Расчёт перечисленных температурных характеристик посредством компьютерных программ либо недостаточно точен, либо невозможен, в связи с чем осложняется интерпретация результатов моделирования и оптимизации.

Согласно данным [11], существуют следующие взаимосвязи:

– $t^{з}_{всп} = f\left(t_{нк}\right)$;

– $t_{пом} = f\left(t_{кк}, t_{10-90\%}\right)$;

– $\text{ПТФ} = \left(t_{кк}, t_{10-50\%}\right)$.

Авторами выполнен анализ существующих уравнений для расчёта температур

вспышки, замерзания, фильтруемости, помутнения по плотности и фракционному составу. Целью данного исследования является выбор существующих и разработка новых адекватных методов расчёта эксплуатационных характеристик моторных топлив.

Существует несколько уравнений расчёта $t_{\text{всп}}$ дизельного топлива.

Вычисления $t_{\text{всп}}$ по линейной зависимости [10] от цетанового числа по формуле (1) свидетельствуют о большей погрешности расчётов для зимнего дизельного топлива (табл. 1) согласно значениям дисперсий воспроизводимости S, определяемым по формуле (2) [8]:

$$t_{\text{всп}} = 0{,}675 \cdot A + 30{,}8, \qquad (1)$$

где A – цетановое число.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta(t_{\text{расч}}^{(i)} - \overline{t_{\text{эксп}}})^2}{n-1}}, \qquad (2)$$

где n – число экспериментальных точек; $t_{\text{расч}}^{(i)}$ – расчётное значение в точке i; $\bar{t}_{\text{эксп}}$ – среднее арифметическое экспериментальное значение.

Таблица 1

Сравнительные значения температур вспышки (°С) для прямогонных дизельных фракций, полученных в летнем и зимнем режиме

№ п/п	Летний режим			Зимний режим		
	$t_{\text{всп}}^{\text{эксп}}$	$t_{\text{всп}}^{\text{расч}}$	ΔT	$t_{\text{всп}}^{\text{эксп}}$	$t_{\text{всп}}^{\text{расч}}$	ΔT
1	59	66,91	7,91	55	65,59	10,59
2	53	65,76	12,76	47	65,76	18,76
3	57	66,12	9,12	56	64,56	8,56
4	59	66,08	7,08	52	64,71	12,71
5	56	66,92	10,92	53	64,30	11,30
6	58	66,42	8,42	48	65,30	17,30
7	60	65,43	5,43	58	65,47	7,47
8	67	65,08	1,92	59	65,64	6,64
9	62	65,17	3,17	51	64,61	13,61
10	56	66,68	10,68	51	66,00	15,00
S, °C	7,4			12,2		

Примечание. Здесь и далее ΔT – абсолютная погрешность, °С.

Авторами сопоставлены результаты расчётов $t_{\text{всп}}$ как функции плотности и отдельных характеристик фракционного состава несколькими способами [1, 2, 12].

1. $t_{\text{всп}} = f\left(\rho_{4\text{н.к}}^{20}, t\right)$:

$$t_{\text{всп.}} = 310\rho_4^{20} - 291 + 0{,}635t_{\text{н.к}} + \exp(-6{,}125\ln t_{\text{н.к}} + 31{,}125), \qquad (3)$$

где $t_{\text{н.к}}$ – температура выкипания 1,5 % нефтепродукта по ИТК, °С.

Формула (3) используется для определения температуры вспышки в интервале от 20 до 300°С по ГОСТ 6356-75 [5] и ГОСТ 4333-87 [2] для остатков $\left(0{,}765 \le \rho_4^{20} \le 1{,}0\right)$ перегонки сернистых и высокосернистых нефтей.

2. $t_{\text{всп}} = f\left(t_{\text{н.к}}, t_{5\%}, t_{10\%}\right)$:

$$1/t_{\text{всп.}} = -0{,}0145168 + (2{,}84947/\ T_{\text{mod}}) + (1{,}903 \cdot 10^{-3})\ln\ T_{\text{mod}}, \qquad (4)$$

где $T_{\text{mod}} = \dfrac{t_{\text{н.к}} + t_{5\%} + t_{10\%}}{3}$, °R.

Здесь все температуры – в °R [10].

3. $t_{\text{всп}} = f\left(t_{10\%}\right)$:

$$t_{\text{всп}} = -124{,}72 + 0{,}70704 \cdot t_{10\%} \qquad (5)$$

Здесь $[t_{10\%}, t_{\text{всп}}] = {}^{\circ}F$ [10].

Сравнительный расчёт температур вспышки формулами (3)–(5) показал, что наиболее точные результаты (табл. 2) получены по уравнению (5).

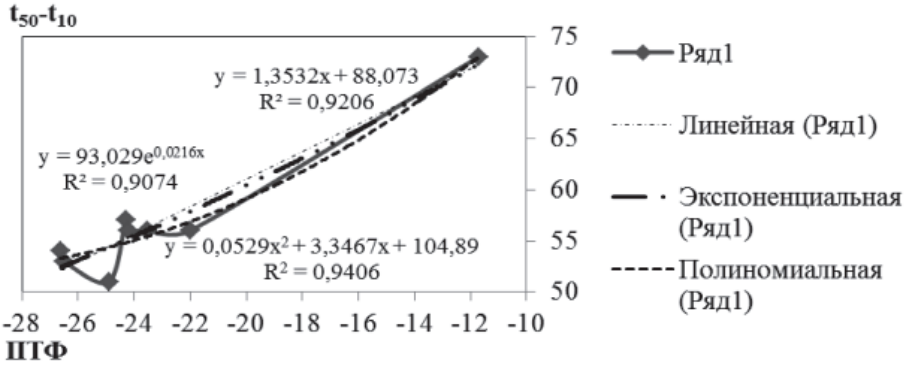
Согласно ГОСТ 12.1.044-89 [3], среднеквадратическая погрешность расчёта температуры вспышки жидкостей должна составлять не более 13 °С.

Таблица 2

Сравнительные результаты расчётов температур вспышки (°С) для прямогонных дизельных фракций, полученных в зимнем режиме

№ п/п	$t_{н.к}$	$t_{10\%}$	ρ^{20}, кг/м^3	$t_{всп}^{эксп}$	(4)		(3)		(5)	
					$t_{всп}^{расч}$	ΔT	$t_{всп}^{расч}$	ΔT	$t_{всп}^{расч}$	ΔT
1	166	192	826,3	60	173	113	71	11	61	1
2	170	189	825,3	58	173	115	74	16	59	1
3	175	195	836,3	67	170	104	76	9	60	7
4	178	201	838,1	66	170	107	80	14	63	3
5	169	190	836,3	63	172	105	82	19	68	5
6	175	197	836	59	170	111	80	21	65	6
7	176	201	837,4	60	170	110	81	21	68	8
8	176	200	837,2	61	170	109	81	20	67	6
S, °С					116		18		4	

Авторами исследована взаимосвязь температуры фильтруемости с плотностью и температурами выкипания узких фракций. Установлено, что наибольшая достоверность аппроксимации характерна для математических выражений, описывающих зависимость вида ПТФ = $f(t_{50-10\%})$ (рисунок).



Зависимость температуры фильтруемости от разности температур выкипания 50 и 10 % фракции

Для $t_{заст}$ существует уравнение расчёта через вязкость [7]:

$$t_{заст} = \frac{4,254(\ln \nu_{50})^2 + 48,337 \ln \nu_{50} - 59,5}{1 + 0,184 \ln \nu_{50}}. \quad (6)$$

Таблица 3

Сравнительные значения температур застывания прямогонных дизельных фракций

№ п/п	$t_{заст}^{эксп}$, °С	$t_{заст}^{расч}$, °С	ΔT, °С
1	–17,3	–18,7	1,4
2	–21,3	–18,7	2,6
3	–15,9	–17,0	1,1
4	–20,4	–19,0	1,4
5	–19,5	–17,7	1,8
6	–17,7	–17,9	0,2

Уравнение (6) справедливо для дизельных топлив, газойлей и керосинов (для последних – температура кристаллизации) с вязкостью ν_{50} от 1 до 30 мм^2/с.

Для температур застывания и помутнения достоверными считаются результаты, имеющие 95 % уровень доверительной вероятности (ГОСТ 5066-91 [4]). Отклонение дисперсии воспроизводимости от среднеарифметического экспериментального значения температуры составляет 23 %. Таким образом, расчётные температуры застывания соответствуют экспериментальным на 77 %.

Авторами получены уравнения регрессии, описывающие зависимость $t_{пом}$ от плот-

ности ρ, фракционного состава ($t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$) дизельного топлива с помощью МНК [6]. По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между факторами и переменной состояния для зимних и летних данных различна.

В частности, для летних прямогонных дизельных фракций получены следующие 3-факторные уравнения регрессии:

$$y = -384196{,}38671875 + 192{,}49645483493805x_1 - 130{,}07553860545158x_2 + \\ +916{,}2310752868652x_3 - 0{,}0006883061141707003x_1x_2 - 0{,}2436147567350417 4x_1x_3 + \\ +0{,}11241073285054881x_2x_3 + 0{,}029049334552837536x_1^2 + 0{,}07016547702369 28x_2^2 - \\ -0{,}5380316702648997x_3^2; \quad (7)$$

$$y = -2065306{,}35546875 + 10965{,}1611328125x_1 + 7751{,}114822387695x_2 + \\ +2460{,}1120529174804x_3 - 41{,}17046391963959x_1x_2 - 13{,}062843978404998x_1x_3 - \\ -9{,}231924027204513x_2x_3 + 0{,}049041862366721034x_1x_2x_3, \quad (8)$$

здесь $x_1 - t_{10\%}$, °С; $x_2 - t_{50\%}$, °С; $x_3 - \rho$, кг/м^3; $y - t_{пом}$, °С.

Выполнена проверка точности расчёта уравнениями (7), (8) температур помутнения летних прямогонных дизельных фракций (табл. 3).

Таблица 4

Результаты расчётов температур помутнения дизельных топлив

№ п/п	Эксперимент					(7)		(8)	
	$t_{10\%}$	$t_{50\%}$	$t_{90\%}$	ρ	$t_{пом}^{эксп}$	$t_{пом}^{расч}$	ΔT	$t_{пом}^{расч}$	ΔT
1	197	262	347	833,8	–4,4	–3,4	–1	–4,9	0,5
2	190	253	343	834,2	–2,9	–2,9	0	–10,2	7,3
3	192	257	348	833,2	–3,2	–6,4	3,2	–4,9	1,7
4	193	259	345	833,9	–4,2	–5,6	1,4	–4,5	0,3
5	188	256	349	832,9	–2,8	–8,2	5,38	–13,6	10,83
S, °С						3,2		6,6	

Примечание. Здесь , $t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$, = [°С]; ρ = [кг/м^3].

Выполнен анализ уравнений расчета свойств дизельных топлив, определены адекватные уравнения расчета $T_{заст}$ и $T_{всп}$. Авторами разработаны адекватные уравнения расчета $T_{пом}$ и $T_{ПТФ}$.

Полученный набор уравнений может использоваться для экспресс-методов определения эксплуатационных свойств. Особую ценность данные методы расчета представляют для использования в компьютерных программах для моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти и для разработки алгоритмов управления процессами, основанных на математических моделях.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. ГОСТ 6356-75. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

2. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.

3. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

4. ГОСТ 5066-91. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации.

5. Курочкин А.К. Разработка высокорентабельных схем для проектирования малых НПЗ с глубиной переработки нефти более 90% // Территория нефтегаз. – 2010. – № 2. – С. 14–21.

6. Метод наименьших квадратов в матричной форме [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mnk-online.narod.ru- Загл. с экрана.

7. Миронов В.М. Расчет физико-химических свойств газов и жидкостей: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. –187 с.

8. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

9. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утверждённый постановлением Правительства Российской Федерации от 27.02.2008 № 118.

10. Определение инспектируемых параметров дизельного топлива методом газовой хроматографии / С.В. Черепица, С.М. Бычков, А.Н. Коваленко и др. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.inp.bsu.by/results/pubs/cherepitsa1.pdf., свободный. – Загл. с экрана.

11. Clariant [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.clariant.com., свободный. – Загл. с экрана.

12. Ramakumar K.R. Разработка точного метода прогнозирования температур вспышки нефтепродуктов // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 9. – С. 88–90.

References

1. GOST 6356-75. Metod opredeleniya temperatury vspyshki v zakrytom tigle.

2. GOST 4333-87. Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatur vspyshki i vosplameneniya v otkrytom tigle.

3. GOST 12.1.044-89. Sistema standartov bezopasnosti truda. Pozharovzryvoopasnost' veshhestv i materialov. Nomenklatura pokazatelej i metody ix opredeleniya.

4. GOST 5066-91. Topliva motornye. Metody opredeleniya temperatury pomutneniya, nachala kristallizacii i kristallizacii.

5. Kurochkin A.K. Razrabotka vysokorentabel'nyx sxem dlya proektirovaniya malyx NPZ s glubinoj pererabotki nefti bolee 90% // Territoriya neftegaz. 2010. no. 2. pp. 14–21.

6. Metod naimen'shix kvadratov v matrichnoj forme [E'lektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: http://mnk-online.narod.ru Zagl. s e'krana.

7. Mironov V.M. Raschet fiziko-ximicheskix svojstv gazov i zhidkostej: uchebnoe posobie. – Tomsk: Izd. TPU, 2012. 187 p.

8. Ruzinov L.P., Slobodchikova R.I. Planirovanie e'ksperimenta v ximii i ximicheskoj texnologii. M.: Ximiya, 1980. 280 p.

9. Texnicheskij reglament «O trebovaniyax k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnyx dvigatelej i topochnomu mazutu», utverzhdyonnyj postanovleniem Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 27.02.2008 no. 118.

10. Cherepica S.V., Bychkov S.M., Kovalenko A.N. i dr. Opredelenie inspektiruemyx parametrov dizel'nogo topliva metodom gazovoj xromatografii, [E'lektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.inp.bsu.by/results/pubs/cherepitsa1.pdf., svobodnyj. Zagl. s e'krana.

11. Clariant [E'lektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: http://www.clariant.com., svobodnyj. – Zagl. s e'krana.

12. Ramakumar K.R. Razrabotka tochnogo metoda prognozirovaniya temperatur vspyshki nefteproduktov // Neftegazovye texnologii, 2008. no. 9. pp. 88–90.

Рецензенты:

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.