

УДК: 665.543

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

И.В. БУКРЕЕВА, Н.А. СВАРОВСКАЯ

Предложен физико-химический подход к оценке технологических свойств легких нефтяных систем, в том числе и таких существенно неаддитивных характеристик, как вязкость. Подход апробирован на большом массиве экспериментальных данных для нефтяных систем, типичных для Западной Сибири.

Нефтяные фракции, используемые как сырье процессов нефтепереработки – неидеальные системы, поскольку представляют собой смеси углеводородов (УВ) разных классов и полярных гетероатомных соединений. В нефтяных системах образуются сольваты и ассоциаты, взаимодействуют между собой УВ, как принадлежащие к разным гомологическим рядам, так и однотипного электронного строения. Нами проанализированы особенности изотерм физико-химических свойств УВ бензиновых фракций (данные по концентрационным зависимостям свойств УВ приведены в [1]) и выполнены расчеты по аддитивной схеме для различных способов выражения концентраций УВ на примерах двух-компонентных смесей (табл. 1). Практически все свойства проявляют неаддитивность.

На основании расчетов физико-химические свойства ранжировались в группы: слабо неаддитивные (показатель преломления и др.), средне неаддитивные (плотность и др.) и существенно неаддитивные (вязкостные характеристики, диэлектрическая проницаемость и др.).

Таблица 1. Отклонения от аддитивности расчетных свойств

Физико-химическое свойство	Степень неаддитивности (%) при концентрации компонентов ~ 0,5		
	Мольно-долевой	Весово-долевой	Объемно-долевой
Показатель преломления	0,03 – 1,27	0,01 – 0,78	0,01 – 0,11
Плотность	0,01 – 4,42	0,01 – 2,41	0,004 – 0,76
Динамическая вязкость	1,43 – 33,93	8,80 – 38,78	8,73 – 34,53

Единственно доступными экспериментальными величинами, позволяющими судить об энергиях межмолекулярных взаимодействий (ММВ) являются энтальпии растворения и разбавления нефтяных фракций [2]. Проведенные нами прецизионные экспериментальные исследования калорических свойств для газоконденсатов, их фракций и составляющих [3] показали, что энтальпийные свойства таких углеводородных систем в основном аддитивны. Следовательно, для нефтяных фракций, содержащих в основном УВ, наибольшее влияние на неаддитивность наблюдаемых свойств будет оказывать, повидимому, энтропийный фактор [4].

Для математического моделирования технологических и физико-химических свойств нефтяных фракций нами был предложен и апробирован подход с предварительным расчленением совокупности индивидуальных бензиновых УВ однотипного строения на отдельные углеводородные серии: алканы, нафтены и арены [4].

Для учета вклада энтропийной составляющей в неаддитивность свойств нефтяных фракций нами предложена методика [5], включающая обработку большого массива экспериментальных данных по двухкомпонентным смесям УВ и построение соответствующих математических моделей.

Проанализирован обширный экспериментальный материал многолетних (начиная с 1958 г.) систематических исследований концентрационных зависимостей различных физико-химических характеристик более чем 100 двухкомпонентных смесей индивидуальных УВ, входящих в состав бензиновых фракций и принадлежащих как к одной, так и к различным углеводородным сериям.

Соответствующая модель и коэффициенты, найденные для 2-х компонентных систем, использовались для расчета неаддитивных характеристик многокомпонентных систем.

Для описания результатов использовались две специальные модели.

Для описания свойств смесей, как двухкомпонентных, так и многокомпонентных, использовались два вида моделей, учитывающих неаддитивность.

1. Регрессионная модель.

Для двухкомпонентной смеси эта модель имеет вид:

$$F_m = F_A x_A + F_B x_B + \alpha_{AB} x_A x_B, \quad (1)$$

где F_A , F_B , F_m – физико-химическая характеристика компонентов А, В и их смеси соответственно; x_A , x_B – доли компонентов в смеси ($x_B = 1 - x_A$); α_{AB} – коэффициент регрессии (неаддитивной составляющей).

Очевидно, что если $\alpha_{AB} = 0$, выражение (1) соответствует аддитивной характеристике. Значения слабо и средне неаддитивных свойств, таких как показатель преломления, плотность молекулярная масса можно считать аддитивными величинами, для смесей УВ с близкими молекулярными массами, принадлежащих к одной углеводородной серии (к алканам, нафтенам, или аренам).



Рис. 1. Зависимости коэффициентов α_{ij} для расчета вязкости некоторых рядов бинарных смесей: 1 — гексан-арен; 2 — циклогексан-арен; 3 — гексан-алкан; 4 — бензол-арен; 5 — бензол-алкан; 6 — циклогексан-алкан

На рис. 1 представлены зависимости "коэффициента неаддитивности" α_{ij} в формуле типа (1) для расчета динамической вязкости различных бинарных смесей. Число атомов углерода (X_2 — второй компонент остается постоянным, первый изменяется для исследуемых пар) принимается в качестве параметра α_{ij} .

Особенностью величины "коэффициента неаддитивности" α_{ij} при оценке динамической вязкости УВ смесей является его отрицательное значение ($\alpha < 0$) для всех исследованных пар УВ серий. Вязкость смеси всегда меньше суммы вязкости компонентов, и этот эффект, как правило, усиливается с ростом числа атомов углерода. Для смесей алканов (рис. 1 кривая 3) с незначительной разницей в числе атомов углерода в молекуле ($C_6 - C_7, C_6 - C_8$), величина α_{ij} стремится к нулю, а величины динамической вязкости становятся аддитивными. С увеличением разности в числе атомов углерода в молекулах УВ величина α_{ij} резко снижается и стремится выйти на уровень "насыщения". Для смесей ароматических алканов-аренов и циклоалканов-аренов степень неаддитивности значима во всех случаях. При расчете вязкости бинарных смесей по модели регрессионной неаддитивности коэффициенты корреляции составили в среднем 0,97–0,99 [6].

2. Модель "квазиаддитивности" или "ленгмюровской неаддитивности".

В соответствии с этой моделью неаддитивное физико-химическое свойство смеси представлено в виде:

$$F_m = \sum_{i=1}^n F_i x_i^*, \tag{2}$$

где F_i — физико-химическая характеристика i -го компонента, а x_i^* — "неаддитивная" доля этого компонента:

$$x_i^* = x_i \frac{\beta_i}{\sum_{i=1}^n \beta_i x_i}, \tag{3}$$

где x_i — доля компонента в смеси; β_i — коэффициент "квазиаддитивности".

Уравнение (3) введено по аналогии с известным в кинетике гетерогенных реакций уравнением Ленгмюра, поэтому оно может быть названо и уравнением "ленгмюровской неаддитивности".

Для двухкомпонентной смеси уравнение (3) примет вид:

$$F_m = F_1 x_1 \frac{\beta_1}{\beta_1 x_1 + \beta_2 x_2} + F_2 x_2 \frac{\beta_2}{\beta_1 x_1 + \beta_2 x_2}. \tag{4}$$

При $\beta_1 = \beta_2$ формула (4) соответствует аддитивному случаю.

Для создания единой шкалы измерения коэффициентов β_i , последние были преобразованы к коэффициенту β эталонного компонента гексану. Полученная матрица значений β_{ij} (i — число компонентов, j — число пар в которых участвует УВ) дополнительно обрабатывалась методом регрессионного анализа. Каждому вектору значений β_{ij} находилось единственное значение β_i^* (гексан-гексан, гексан-октан, гексан-циклогексан, гексан-метилциклогексан, гексан-бензол, гексан-толуол, и т. д. — находится β_i^* по гексану), физический смысл которого характеризует вклад i -го компонента в суммарную неаддитивную составляющую физико-химического свойства.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов "квазиаддитивности" (β_i^*) углеводородных серий для расчета плотности (а) и динамической вязкости (б) нефтяной системы, которые и использовались для расчета этих физико-химических характеристик многокомпонентных нефтяных систем. Кроме того, преобразование β_{ij} к β_i^* приводит к "укрупнению" числа переменных модели "квазиаддитивности". То есть, число переменных в модели "квазиаддитивности" равно числу компонентов системы.

Результаты расчёта коэффициентов "квазиаддитивности" (β_i^*) показали, что для всей совокупности исследованного материала (концентрационные зависимости плотности, вязкости, показателя преломления, и др. свойств бинарных смесей) экспериментальные данные описываются расчетными зависимостями с высокой точностью (степень корреляции порядка 99 %).

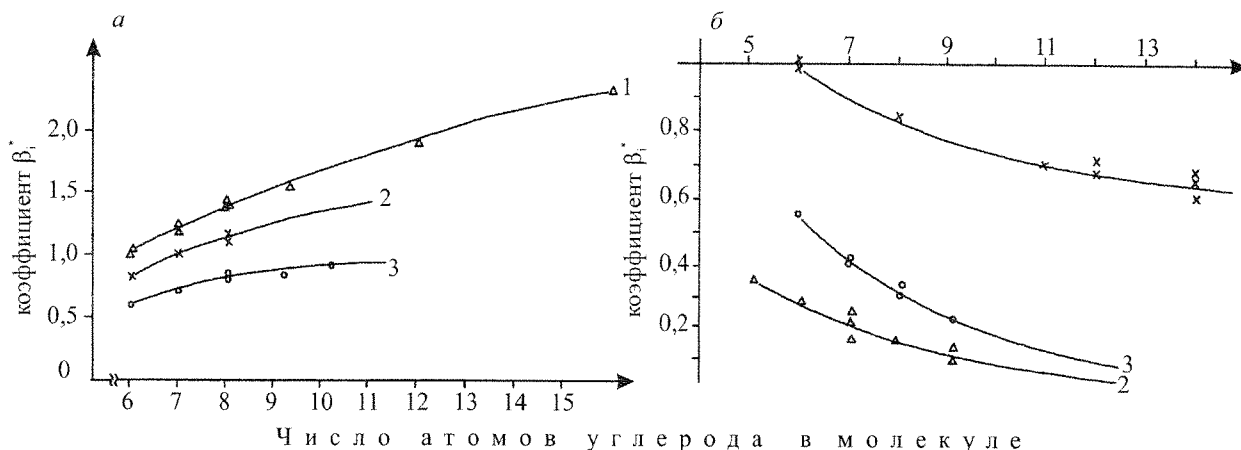


Рис. 2. Зависимости коэффициентов "квазиаддитивности" углеводородов β_i^* от числа атомов углерода в молекуле для плотности (а) и вязкости (б): 1 – алканы; 2 – циклоалканы; 3 – арены

Апробация подхода и моделей оценки технологических свойств нефтяных систем проводилась на образцах бензинах, типичных для нефтей Западной Сибири. Для каждого образца проводилась разгонка на узкие фракции, и определялись исследованные физико-химические свойства по соответствующим ГОСТам. В лаборатории геохимии нефти Института ГИРГИ (г. Москва) определялись индивидуальные УВ составы фракций с помощью газохроматографических и масспектрометрических методов.

Для описания свойств, в соответствии с вышесказанным, были использованы две зависимости:

Модель регрессии (1):

$$F_{nc} = \sum_{i=1}^n F_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

Модель "квазиаддитивной" системы (2):

$$F_{nc} = \sum_{i=1}^n F_i x_i \frac{\beta_i^*}{\sum_{j=1}^n \beta_j^* x_j} \quad (6)$$

где F_{nc} – экспериментально определенная характеристика нефтяной системы (фракции); F_i – физико-химическое свойство i -го компонента (справочные данные); x_i – содержание i -го компонента в нефтяной системе по данным хроматографических и масспектрометрических исследований; α_{ij} – константа регрессионной неаддитивности, учитывающая попарное взаимодействие i -го и j -го компонентов; β_i^* – константа "квазиаддитивности" i -го индивидуального или "укрупненного" УВ.

Среднестатистическая ошибка расчётов оценки динамической вязкости легких фракций (до 100 °С) по моделям 1 и 2 (табл. 2) составила в среднем около 2 %.

Таблица 2. Расчётные значения динамической вязкости фракций нефти Лугинецкого месторождения

№	Фракция, °С	Групповой состав, % масс.			Экспериментальная динамическая вязкость η_s , Па·с	Отклонение от аддитивности дин. вязкости $(\eta_s - \eta_p^{(2)}) / \eta_s \cdot 100\%$	Модель (1), $(\eta_s - \eta_p^{(1)}) / \eta_s \cdot 100\%$	Модель (2), $(\eta_s - \eta_p^{(2)}) / \eta_s \cdot 100\%$
		Парафины	Нафтены	Арены				
1	нк –62	93,4	6,6	-	0,3903	4,74	1,69	1,81
2	62-100	57,8	42,2	1	0,5904	9,60	2,03	2,33
3	62-150	46,8	43,6	9,6	0,7025	6,50	2,01	2,92
4	62-180	45,5	35,0	19,5	0,7701	11,67	1,17	2,01
5	100-200	46,5	47,5	6,0	0,7443	24,55	2,37	1,36
6	120-150	51,9	21,6	26,5	0,8711	22,41	2,98	2,72
7	150-180	46,1	19,7	34,4	1,1380	47,07	2,74	2,80
8	150-200	47,3	1,3	33,4	1,2173	52,85	2,94	2,69

Условные обозначения: η_s – экспериментально определённая вязкость нефтяной фракции; $\eta_p^{(2)}$ – вязкость нефтяной фракции, рассчитанная в предположении аддитивности; $\eta_p^{(1)}$ – вязкость нефтяной фракции, рассчитанная по модели (1); $\eta_p^{(2)}$ – вязкость нефтяной фракции, рассчитанная по модели (2).

Для фракций (100–200 °С) показаны несколько большие отклонения рассчитанных значений физико-химических свойств от измеренных экспериментально, что объясняется повышенным присутствием аренов. Однако она не превышает 3 %.

Таким образом, предложенный подход к моделированию технологических свойств и модели регрессионной неаддитивности и "квазиаддитивности", соответствующие представлениям об образовании промежуточных сольватов и ассоциатов УВ, с высокой точностью описывают большой массив экспериментальных данных для нефтяных систем, в том числе, и существенно неаддитивных свойств нефтяных систем, прежде всего вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г. А. Физико-химические свойства бинарных растворителей. /Справ. изд. — Л.: Химия, 1988. — 688 с.
2. Шапаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. — М.: ВШ. — 1976. — 296 с.
3. Куликова И. А., Сваровская Н. А. и др. Оценка энтальпийных характеристик нефтяных систем по данным калориметрических исследований. /Препринт № 6 ТФ СО АН СССР. — Томск: СО АН СССР. — 1991. — 44 с.
4. Сваровская Н. А., Марасанова И. В. и др. Физико-химические основы прогнозирования неаддитивности свойств нефтяных систем. /Сб. научн. тр. по межвуз. НТК "Нефтегазовые ресурсы" — М.: ГАНГ. — 1994. — С. 181–185.
5. Kravtsov A. V., Svarovskaya N. A., Marasanova I. V. Studies on the Behavior of Liquid hydrocarbon. // React. Kinet. Cotel. Lett. — 1995. — Vol. 55. — N. 1. — P. 59–67.
6. Сваровская Н. А., Марасанова И. В., Яблонский Г.С. Учёт физико-химических закономерностей при моделировании свойств лёгких нефтяных систем. — Томск: ТПУ. — 1997. — 48 с.

УДК 66.01

ИССЛЕДОВАНИЯ БАТАРЕЙНОГО СЕПАРАТОРА С ЦИКЛОННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ ПРИМЕСИ

М.В. ВАСИЛЕВСКИЙ, А.Т. РОСЛЯК, Е.Г. ЗЫКОВ

В работе представлены результаты обследования промышленного сепаратора природного газа, установлены причины снижения эффективности пылеулавливания, проведены модельные испытания и определены возможные варианты повышения эффективности батарейных сепараторов.

Опыт эксплуатации крупнейшего в мире производства метанола из природного газа на Томском нефтехимическом комбинате выявил в первые годы важную проблему, связанную с преждевременным выходом из строя дорогостоящих компрессорных установок. Обследования, проведенные авторами статьи и работниками комбината, установили, что в поступающем из магистрального газопровода природном газе имеются твердые включения. Специально проведенные исследования по улавливанию из газопровода твердых примесей и их анализу показали, что твердые включения представляют собой частицы с размерами 1–5 мкм, которые активно агломерируют, в осадке — частицы 15–100 мкм. По результатам рентгеноструктурного анализа твердые включения являются частицами кварца, кремния и окислов железа ($\rho_n = 2,4 \text{ г/см}^3$).

На входе в компрессор в соответствии с проектной технологической схемой установлен сепаратор для очистки газа от жидких углеводородных частиц. Он состоит из трех расположенных одна над другой секций: секция сбора примеси, секция ввода газа и распределения его по сепарирующим элементам, секция сбора и вывода очищенного газа. Сепарационные элементы (рис. 1) представляют собой циклончики с корпусом диаметром 57, высотой 190 мм, имеют выводной патрубок диаметром 35 мм и закручиватель, состоящий из трех лопастей, имеющих загиб от осевого направления на четверть оборота. Выводной патрубок во входной части имеет конфузор, так что зазор между корпусом и кромкой составляет 4,5 мм. Угол наклона на выходе из закручивателя $\beta = 50^\circ$. Все лопатки циклончиков имеют одинаковое направление закрутки — по часовой стрелке. Конусная часть корпуса имеет высоту 40 мм, диаметр разгрузочного отверстия — 25 мм. Циклонные элементы расположены в корпусе сепаратора на окружностях в следующих количествах (r — радиус, n — количество элементов) (см. таблицу 1).

Таблица 1

$2r$	1240	1110	980	850	720	590	460	330
n	52	45	40	36	30	23	18	11

В секторе со стороны входа газового потока элементы отсутствуют. Периферийные циклончики расположены выше остальных приблизительно на высоту корпуса циклончика.