

УДК 661.715.001.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Фу Фан, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет

E-mail: phanphu.tth@gmail.com

На основе анализа различных методов расчета физико-химических свойств углеводородов нефтяных фракций разработана система моделирования. Математические модели, заложенные в эту систему, адекватно описывают функциональные зависимости температуры кипения, плотности и молекулярной массы фракции от технологических условий.

Ключевые слова:

Система моделирования, физико-химические свойства, математическая модель, фракционный состав.

Key words:

System modeling, physical and chemical properties, mathematics model, fractious composition.

Товарные свойства нефти и нефтяных фракций характеризуются фракционным и химическим составом, а также другими показателями физико-химических свойств, которые входят в ГОСТы на товарные нефтепродукты и косвенно или непосредственно характеризуют их эксплуатационные свойства. Знание значений показателей физико-химических свойств нефти и её фракций необходимо для проектирования нефтезаводской аппаратуры [1], лабораторного контроля и автоматического регулирования технологических процессов нефтепереработки.

Стремление дополнить экспериментальное изучение свойств углеводородных систем математическими моделями объясняется тем, что количественный расчет позволяет обойти технические трудности, обязательно возникающие при экспериментальном изучении процессов добычи и переработки нефтяного сырья. Наличие надежных расчетных методов и построенных на основе их использования систем моделирования позволяет решить одну из главных задач химической технологии — получение продуктов с заданным набором физико-химических характеристик [2]. С нарастанием системной сложности химических технологий начали развиваться методы автоматизированного управления технологическими процессами и предприятием в целом.

Вместе с тем в результате накопленного объема знаний по теоретическим основам химических процессов, а также широкого применения компьютерных технологий для моделирования и расчета промышленных процессов, специалисты-технологи смогли перейти к разработке и практическому использованию как технологических, так и интеллектуальных компьютерных систем, создаваемых на основе физико-химических закономерностей моделируемого процесса. Усложнение структуры объектов анализа, с одной стороны, и появление быстродействующих средств вычислительной техники, с другой — привело к значительным изменениям в методах анализа химических процессов.

Электронно-вычислительные машины, реализуя «прямое» численное решение сложных систем уравнений материального и теплового баланса химико-технологических процессов, позволяют исключить некоторые ограничения, накладываемые ранее на математическое описание объектов химической технологии [3].

В связи с изложенным целью настоящей работы является разработка компьютерной моделирующей системы (КМС) для расчета физико-химических свойств углеводородных систем на основе обработки исходных данных и их систематизации.

Важную роль при расчете процессов перегонки и ректификации нефти и нефтяных фракций играют данные по физико-химическим и термодинамическим свойствам нефтяных смесей, такие как плотность, молекулярная масса, давление насыщенных паров, летучесть и энтальпия [4].

В настоящее время все методики расчета свойств нефти и нефтяных фракций подразделяются на эмпирические, основанные на статистической обработке опытных данных, и физико-химические. Последние обладают рядом преимуществ и позволяют более точно рассчитать их, основываясь на физико-химической сущности процесса, а также прогнозировать новые эффективные топливные композиции.

Расчет физико-химических показателей требует большого числа табличных данных, поиск которых увеличивает время расчета и возможность ошибки. Созданная авторами компьютерная моделирующая система предназначена для расчета физико-химических свойств нефтяных фракций, химического состава месторождений Томской области, как сырья для промышленной переработки. Программа обеспечивает вычисление важных физико-химических свойств нефти.

Созданная программа включает в себя несколько функциональных модулей, связанных друг с другом комплексом прикладных программ, рис. 1.

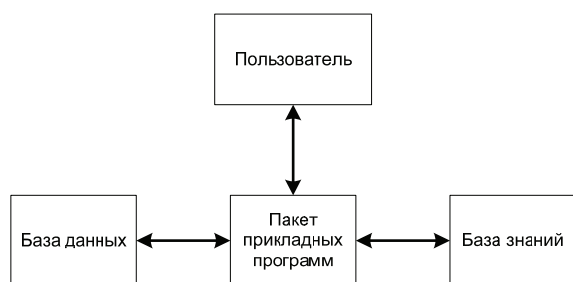


Рис. 1. Общая структура компьютерной системы

Пакет прикладных программ представляет собой программно реализованный расчет физико-химических свойств нефти. В качестве базы данных используются экспериментальные и справочные данные, а также методики расчета свойств нефти и нефтяных фракций. База знаний — результат обработки и систематизации информации в виде накопленного опыта решения различного рода задач техническим персоналом химико-технологических производственных объектов. Основу базы знаний составляет фреймовая модель представления нечисловой информации.

Фреймовая модель представляет собой оболочку для описания некоторого класса событий. Основу таких моделей составляют хорошо структурированные знания. Совокупность фреймов (*фрейм* — смысловое описание ситуации), которые описывают предметную область, представляет собой иерархическую структуру, в которой элементом фрейма является слот. Слоты объединяются в пределах одного фрейма по смысловым признакам. На верхнем уровне иерархической структуры находится фрейм, который содержит наибольшую информацию, истинную для естественных слотов, которые находятся на низшем уровне иерархии. Например,

понятие вещества является фреймом. Различные вещества отличаются друг от друга, но для каждого из веществ можно указать набор характеристик, которые его определяют. К таким характеристикам относятся: химическая формула, агрегатное состояние, цвет и другое. Эти характеристики будут являться слотами для фрейма «Вещество».

Фрейм для нефтеперерабатывающего производства (рис. 2) состоит из 4 слотов.

Представленный фрейм имеет иерархическую структуру. В качестве предметной области рассматривается нефтеперерабатывающий завод, на котором решается задача оптимального распределения сырья (бензиновой фракции нефти) между имеющимися производственными ресурсами (промышленные установки каталитического риформинга, изомеризации, гидрокрекинга и алкилирования). На низшем уровне иерархии определяются технологические условия работы промышленных установок.

Фреймовая модель в данном случае представляет собой набор логических условий, которые задаются с помощью логических слов (ЕСЛИ, ТО, ИНАЧЕ). Например, если фракционный состав сырья соответствует интервалу 85...180 °С, то поток направляется на установку каталитического риформинга, иначе рассматриваются другие процессы из приведенного перечня, рис. 2.

Программная реализация фреймовой модели — это набор условных операторов, с помощью которых находится решение. Фреймовые модели могут также передать числовую информацию, которая закладывается в характеристике определенных фреймов.

В рассмотренном примере численно определяются параметры технологического режима и характеристики сырья (температура, давление и т. д.).



Рис. 2. Фрейм для нефтеперерабатывающего производства

Смысловая информация при составлении программы вместе с численными данными заносится в определенный файл, который должен периодически обновляться.

Фреймовая модель может быть составлена также для поиска причины отклонения режима работы, например, при отклонении режима работы установки от оптимального будет фрейм отклонения (рис. 3).



Рис. 3. Фрейм «Отклонение»

В этом примере перечень отклонений от режима работы установки предполагает перечень соответствующих рекомендаций для их устранения, которые являются сложными для данной ситуации.

Например, если <снижение октановое число>, то <изменение углеводородного состава> и <повышение температуры>.

Модели для представления знаний всегда связаны с математическими моделями. Математическая модель процесса переработки углеводородного сырья позволит количественно определить, насколько следует поднять температуру [5].

Анализ методик расчета физико-химических и теплофизических свойств нефтей и продуктов их переработки [5], а также проверка их на адекватность позволили выделить следующие методики:

Методика расчета плотности

Плотность большинства видов нефти в среднем колеблется от 0,81 до 0,90 г/см³, однако встречается нефть легче или тяжелее указанных пределов.

Для нефти и нефтяных фракций зависимость плотности от температуры носит линейный характер и определяется формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho'_4 = \rho_4^{20} - \gamma \cdot (t - 20), \quad (1)$$

где ρ'_4 – относительная плотность при температуре анализа; ρ_4^{20} – относительная плотность при 20 °С; γ – средняя температурная поправка плотности на 1 °С; t – температура, при которой проводится анализ, °С.

Данная формула справедлива в интервале температур от 0 до 60 °С для нефти и нефтепродуктов, содержащих относительно небольшие количества твердого парафина и ароматических углеводородов.

Температурную поправку можно рассчитать по формуле:

$$\gamma = 0,001828 - 0,00132 \cdot \rho_4^{20}.$$

Данные для дистиллята, начало кипения – 62 °С рассчитываются по индивидуальному составу, определенному методом газожидкостной хроматографии. Этот же метод используется при определении содержания н-парафиновых углеводородов в бензиновых дистиллятах.

Плотность ρ_i нефтепродуктов в пределах температур $t=20...250$ °С рассчитывалась по формуле:

$$\rho_t = 1000 \rho_4^{20} - \frac{A}{\rho_4^{20}} (t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - B)]}{1000} (t - 20), \quad (2)$$

где A, B – постоянные коэффициенты для нефтепродуктов ($A=0,58$; $B=0,68$).

Результаты расчетов по формулам (1), (2) приведены в табл. 1.

В базе данных моделирующей системы (рис. 1) хранятся файлы для определения коэффициентов различных нефтяных фракций. Таким образом, моделирующая система позволяет рассчитать любые фракции с различными температурами кипения (рис. 4).

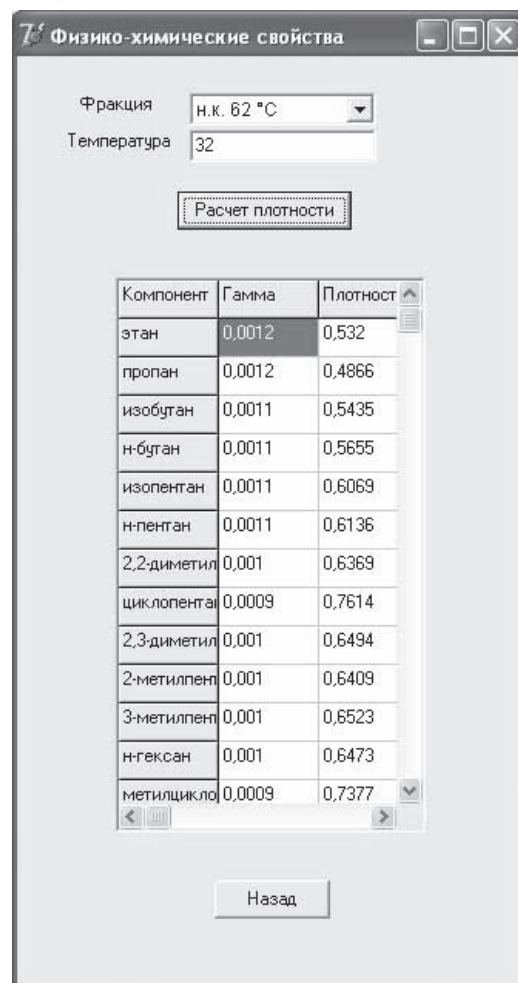


Рис. 4. Активное окно моделирующей системы

Таблица 1. Расчетные значения относительной плотности индивидуальных углеводородов по формулам (1, 2)

Углеводороды	Плотность при 20 °С, г/см ³	Плотность, г/см ³					
		40 °С		50 °С		60 °С	
		Ур. (1)	Ур. (2)	Ур. (1)	Ур. (2)	Ур. (1)	Ур. (2)
Н-бутан	0,5789	0,5566	0,5556	0,5455	0,5437	0,5343	0,5316
Изопентан	0,6197	0,5984	0,5987	0,5878	0,5880	0,5771	0,5770
Н-пентан	0,6263	0,6052	0,6057	0,5946	0,5951	0,5840	0,5843
Циклопентан	0,7719	0,7544	0,7583	0,7456	0,7512	0,7368	0,7439
2,3-Диметилбутан	0,6616	0,6413	0,6428	0,6312	0,6331	0,6211	0,6233
2-Метилпентан	0,6532	0,6327	0,6340	0,6225	0,6241	0,6123	0,6140
3-Метилпентан	0,6644	0,6442	0,6458	0,6341	0,6361	0,6240	0,6263
Н-гексан	0,6595	0,6393	0,6406	0,6290	0,6309	0,6189	0,6209
Метилциклопентан	0,7486	0,7305	0,7340	0,7214	0,7263	0,7124	0,7185
Бензол	0,8789	0,8640	0,8697	0,8565	0,8648	0,8491	0,8597
Циклогексан	0,8927	0,8781	0,8840	0,8709	0,8794	0,8636	0,8745

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Дата отбора проб	Декабрь 2007				Ноябрь 2007			
	4	11	18	25	6	13	20	27
Плотность при 20 °С, г/см ³ (эксперимент)	0,6558	0,6543	0,6530	0,6545	0,6550	0,6537	0,6506	0,6540
Плотность при 20 °С, г/см ³ (расчет)	0,6580	0,6558	0,6549	0,6546	0,6572	0,6557	0,6524	0,6561
Погрешность	0,0034	0,0023	0,0029	0,0029	0,0034	0,0031	0,0027	0,0032

Дата отбора проб	Октябрь 2007				Сентябрь 2007			
	2	9	16	23	4	11	18	25
Плотность при 20 °С, г/см ³ (эксперимент)	0,6535	0,6500	0,6533	0,6525	0,6525	0,6557	0,6546	0,6550
Плотность при 20 °С, г/см ³ (расчет)	0,6558	0,6520	0,6550	0,6555	0,6547	0,6581	0,6571	0,6575
Погрешность	0,0036	0,0031	0,0026	0,0046	0,0034	0,0038	0,0040	0,0038

По данным табл. 1 можно легко определить зависимость плотности компонентов нефти от температуры. С увеличением температуры нефти от 40 до 60 °С плотность веществ увеличивается в наибольшей степени для н-бутана на 6,9 %, в наименьшей для циклопентана, метилциклопентана, циклогексана и бензола, соответственно на 2,6, 3,0, 1,3, 1,4 %; для остальных компонентов плотность увеличивается на 5 %.

Проведена оценка погрешности расчета плотности, полученной на модели, и плотности, полученной экспериментально на производственном объединении «Киришинефтеоргсинтез» (табл. 2).

Методика расчета молекулярной массы

Молекулярная масса рассчитывалась по формулам Б.П. Войнова [6] применительно к узким нефтяным фракциям:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,004K)T_K + (0,0003K - 0,00245)T_K^2, \quad (3)$$

где T_K – температура кипения, °С; K – характеризующий фактор парафинистости (Ватсона), вычисляемый по формуле:

$$K = 1,216 \sqrt[3]{\frac{T_K}{\rho_{15}^{15}}},$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность при 15 °С. Ее значение можно рассчитать по приближенной формуле:

$$\rho_{15}^{15} = 0,994\rho_4^{20} + 0,0093.$$

Альтернативная формуле Б.П. Войнова математическая запись для молекулярной массы углеводородов [6] имеет вид:

$$M = 3,9802 \cdot T^n, \quad (4)$$

где $T = T_K/100$ – приведенная температура кипения;

$$n = 3,1612 + \frac{1,3014}{T} + 0,0287 \cdot T - 2,3986\rho_4^{20} + 1,0844(\rho_4^{20})^2.$$

Результаты расчетов с использованием разработанной системы моделирования зависимости молекулярной массы от температуры кипения и плотности представлены в табл. 3.

Анализ результатов позволяет сделать вывод о соответствии рассчитанных на моделирующей системе данных реальным значениям молекулярной массы.

Таблица 3. Зависимость молекулярной массы индивидуальных углеводородов от температуры кипения и плотности

Углеводороды	Температура кипения, К	Молекулярная масса				
		Теор.	Ур. (3)		Ур. (4)	
			Расч.	Δ , %	Расч.	Δ , %
Н-бутан	272,2	58,12	72,6670	14,547	76,6175	18,4975
Изопентан	301,0	72,60	77,5825	4,9825	74,9415	2,3415
Н-пентан	309,6	72,20	80,3819	8,1819	74,9648	2,7648
Циклопентан	322,5	70,10	71,9894	1,8894	64,5392	-5,5608
2,3-Диметилбутан	331,2	86,67	86,2905	-0,3795	73,9048	-12,7652
2-Метилпентан	333,5	72,67	88,3261	15,6561	74,8039	2,1339
3-Метилпентан	336,5	87,78	88,6049	0,8249	74,1781	-13,6019
Н-гексан	341,9	86,20	91,8677	5,6677	75,0835	-11,1165
Метилциклопентан	345,1	84,20	84,9684	0,7684	68,6223	-15,5777
Бензол	353,4	78,10	79,6888	1,5888	60,7809	-17,3191
Циклогексан	353,9	84,20	79,0872	-5,1128	59,9829	-24,2171

Выводы

Разработана система моделирования физико-химических свойств нефти, позволяющая рассчитывать плотность, вязкость, молекулярную массу и другие свойства нефтяных фракций в зависимости от температуры.

Показано, что математические модели, заложенные в систему моделирования, адекватно описывают функциональные зависимости свойств углеводородов от технологических условий. Осуществлена программная реализация алгоритма в среде Delphi 7.0, с использованием которой проведена оценка точности расчета физико-химических свойств. Погрешность расчетов не превышает 0,01 %.

Рассмотренные характеристики нефти позволяют оценить пригодность фракции в качестве сырья для изомеризации, гидрокрекинга и алкилирования процесса по индивидуальному углеводородному составу. Фракция 62...85 °С используется в качестве сырья для каталитической изомеризации, продуктом которой является высокооктановые изо- компоненты, применяемые для получения бензина.

Предложен способ организации и обработки экспериментальных данных, позволяющий оперативно проводить расчеты физико-химических свойств нефти. Модульный принцип построения компьютерной моделирующей системы обеспечивает возможность накопления и систематизации информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
2. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. – М.: Химия, 1978. – 256 с.
3. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Основы компьютерных методов анализа химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – 69 с.
4. Судакова Е.Н. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник. – М.: Химия, 1979. – 565 с.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Системный анализ химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 96 с.
6. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. – Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. – 159 с.

Поступила 05.02.2010 г