

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.А.Новиков, Н.В.Чухарева

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ТРАНСПОРТА И ХРАНЕНИЯ НЕФТИ И ГАЗА**

Учебное пособие

**Издательство ТПУ
Томск 2005**

УДК 665.6 (075.8)

П

Новиков А.А., Чухарева Н.В.

П Физико-химические основы процессов транспорта и хранения нефти и газа. Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 111 с.

Представлены основные теоретические и методические вопросы, позволяющие решать разнообразные технологические задачи транспорта и хранения нефти и газа, связанные с равновесием «Жидкость-пар» многокомпонентных углеводородных смесей. Приведена характеристика и методы расчета физико-химических и тепловых свойств нефти и природного газа, технологические характеристики – ИТК, линия однократного испарения, разгонка по Энглеру. Методы компьютерного расчета равновесия «Жидкость-пар» иллюстрируются примерами исследования нефтей месторождений Западной Сибири, типовыми примерами технологических расчетов.

Предназначено для студентов дневного и заочного обучения направления 130500 «Нефтегазовое дело», специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ».

УДК 665.6 (075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

*Профессор, Доктор химических наук к ЮГУ
Клименко Л.С.*

*Профессор, доктор физико-математических наук ТГУ
С.Н. Харламов*

© Томский политехнический университет, 2005

© Оформление. Издательство ТПУ, 2005

Содержание

Введение	5
1. Общие сведения об углеводородном сырье.....	6
1.1. Современные представления об образовании нефти и газа	7
1.2. Добыча углеводородного сырья	9
1.3. Транспорт нефти и газа.....	11
1.3.1. Водный транспорт нефти и газа.....	11
1.3.2. Железнодорожный транспорт нефти и газа.....	12
1.3.3. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и газа	12
2. Физико – химическая характеристика углеводородного сырья	20
2.1. Химический состав нефти	21
2.1.1. Элементный состав	21
2.1.2. Фракционный состав.....	22
2.1.3. Углеводородный состав.....	23
2.1.4. Гетероатомные соединения нефти	28
2.1.5. Смолисто–асфальтеновые вещества	33
2.2. Физические свойства углеводородного сырья	34
2.2.1. Определение компонентного состава нефти и газа	36
2.2.3. Средняя температура кипения нефти и нефтяных фракций.....	40
2.2.4. Молярная масса	40
2.2.5. Характеризующий фактор.....	41
2.2.6. Давление насыщенных паров.....	42
2.2.7. Критические и приведенные параметры нефти и газа	43
3. Контроль качества нефти на магистральных газопроводах.....	47
3.1. Технические требования к качеству нефти на магистральных газопроводах	47
Согласно действующим в Российской Федерации стандартам, процедура контроля качества нефти требует проведения ряда испытаний, которые, согласно ГОСТ Р 51858-2002 подразделяются на:	48
3.2. Методы оценки качества нефти.....	46
3.2.1.Определение плотности.....	46
3.2.2. Определение массовой доли воды.....	47
3.2.3. Массовая доля серы	48
3.2.4. Определение хлористых солей	49
3.2.5. Определение парафинов	50
3.2.6. Определение содержания механических примесей.....	51
3.2.7. Определение давления насыщенных паров.....	52
3.2.8. Определение массовой доли сероводорода и легких меркаптанов	52
3.2.9. Определение содержания хлорорганических соединений.....	53

3.2.10. Определение фракционного состава	54
3.2.11. Определение зольности	54
3.3. Кривые ИТК и характеристика узких фракций.....	54
3.4. Определение фракционного состава. Разгонка по Энглеру.	55
3.5. Однократное испарение.....	57
3.6. Связь температур ИТК, ОИ и разгонки по Энглеру.....	62
4. Контроль качества природного и попутного нефтяного газа на магистральных газопроводах.....	63
4.1. Технические требования к качеству газов на магистральных газопроводах	63
4.2. Методы оценки качества	65
4.2.1. Определения интенсивности запаха природного газа.....	65
4.2.2. Определения числа Воббе	66
4.2.3. Определения содержания сероводорода и меркаптановой серы.....	67
4.2.4. Определения состава углеводородных газов	68
4.2.5. Определения содержания механических примесей.....	69
4.2.6. Определения содержания кислорода	69
5. Равновесие фаз	69
5.1. Законы состояния идеальных и реальных газов.	69
5.1.1. Идеальные газы	70
5.1.2. Реальные газы.	72
5.2. Равновесие между паровой (газовой) и жидкой фазами.	73
5.3. Расчет однократного испарения.	75
5.3.1. Постановка задачи.....	76
5.3.2. Исходные данные.	76
5.3.3. Алгоритм расчета.	77
5.3.4. Построение линии однократного испарения.....	92
5.3.5. Эффективность однократного испарения.....	93
5.3.6. Моделирование разгонки по Энглеру.	95
5.3.7. Типовые задачи расчета однократного испарения.	97

Введение

Условные обозначения:

t	– температура, °С,
T	– температура, К,
P	– давление, Па,
V	– объемная скорость потока, м ³ /с,
N	– число компонентов (фракций) в смеси, $i = 1, \dots, n$ – номер компонента (фракции) по возрастанию температуры кипения,
$\%_{\text{мс,мл,об},i}$	– массовые, мольные, объемные проценты содержания компонентов в смеси,
$S\%_{\text{мс,мл,об}}$	– суммарное содержание компонентов (фракций),
ρ_i, ρ, ρ^{20}	– плотность компонентов (фракций), смесей, г/мл, кг/м ³ , относительная,
M_i, M	– молярная масса компонентов (фракций), смеси, г/моль, кг/кмоль,
ИТК	– кривая истинной температуры кипения фракций нефтяной смеси,
n^D	– показатель преломления,
$t_{\text{нк},i}$	– начало кипения фракции по ИТК, °С,
$t_{\text{кк},i}$	– конец кипения фракции по ИТК, °С,
$t_{\text{ср},i}$	– средняя температура кипения фракции по ИТК, °С,
$t_{\text{НОИ}}, t_{\text{КОИ}}$	– температура начала, конца однократного испарения фракций, смеси, °С,
$X_{\text{мс,мл,об},i}$	– массовые, мольные, объемные доли компонента (фракции) в потоке, жидкая фаза,
$Y_{\text{мс,мл,об},i}$	– массовые, мольные, объемные доли компонента (фракции) в потоке, паровая фаза,
ml_i, ml	– мольный поток, покомпонентный, общий, моль/с,
ms_i, ms	– массовый поток, покомпонентный, общий, кг/с,
P_i	– парциальное давление компонента газовой смеси i , Па,
$P_{\text{н},i}$	– давление насыщенных паров компонента (фракции) i , Па,
k_i	– константа фазового равновесия компонента (фракции) i ,
$e_{\text{мл,мс,об}}$	– доля отгона исходного потока, мольная, массовая, объемная,

$$e_{\text{мл}} = ml_y/ml_0 = ml_y/(ml_x+ml_y),$$

$$e_{\text{мс}} = ms_y/ms_0 = ms_y/(ms_x+ms_y).$$

1. Общие сведения об углеводородном сырье

Нефть (от турецкого *neft*, от персидского *нефт*; восходит к аккадскому *napatum* – вспыхивать, воспламенить), подвижная маслянистая горючая жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом, распространенная в осадочных породах; важнейшее полезное ископаемое. Нефть образуется вместе с газообразными углеводородами обычно на глубине более 1,2 – 2,0 км; залегает на глубинах от десятков метров до 5 – 6 км. Основные залежи нефти располагаются на глубине 1 – 3 км. Вблизи земной поверхности нефть преобразуется полутвердый асфальт, битумы.

Мировые запасы нефти, по прогнозу, достигают 250 – 270 млрд. т. Месторождения нефти выявлены на всех континентах и на значительной площади прилегающих акваторий. Примерно 85% нефти добывается на крупнейших месторождениях, составляющих 5% от общего их числа. Современными методами можно извлечь до 70% заключенной в пласте нефти при среднем коэффициенте извлечения 0,3 – 0,4, т.е. извлекаемые запасы составляют только 30 – 40% от общего количества нефти на данном месторождении.

Главными нефтяными регионами Российской Федерации являются: Краснодарский край, Урало-Сибирский регион, Восточная и Западная Сибирь.

Мировые запасы газа, по прогнозу, достигают 120 триллионов кубометров. Страной с наибольшими запасами природного газа является Россия. Начальные разведанные запасы природного газа на сегодняшний период составляют более 57000 млрд. м³. Главными газодобывающими и перспективно газоносными регионами Российской Федерации являются Западная и Восточная Сибирь, Северные районы (Республика Коми и восток архангельской области), Прикаспийский и Волго-Уральский районы (Астраханская, Оренбургская области), а также шельфы арктических морей. Последние являются общенациональным стратегическим резервом развития поисков, разведки и разработки газосодержащих месторождений в XXI столетии.

Западная Сибирь является крупнейшей нефтегазоносной провинцией России, обеспечивающей более 90 % ее добычи газа. Первый фонтан газа был получен в 1953 г. На Березовском месторождении. Открытие в 1965–1969 гг. крупнейших газовых месторождений Медвежьего, Уренгойского, Ямбургского и других, позволило организовать крупномасштабную добычу газа и довести ее до более чем 540 млрд.м³.

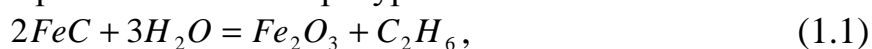
Согласно прогнозу Минприроды, прирост запасов углеводородов в 2005 году составит 4,2 млрд. тонн условного топлива, в том числе на суше – 2 млрд. тонн. Ожидаемое увеличение объема запасов связано с 2-х кратным увеличением числа объектов, выставляемых для геологического изучения. На эти работы из средств федерального бюджета по нефти и газу в 2005 году выделено более 4,5 млрд. рублей.

1.1. Современные представления об образовании нефти и газа

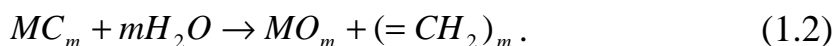
Выдвинуто много теорий, объясняющих происхождение нефти и газа. Основные из них – неорганическая и органическая.

К **неорганическим теориям** происхождения нефти относятся минеральная, или карбидная (Д.И. Менделеев, 1877), космическая (В.Д. Соколов, 1889), вулканическая (Ю. Кост, 1905). Общее для этих и менее распространенных неорганических теорий – синтез углеводородов путем взаимодействия карбидов металлов с водой и кислотами (идея Менделеева), а также по схеме Фишера–Тропша из водорода и оксидов углерода.

Согласно гипотезе минерального происхождения нефти синтез углеводородов нефти происходил из простых исходных веществ – С, Н₂, СО, СО₂, СН₄, Н₂О при высоких температурах:



или в общем виде:



Образовавшиеся углеводороды поднимались затем в верхнюю часть земной коры, где они конденсировались и накапливались в пористых осадочных породах. В глубинных породах действительно найдены карбиды ряда элементов, но крупных скоплений они не образуют. Поэтому процесс образования углеводородов в огромных количествах, которые известны в природе, объяснить очень трудно.

В 1892 г. Н.А. Соколовым была выдвинута гипотеза космического происхождения нефти - минеральный синтез углеводородов из простых веществ на первоначальной, космической стадии формирования Земли. Образовавшиеся углеводороды находились в газовой оболочке, а по мере остывания поглощались породами формировавшейся земной коры. Высвобождаясь затем из остывавших магматических пород, углеводороды поднимались в верхнюю часть земной коры, где образовывали скопления. В основе этой гипотезы лежали факты о наличии углерода и водорода в хвостах комет и углеводородов в метеоритах. В атмосфере Юпитера и Титана, а также в газопылевых облаках обнаружены в небольших количествах С₂Н₂, С₂Н₄, С₂Н₆, С₃Н₈.

В первой половине XX века интерес к гипотезе минерального происхождения нефти в основном был потерян. Поиски нефти велись исходя из представлений о ее органическом происхождении.

Геологические доказательства минеральной гипотезы – наличие следов метана и некоторых нефтяных углеводородов в глубинных кристаллических породах, в газах и магмах, извергающихся из вулканов, проявления нефти и газа по некоторым глубинным разломам – являются косвенными и всегда допускают двойную трактовку. Но главное доказательство состоит в большом сходстве химических и геохимических показателей многих углеводородных соединений нефти с аналогичными компонентами живого вещества организмов и биогенного органического вещества современных осадков и древних осадочных пород.

Большая часть геологических и геохимических наблюдений, накопленных в мировой науке о нефти, подтверждают теорию *органического (биогенного) происхождения* нефти.

Теорию образования нефти из органических илов впервые предложил в 1904 году Г. Потонье. Наибольший вклад в развитие органической теории принадлежит И. М. Губкину («Учение о нефти», 1932 г.).

Известно, что при нагревании сапропелевых сланцев до 150 – 170 °С начинается слабое термическое разложение органического вещества. Образуется много асфальтово-смолистых веществ, содержащих все основные классы нефтяных углеводородов, а также газы (диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 , сероводород H_2S) и пирогенетическая вода.

Тот же самый процесс термического (или термокаталитического) разложения происходит и в природных условиях, при погружении содержащих сапропелевое органическое вещество отложений под накапливающимися над ними более молодыми осадками. Только в природных условиях он протекает крайне медленно, со скоростью погружения осадков обычно от 50 – 100 до 300 м/млн. лет. Опускание на глубину 2 – 3 км, характеризующуюся распространением большей части залежей образовавшейся нефти и температурой до 150 – 160 °С, осуществляется за время от 10 до 60 млн. лет.

1.2. Добыча углеводородного сырья

Добыча нефти из земных недр производится с помощью буровых скважин. Нефть, извлекаемая из скважин, содержит пластовую воду (200–300 кг/т) с растворенными минеральными солями (до 10–15 кг/т), попутный газ: газы органического (от CH_4 до C_4H_{10}) и неорганического (H_2S , CO_2) происхождения (50–100 м³/т), механические примеси (песок, глина, известняк). Перед транспортировкой потребителям от нефти отделяют газы, механические примеси, основную часть воды и солей.

На отечественных нефтепромыслах эксплуатируются различные системы промыслового сбора и транспортирования сырой нефти, отличающиеся условиями перемещения нефти, схемой подготовки нефти. Старейшая – самотечная система, при которой перемещение нефти происходит за счет превышения отметки устья скважины над отметкой замерной установки.

Самотечные системы сбора нефти имеют ряд существенных недостатков: из-за низкой скорости движения потока жидкости в них образуются отложения механических примесей, солей, парафина; из-за наличия открытых мерников и резервуаров велики потери газа и легких фракций, достигающие 3% от общего объема нефти. Эти системы трудно автоматизируются и требуют многочисленного обслуживающего персонала.

На смену негерметизированным схемам, эксплуатация которых была связана с потерями газа и легких фракций, пришли различные герметизированные высоконапорные системы сбора нефти, газа и воды, технологическая схема которых определяется величиной и формой площади месторождения, рельефом местности, физико-химическими свойствами нефти.

Сырая нефть под собственным давлением поступает на групповые замерные установки, где происходит измерение количества нефти. Затем нефть перемещается на дожимную насосную станцию, в составе которой имеются сепараторы первой степени для отделения газа от нефти. Газ поступает на газоперерабатывающий завод, а нефть – на установку подготовки нефти (УПН). На УПН проводятся вторая и третья степени сепарации газа от нефти, обезвоживание и обессоливание нефти. Вода очищается и закачивается в пласт через нагнетательные скважины. Обезвоженная и обессоленная нефть направляется в товарные резервуары.

С помощью герметизированных систем устраняют потери легких фракций нефти, создают возможность транспортирования нефти по всей

площади месторождения за счет установки дожимных насосных станций.

Добыча природных газов. Месторождения горючих газов подразделяют на:

- газовые, в которых скопление газов не связано с другими полезными ископаемыми;
- газонефтяные, где газообразные углеводороды растворены в нефти или находятся над нефтяной залежью в виде так называемой газовой шапки;
- газоконденсатные, в которых газ обогащен жидкими углеводородами.

Газ, как и нефть, извлекают из земли через сеть скважин. Поскольку он находится в земных недрах под высоким давлением, для его добычи применяют, как правило, фонтанный способ. Чтобы газ начал поступать на поверхность, достаточно открыть скважину, пробуренную в газоносном пласте. При свободном истечении газа нерационально расходуется энергия пласта, возможно разрушение скважины. Поэтому на головке скважины устанавливают штуцер (местное сужение трубы), ограничивая поступление газа. Разработка газовой залежи продолжается 15 – 20 лет, за это время извлекается 80 – 90% ее запасов.

Поступивший из скважины газ непосредственно на промысле подготавливают к транспортировке. Из него удаляют механические примеси, водяные пары, тяжелые углеводороды, в случае необходимости очищают от серосодержащих соединений.

Стратегию развития сырьевой базы природных газов определяет ОАО «Газпром», обеспечивающий основную добычу газа России. Она реализуется в следующих направлениях:

- разведка месторождений и перспективных структур, на которые получены лицензии;
- получение новых лицензий на месторождения и перспективные структуры нераспределенного фонда;
- создание совместных предприятий с фирмами–владельцами лицензий на право разработки газовых месторождений.

В середине февраля 2005 года ОАО «Газпром», приступил к первому этапу освоения Южно – Русского месторождения, которое станет основой сырьевой базы для поставок газа в Германию и Великобританию по Северо – Европейскому газопроводу. Запланированное начало добычи газа на этом месторождении – не позднее 2007 года.

1.3. Транспорт нефти и газа

С промыслов на предприятия по переработке нефть подается трубопроводным, водным (танкеры, баржи) и железнодорожным (цистерны) транспортом, согласно требованиям ГОСТ 1510-84.

Объективно сложилось так, что большинство нефте- и газопромыслов находится, как правило, на больших расстояниях от нефтегазоперерабатывающих заводов. Так, длина маршрута доставки нефти из районов Крайнего Севера нашей страны, например Уренгоя, в страны Западной Европы – почти 5 тыс.км. Объемы внутренних и международных (и межконтинентальных) перевозок нефти и газа за последние годы увеличивались быстрыми темпами и исчислялись соответственно сотнями миллионов тонн и миллиардами кубометров. К тому же следует особо отметить, что нефть и газ в открытой или негерметичной таре нельзя перевозить – улетучивается часть продукта, и это исключительно опасно. Летом на солнце закрытый сосуд с нефтью нагревается, что может привести к взрыву, а зимой – застывает. При случайной искре нефть и газ загораются. При пожаре нельзя их тушить водой. Известны десятки трагедий, возникших при транспортировке нефте- и газогрузов с тяжелыми последствиями для людей и окружающей природы. Поэтому транспортировка нефти, особенно природного газа предьявляет помимо экономической эффективности особо повышенные требования по обеспечению высокой надежности, герметичности, противопожарной и экономической безопасности транспортных средств.

1.3.1. Водный транспорт нефти и газа

Одним из наиболее дешевых, экономичных и технически совершенных видов транспорта нефти и газа на расстояния, измеряемые тысячами километров, является *морской нефтеналивной флот*, особенно когда речь идет о транспортировке их с одного континента на другой. В послевоенный период мирового нефтяного бума объемы морских перевозок возрастали интенсивно - пропорционально темпам роста нефтедобычи, затем стабилизировались. Вводились в эксплуатацию во все возрастающих количествах крупнотоннажные танкеры - нефтевозы с грузоподъемностью 100 – 250 тыс.т и гигантские супертанкеры водоизмещением до 750 тыс.т. Создан также флот танкеров-газовозов, например, для перевозки метана из Алжира в США. У них на борту работают специальные компрессорные и холодильные установки, обеспечивающие жидкофазное состояние метана (-80°C и давление 5 – 6 МПа) в многочисленных «термосах».

1.3.2. Железнодорожный транспорт нефти и газа

Большое распространение в перевозке нефти в мире и нашей стране получил *железнодорожный транспорт*, уступающий по объемам перевозок трубопроводному. Организация нефтеперевозок этим способом не требует особо сложных технических решений. Для этой цели используются специальные цилиндрические сосуды, укрепленные на рамах железнодорожных вагонов, – нефтеналивные цистерны. Этот вид транспорта удобен для доставки нефти в районы, удаленные от трубопроводных магистралей.

1.3.3. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и газа

На суше наиболее экономична и надежна *транспортировка нефти и газа по трубопроводам внутренним, местным и магистральным*. Себестоимость перекачки нефти в 2 – 3 раза ниже, чем стоимость перевозки по железной дороге. Сеть магистральных нефтепроводов связывает нефтедобывающие районы Урала и Поволжья, Западной Сибири, Республики Коми с нефтеперерабатывающими заводами. Перемещение нефти и газа по трубопроводам в нашей стране по темпам роста грузооборота намного опередила другие виды транспорта. Доля их в общем объеме перевозок быстро росла и достигла почти трети общего грузооборота страны, а в перевозке нефти – до 85%. Столь стремительные темпы объясняются исключительно высокой экономичностью трубопроводного транспорта.

В связи с разделением трубопроводов по территориальной принадлежности между государствами – бывшими СССР – в настоящее время только Россия обладает единой нефтепроводной системой.

Магистральные нефтепроводы предназначены для транспортирования больших грузопотоков нефти на значительные расстояния. Поэтому к магистральным трубопроводам относятся трубопроводы протяженностью свыше 50 км и диаметром от 219 мм и выше.

Согласно строительным нормам и правилам СНиП 02.05.06–85, в зависимости от диаметра нефтепроводы подразделяют на 4 класса, представленные в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Подразделение на классы нефтепроводов

Класс	Диаметр трубопровода
1	при условном диаметре от 1000 до 1220 мм включительно

2	при условном диаметре от 500 до 1000 мм
3	при условном диаметре от 300 до 500 мм
4	300 мм и менее

Магистральные трубопроводы и их участки подразделяются на категории, требования к которым определяются условиями работы, объемом неразрушающего контроля сварных соединений и величиной испытательного давления.

Магистральный нефтепровод (МНП) состоит из следующих комплексов сооружений:

- подводящие трубопроводы, связывающие источники нефти с головными сооружениями МНП;
- головная перекачивающая станция, на которой производится приемка нефти, смешение или разделение их по сортам, учет и перекачка на следующую станцию;
- промежуточные перекачивающие станции, с помощью которых нефть, поступающая с предыдущей станции, перекачивается дальше;
- конечный продукт, где нефть принимается из трубопровода;
- линейные сооружения трубопровода, к которым относятся собственно трубопровод или линейная часть, линейные технологические колодцы на трассе, станции катодной и проектной защиты, дренажные установки, а также переходы через естественные или искусственные препятствия (реки, дороги и т.д.). Кроме того, сюда относят линии связи, дома обходчиков, вертолетные площадки грунтовые дороги, прокладываемые вдоль трассы трубопровода.

Линейная часть магистрального нефтепровода включает устройства приема и пуска скребков (для очистки внутренней полости магистральных нефтепроводов), разделителей, диагностических приборов, а также блокировочные трубопроводы.

Для уменьшения расхода металла на магистральном нефтепроводе используются высокопрочные стальные трубы. Предел прочности стали не ниже 588 МПа. Запорная арматура устанавливается на трубопроводе через 15–20 км с учетом рельефа местности таким образом, чтобы розлив нефти в случае возможной аварии был минимальным. Устройства приема и пуска скребка размещаются на расстоянии друг от друга до 300 км и, как правило, совмещаются с нефтеперекачивающими станциями.

На нефтеперекачивающих станциях основными сооружениями являются резервуары, которые объединяются в резервуарные парки, служащие для:

1. компенсации неравномерности приема–отпуска нефти на границах участков транспортной цепи;
2. учета нефти;
3. достижения требуемого качества нефти (отстаивание от воды, механических примесей и т);

В соответствии с этим резервуарные парки размещаются на головной перекачивающей станции, на границах эксплуатационных участков, в местах подкачки нефти с близлежащих месторождений или сброса нефти попутным потребителями. Согласно «Норм проектирования» ВНТП 2–86 суммарный полезный объем резервуарных парков нефтепроводов зависит от диаметра и протяженности и выбирается в соответствии с табл. 1.2.

Таблица 1.2

Рекомендуемые суммарные полезные объемы резервуарных парков нефтепроводов*

Протяженность магистрального нефтепровода, км	Диаметр, мм			
	630 и менее	720,820	1020	1220
До 200	1,5	2	2	2
Свыше 200 до 400	2	2,5	2,5	2,5
Свыше 400 до 600	2,5	2,5/3	2,5/3	2,5/3
Свыше 600 до 800	3	3/3,5	3/4	3,5/4
Свыше 800 до 1000	3/3,5	3/4	3,5/4,5	3,5/5

* единица измерения – суточный объем перекачки

Примечания: 1) в числителе – цифры для нормальных условий; в знаменателе – когда не менее 30% от протяженности проходит в условиях заболоченных и горных участков; 2) при протяженности нефтепровода больше 1000 км к размеру емкости по табл. 1.2. добавляется объем резервуарного парка, соответствующего длине остатка.

В основном, в системе магистральных трубопроводов применяют согласно ГОСТ 1510–84 вертикальные стальные и железобетонные резервуары.

Резервуары бывают наземные и подземные. Подземными называются резервуары, у которых наивысший уровень разлива нефти не менее чем на 0,2 м ниже наименьшей планировочной отметки прилегающей площадки. Остальные резервуары относятся к наземным.

На резервуарах устанавливаются:

- оборудование, обеспечивающее надежную работу резервуаров и снижение потерь нефти (дыхательная арматура, приемораздаточные патрубки с хлопушкой, средства защиты от внутренней коррозии, оборудование для подогрева нефти);
- оборудование для обслуживания и ремонта резервуаров;
- противопожарное оборудование;
- приборы контроля и сигнализации.

Общая протяженность нефтепроводов по территории РФ более 48 тыс. км. Нефть транспортируется по трубопроводам диаметром 300 – 1220 мм, причем более 40% от общей протяженности приходится на долю нефтепроводов диаметром 800 – 1220 мм. Рабочее давление в магистральных нефтепроводах обычно достигает от 5 до 7,5 МПа. По длине магистральных нефтепроводов размещается сеть промежуточных перекачивающих станций, оснащенных более чем 322 насосами производительностью 125 – 12500 м³/ч, с развиваемым напором до 2,1 МПа.

Согласно ГОСТ 1510–84 транспортирование нефти различной степени подготовки, по магистральным нефтепроводам допускается производить последовательной перекачкой в соответствии с нормами по последовательной перекачке при условии сохранения качества нефтей и нефтепродуктов в пределах, установленных стандартами. Температура нефтей (кроме нефтей, транспортируемых с подогревом), предназначенных для перекачки по стационарным магистральным нефтепроводам, не должна быть выше 30 °С,

Для предотвращения коррозионного разрушения нефтепроводов и защиты от блуждающих токов применяют антикоррозионную изоляцию и электрохимические методы защиты. При перекачке высоковязкой и высокосаistyающей нефти сооружают станции подогрева, совмещая, где это возможно, с перекачивающими станциями.

В российской системе магистральных нефтепроводов сложилась следующая ситуация. С одной стороны, действующая система магистральных трубопроводов загружена на 50% проектной мощности, что обусловлено падением добычи нефти в традиционных районах. С другой стороны, дальнейшее развитие перспективных направлений во многом зависит от освоения и разработки новых нефтяных месторождений, расположенных в неосвоенных регионах: север европейской части России – республика Коми, Архангельская, Тюменская область, Восточная Сибирь, транзит нефти стран СНГ на экспорт по территории России.

Перспективы развития трубопроводного транспорта нефти в России связаны с осуществлением нескольких проектов:

- транзит нефти Тенгизского месторождения к Черному морю;
- расширение пропускной способности Балтийских трубопроводных систем с 50 до 60 млн. тонн нефти в год;
- расширение нефтепровода Тихорецк – Новороссийск;
- интеграция системы нефтепроводов «Дружба» и «Адрия»;
- проектирование и строительство нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан (ВСТО) для поставки нефти в страны Азиатско-Тихоокеанского Региона.

Строительство нефтепровода в восточном направлении – важная энергетическая стратегия России до 2020 года, согласно которой объемы добычи нефти к 2010 и 2020 годам составят соответственно 490 и 520 млн.т. Добыча нефти к 2010 г. уже может достичь 550–600 млн.т.

Проект нефтепровода ВСТО протяженностью 4200 км планируется, согласно данным ОАО «АК «Транснефть» [X] реализовать в два этапа. До середины 2008 года предстоит построить участок от Тайшета до Сковородино. Параллельно начнется возведение нефтеналивного терминала в бухте Перевозной, куда нефть из резервуарного парка Сковородино объемом в 30 млн тонн в год будет доставляться железнодорожным транспортом. До 2010 года с одновременной разработкой² и введением в действие месторождений Восточной Сибири и Якутии планируется построить участок от Сковородино до тихоокеанского побережья и вывести мощность трубопровода на уровень 80 млн тонн в год.

В настоящее время все магистральные нефтепроводы России эксплуатируются ОАО «АК «Транснефть», которая объединяет 10 существующих российских предприятий трубопроводного транспорта нефти, владеющих нефтяными магистралями, эксплуатирующих и обслуживающих их. Крупнейшие нефтепроводы в системе ОАО «АК «Транснефть» представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Крупнейшие нефтепроводы в системе ОАО «АК «Транснефть»

<i>Нефтепроводы</i>	<i>Диаметр, мм</i>	<i>Длина, км</i>
«Дружба», первая нитка	529-1020	5500
«Дружба», вторая нитка	529–720	4500
«Туймазы–Омск–Новосибирск–Красноярск–Иркутск»	720	3662
«Уса–Ухта–Ярославль–Москва»	720	1853

«Усть–Балык–Омск»	1020	964
«Узень–Гурьев–Куйбышев»	1020	1750
«Сургут–Горький–Полоцк»	1020	3250
«Усть–Балык–Курган–Уфа–Альметьевск»	1220	2119
«Александровское –Анжеросудженск–Красноярск–Иркутск»	1220	1766
«Куйбышев–Тихорецк–Новороссийск»	1220	1522
«Нижевартовск–Курган–Куйбышев»	1220	2150

При движении от грузоотправителя до грузополучателя нефть проходит порой до шести таких предприятий. ОАО «АК «Транснефть» выполняет следующие основополагающие задачи: разрабатывает наиболее экономичные способы выполнения заданных требований клиентов, добивается наибольшей прибыли для предприятий трубопроводного транспорта, занимается разработкой нормативных документов, общих для всех правил взаимоотношений, согласование и утверждением этих правил в органах государственного управления.

Магистральные газопроводы. Современный магистральный газопровод состоит из следующих комплексов сооружений:

- головная компрессорная станция, связывающие газопромысловые пункты с сооружениями магистрального газопровода;
- линейные сооружения магистрального газопровода, к которым относятся собственно трубопровод или линейная часть, промежуточные компрессорные станции, газораспределительные станции, подземные хранилища газа, станции охлаждения газа, узлы редуцирования газа, газоизмерительные станции, запорная арматура, узлы пуска и приема очистных устройств и дефектосокопов, узлы сбора и хранения конденсата, устройства для ввода метанола в газопровод, переключки, линия технологической связи, защитные сооружения, отводы от магистрального газопровода, переходы через естественные или искусственные препятствия (реки, дороги и т.д.), аварийный запас труб, вдоль трассовые эксплуатационные дороги, линии электропередач, дом линейного ремонтера–связиста, водосборник (конденсатосборник), система электрохимической защиты, лупинги, вертолетные площадки.
- Конечная газораспределительная станция.

Расстояния между линейными запорными устройствами (кранами) должно быть не более 30 км. При параллельной прокладке двух и более магистральных газопроводов в одном технологическом коридоре

предусматривают соединение их перемычки с запорной арматурой. перемычки следует размещать на расстоянии не менее 40 км и не более 60 км друг от друга у линейных кранов, а также до и после компрессорных станций.

В зависимости от конкретных условий эксплуатации состав сооружений магистрального газопровода может изменяться. Так, на газопроводах небольшой протяженности может не быть промежуточных компрессорных станций. Если в добываемом газе отсутствует сероводород или углекислый газ, то необходимость в

Исходя из величины рабочего давления, согласно строительным нормам и правилам СНиП 02.05.06–85 магистральные газопроводы подразделяют на 2 класса (табл. 1.4):

Таблица 1.4.

Подразделение на классы магистральных газопроводов

Класс	Рабочее давление
1	свыше 2,5 МПа до 10 МПа включительно
2	свыше 1,2 МПа до 2,5 МПа включительно

Протяженность газопроводов Единой Системы газоснабжения России, находящейся в ведении РАО «Газпром» составляет более 149 тыс. км. Перекачку газа осуществляют более 240 компрессорных станций суммарной мощностью 41,7 млн. кВт. Парк газоперекачивающих агрегатов 87% представлен газотурбинными установками. Более 60% газопроводов имеют диаметр 1220-1420мм, и свыше 35% работают под давлением 7,5 МПа.

В годы Великой Отечественной войны были сооружены первые в СССР газопроводы: Похвистнево – Куйбышев, его протяженность составила 135 км, диаметр 300мм и Войвож – Ухта, протяженностью 127 км, диаметром 300 мм. До 1955 г. были построены и введены в эксплуатацию крупнейшие по тем временам магистральные газопроводы Саратов –Москва, протяженностью 800 км, диаметром 325 мм и Дашава – Киев – Брянск – Москва, протяженностью 1300 км и диаметром 530 мм.

В 80–е гг. основным направлением развития газотранспортной системы явилась концентрация газотранспортных мощностей за счет внедрения труб большого диаметра (1220, 1420 мм). В 1982 г. впервые в мировой практике был введен в эксплуатацию газопровод диаметром 1420 мм на участке Медвежье – Надым.

В настоящее время крупнейшими газопроводными участками России являются:

Предполагается, что к 2010 году объем добычи на новых месторождениях составит порядка 100 млрд. кубометров, то есть чуть больше 15% от общего уровня добычи газа в России. Особое развитие получают перспективные сырьевые районы – полуостров Ямал, Восточная Сибирь и Дальний Восток, месторождения шельфовой зоны Карского и Баренцева морей. Освоение этих районов потребует сооружения до 2020 года более 21 тысячи км магистральных газопроводов большого диаметра, а также подводных газопроводов и перемычек.

Одна из важных задач ОАО «Газпром» – это реконструкция и модернизация объектов Единой Системы газоснабжения с целью повышения надежности и эффективности эксплуатации существующих газопроводов (замена отдельных участков труб, ввод новых распределительных газопроводов и перемычек, замена газоперекачивающих агрегатов менее энергоемкими).

Приоритетными задачами ОАО «Газпром» являются:

- Газификация новых районов Европейской части России и Юга Западной Сибири;
- Проект «Ямал–Европа». Строительство системы магистральных газопроводов «Ямал–Европа» ведется поэтапно: расширяются лимитирующие участки Единой Системы газоснабжения и прокладываются новые газопроводы, связывающие действующие мощности на территории России, Белоруссии, Польши, Германии;
- строительство газопровода «Голубой поток», который пройдет из России в Турцию по дну Черного моря;
- разработка совместно с Финской компанией подачи Российского газа через Балтийское море на север Германии за счет строительства нового Северо – Европейского газопровода;
- разработка проекта подачи газа из Западной Сибири в восточные регионы Китая.

Трубопроводный транспорт нефти и газа – достаточно сложная система. Необходимо уложить в сложных геологических и географических условиях в траншее герметичный тысячекилометровый трубопровод большого диаметра через болота, горы, реки и леса, построить промежуточные нефтеперекачивающие станции, обеспечить высокую надежность и безопасность, оснастить средствами контроля и авторегулирования. При эксплуатации трубопроводов возникают трудности, связанные с парафиноотложением или коррозионной агрессивностью перекачиваемых нефти или газоконденсата. Поэтому нефтепроводы часто сопровождают «спутники» – трубы, по которым

подают горячую воду или печи нагрева на перекачивающих станциях. Для борьбы с коррозией синтезированы и применяются при перекачке нефти специальные химические реагенты – ингибиторы коррозии. Кроме того, на технологию транспорта и хранения нефти и газа влияют их физико–химические характеристики и свойства.

2. Физико – химическая характеристика углеводородного сырья

По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры и т.д. Поведение газообразных веществ достаточно полно объясняет кинетическая теория газов, основу которой составляют законы газового состояния Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Эти законы могут быть выражены объединенным уравнением (законом) Клапейрона-Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (\text{Дж}) \quad (2.1)$$

где P – давление, $\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2 = \text{кг м}/\text{с}^2$, V – объем газа, м^3 , n – количество молей вещества, моль, T – температура, К , $R = 8,314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ – газовая постоянная.

Зависимость между парциальными давлениями компонентов P_i газовой смеси и общим давлением P в системе устанавливается законом Дальтона:

$$P = \sum P_i, \quad (2.2)$$

где

$$P_i = P \times Y_{mmi}. \quad (2.3)$$

В соответствии с законом Рауля в условиях равновесия можно записать:

$$P = \sum (P_{n,i} \times X_{mm, i}), \quad (2.4)$$

$$P_{n,i} \times X_{ml, i} = P \times Y_{ml, i}. \quad (2.5)$$

Приведенные выше законы полностью справедливы для идеальных газов. Углеводородные газы и нефтяные пары можно приближенно считать идеальными газами, особенно при невысоких давлениях. При расчетах допустимо использовать все названные законы.

В приложении к газам существуют нормальные и стандартные условия, которые при одном и том же давлении (101,3 кПа) отличаются только температурой (273 К и 293 К, соответственно для нормальных и

стандартных условий). Параметры, характеризующие состояние газа в нормальных условиях, имеют индекс 0 (V_0 , P_0 , T_0) в стандартных - 20 (V_{20} , P_{20} , T_{20}). Приведение объема газа к нормальным или стандартным условиям осуществляется по формулам:

$$V_0 = V \times \left(\frac{T_0 \times P}{T \times P_0} \right), \quad V_{20} = V \times \left(\frac{293 \times P}{T \times P_0} \right). \quad (2.6)$$

2.1. Химический состав нефти

С позиций химии нефть – сложная многокомпонентная и взаиморастворимая смесь около 1000 индивидуальных веществ:

- жидкие углеводороды с числом углеродных атомов до C_{100} и более (до 500 индивидуальных веществ или обычно 80-90% по массе),
- гетероатомные органические соединения (около 5%): преимущественно сернистые, затем кислородные и азотистые,
- металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые),
- растворенные углеводородные газы ($C_1 - C_4$, от десятых долей до 4%),
- вода (от следов до 10%),
- минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1 – 4000 мг/л и более),
- растворы солей органических кислот, механические примеси (частицы глины, песка, известняка).

По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти.

2.1.1. Элементный состав

Основной элементный состав нефти состоит:

- углерод (от 82,5 до 87,0%),
- водород (от 11,5 до 14,5%),
- кислород (от 0,05 до 0,35%, редко до 0,70%),
- азот (до 1,8%),
- сера (до 5,3%, редко до 10%).

Кроме названных, в нефти обнаружено еще более 50 элементов, но в незначительных количествах, в том числе металлы (кальций, магний, железо, алюминий, ванадий, никель, натрий и др) и галогены (хлор и йод).

Содержание указанных соединений и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому говорить о среднем химическом составе нефти можно только условно.

2.1.2. Фракционный состав

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенной температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (НК) и конца кипения (КК). При исследовании качества новой нефти фракционный состав их определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН–2). Это позволяет значительно улучшить четкость разделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в процентах массовых (% масс.) или процентах объемных (% об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают десяти градусные, а затем пятидесяти градусные фракции до температуры КК от 475 до 550 °С. Таким образом, фракционный состав нефти (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (табл. 2. 1).

Таблица 2.1

Основные (широкие) фракции нефти

Фракция	Температурный предел кипения, °С
Бензиновая фракция	выкипает до 180
Бензин легкий	выкипает до 150

Бензин тяжелый	150-200
Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)	140-180
Керосиновая фракция	180-240
Дизельная фракция, соляровый дистиллят, легкий или атмосферный газойль	240-350
Мазут, масляная фракция, остаточный дистиллят	выкипает до 350
<i>Вакуумная перегонка для получения топлив</i>	
Вакуумный дистиллят, вакуумный газойль	350-500
Гудрон	выше 500
<i>Вакуумная перегонка для получения масел</i>	
Легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)	350-420
Средняя масляная фракция (машинный дистиллят)	420-490
Полугудрон, гудрон	выше 400

От температуры начала кипения до 60 °С на перегонном аппарате АРН–2 отгоняется до 10% масс. нефти, до 200° С – от 10 до 40% масс., до 350 °С – от 35 до 65% масс., до 500 °С – от 55 до 85% масс. исходной нефти.

Нефти различных месторождений заметно различаются по фракционному составу – содержанию легких, средних и тяжелых дистиллятов. Большинство нефти содержит 15 – 25% бензиновых фракций, выкипающих до 180 °С, 45 – 55% фракций, перегоняющихся до 300 – 350 °С. Существуют легкие нефти, в которых больше низкокипящих фракций – свыше 63% фракций, выкипающих до 350 °С, а в некоторой нефти их содержание достигает 77%. Добываются также очень тяжелые нефти, в основном состоящие из фракций, выкипающих выше 200 °С [1].

2.1.3. Углеводородный состав

Основными компонентами нефти являются углеводороды – алканы, циклоалканы, арены и гибридные парафино-нафтено-ароматические. Алкенов в сырой нефти, как правило, не содержится. Соотношение между группами углеводородов придает нефти различные свойства и оказывает большое влияние на выбор методов подготовки, транспортировки и переработки нефти.

Алканы нефти C_nH_{2n+2} составляют значительную часть групповых компонентов нефтей и природных газов. Общее содержание их в нефтях составляет до 35% масс. (не считая растворенных газов) и

только в некоторых парафиновой нефти достигает 40 – 50% масс. Наиболее широко представлены в нефти алканы нормального строения и *изо*-алканы, преимущественно монометилзамещенные с различным положением метильной группы в цепи. С повышением молярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. Попутные нефтяные и природные газы практически полностью, а прямогонные бензины чаще всего на 60 – 70% состоят из алканов. В масляных фракциях их содержание снижается до 5 – 20% масс.

Газообразные алканы $C_1 - C_4$: метан, этан, пропан, бутан и изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных, газоконденсатных и нефтяных попутных газов.

Природные газы добывают с чисто газовых месторождений. Они состоят в основном из метана (93 – 99 % масс.) с небольшой примесью его гомологов и неуглеводородных компонентов: сероводорода, диоксида углерода, азота и редких газов (He, Ar и др.). Газы газоконденсатных месторождений и нефтяные попутные газы отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют в значительных концентрациях его газообразные гомологи $C_2 - C_4$ и выше. Поэтому они получили название жирных газов. Из них получают легкий газовый бензин, который является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат сырьем для нефтехимии.

Жидкие алканы от C_5 до C_{15} в обычных условиях представляют собой жидкости, входящие в состав бензиновых ($C_5 - C_{10}$) и керосиновых ($C_{11} - C_{15}$) фракций нефти. Исследованиями установлено, что жидкие алканы $C_5 - C_9$ имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение.

Твердые алканы C_{16} и выше при нормальных условиях – твердые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют в нефти чаще в небольших количествах (до 5% масс.) в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. В парафинистых и высокопарафинистых нефтях их содержание повышается до 10 – 20 % масс.

При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы $C_{18} - C_{35}$ с молярной массой 250 – 500. В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы – церезины ($C_{36} - C_{55}$), отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой молярной массой (500–700) и температурой плавления (65 – 88°C вместо 45 – 54°C у парафинов). Исследованиями установлено, что твердые парафины состоят преимущественно из алканов нормального

строения, а церезины - в основном из циклоалканов и аренов с длинными алкильными цепями нормального и изостроения.

Нафтенновые углеводороды. Циклоалканы (цикланы) входят в состав всех фракций нефти, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80% масс. Бензиновые и керосиновые фракции нефти представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, преимущественно с короткими ($C_1 - C_3$) алкилзамещенными цикланами. Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические конденсированные и реже неконденсированные нафтены с 2 – 4 циклами с общей эмпирической формулой $C_nH_{2n+2-2K_{ци}}$ где n – число атомов углерода, $K_{ци}$ – число циклановых колец.

Полициклические нафтены могут быть представлены гомологами цикланов с одинаковыми или разными циклами мостикового, сочлененного, изолированного и конденсированного типов строения.

Распределение нафтенновых углеводородов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание обычно растет по мере утяжеления фракций, и только в наиболее высококипящих масляных фракциях оно падает. В некоторых нефтях нафтены распределены почти равномерно по фракциям.

Распределение циклоалканов по типам структур определяется химическим составом нефтей и температурными пределами кипения фракций. Для большей части нефти характерно преобладание моно- и бицикланов над остальными нафтенами, особенно в низкокипящих их фракциях. С ростом температуры кипения фракций последовательно повышается доля нафтеннов с большим числом циклов, а моноцикланов - непрерывно снижается.

Ароматические углеводороды. Арены с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2K_a}$ (где K_a – число ареновых колец) – содержатся в нефтях в меньшем количестве (10 – 35% масс.), чем алканы и циклоалканы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов с числом K_a до 4 и более в средних топливных и масляных фракциях.

Распределение их по фракциям нефти различно. В легкой нефти содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенного типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелой нефти содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

В бензиновых фракциях нефти идентифицированы все теоретически возможные гомологи бензола $C_6 - C_9$ с преобладанием

термодинамически более устойчивых изомеров с большим числом алкильных заместителей примерно в следующем соотношении: $C_6:C_7:C_8:C_9 = 1:3:7:8$. В бензинах в небольших количествах обнаружены арены C_{10} , а также простейший гибридный углеводород – индан. В керосино-газойлевых фракциях нефти идентифицированы гомологи бензола C_{10} и более, нафталин, тетралин и их производные. В масляных фракциях найдены фенантрен, антрацен, пирен, и многочисленные их производные, а также гибридные углеводороды с различным сочетанием бензольных и нафтенных колец.

На рис.2.1 – 2.4 приведены тенденции изменения физико-химических характеристик индивидуальных углеводородов: *n*- и *изо*-алканов (НА, ИА), циклоалканов (ЦА) и ароматических углеводородов (АР) с увеличением их температуры кипения: плотности ρ , г/см³ (рис 2.1), молярной массы (рис. 2.2) и показателя преломления n_D^{20} (рис.2.3).

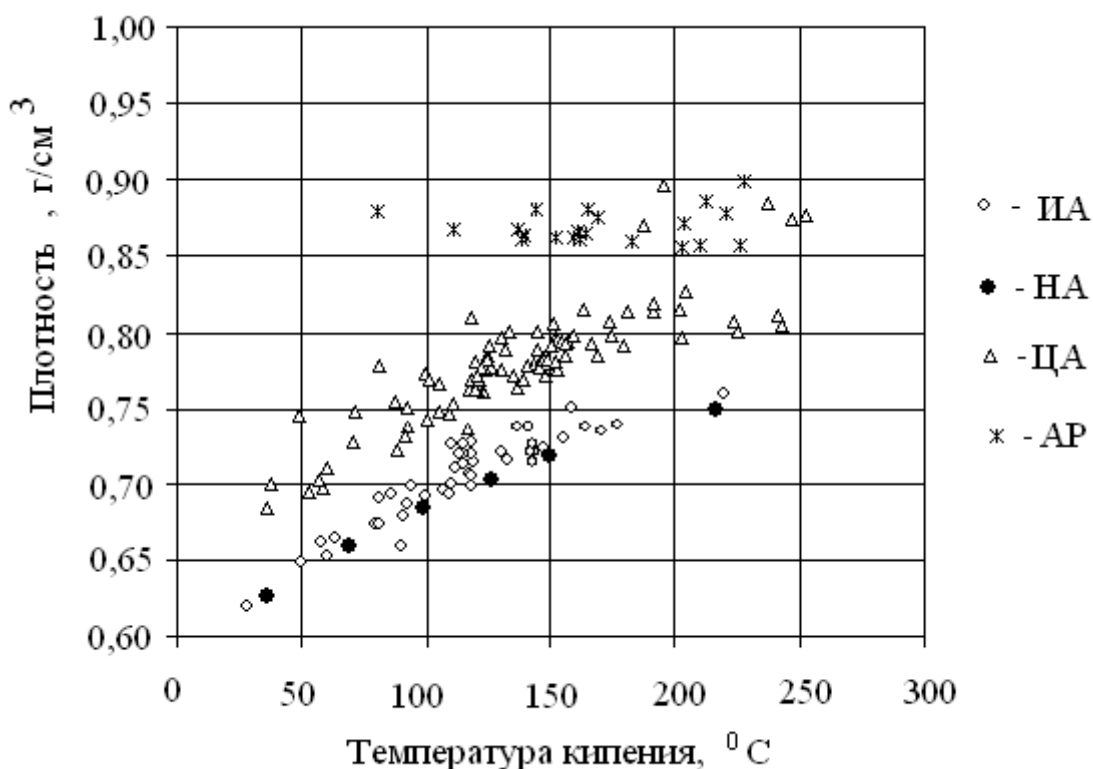


Рис. 2.1 Связь плотности углеводородов и их температуры кипения

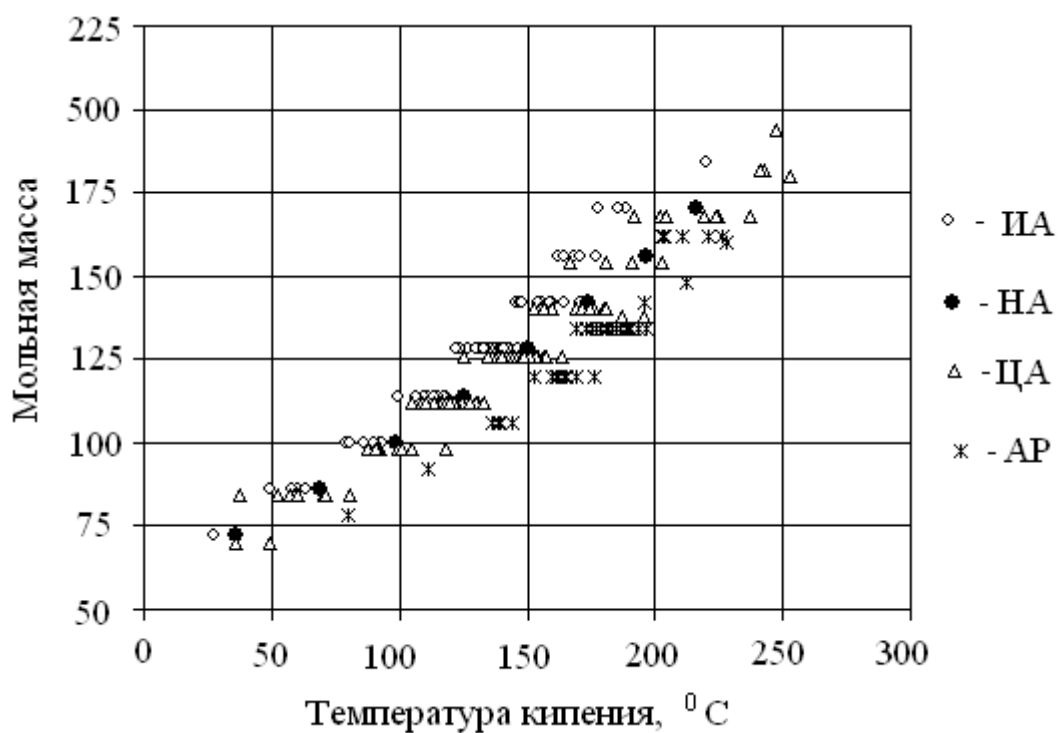


Рис. 2.1. Связь молярной массы углеводородов и их температуры кипения

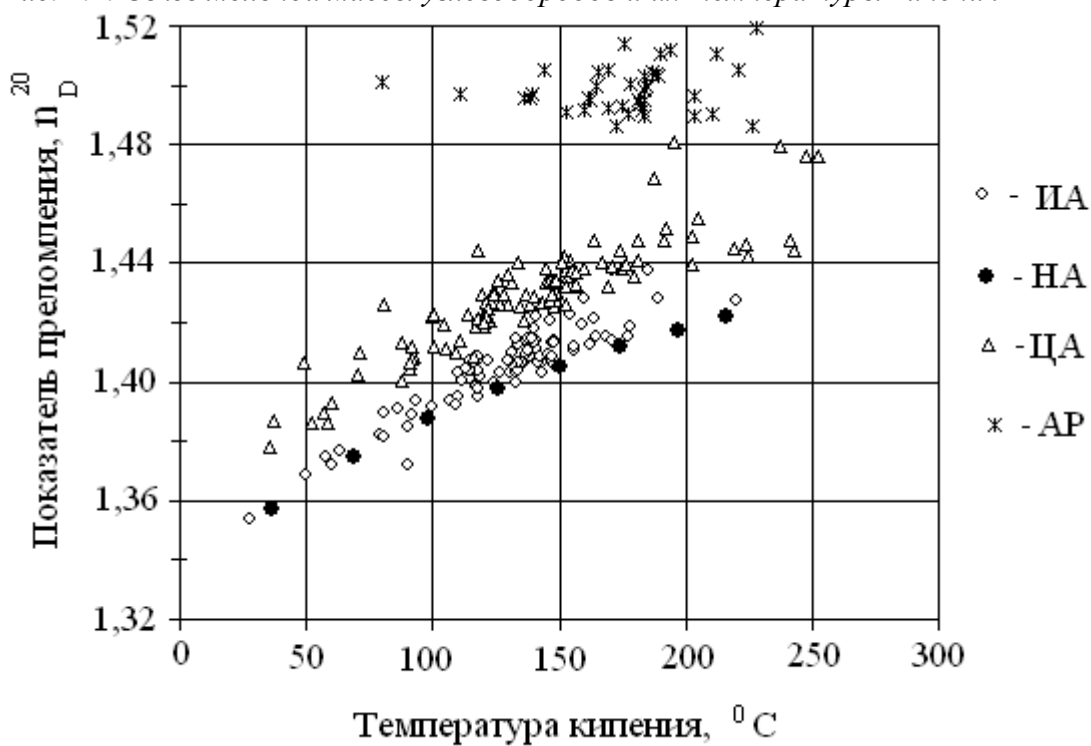


Рис. 2. 3. Показатель преломления углеводородов

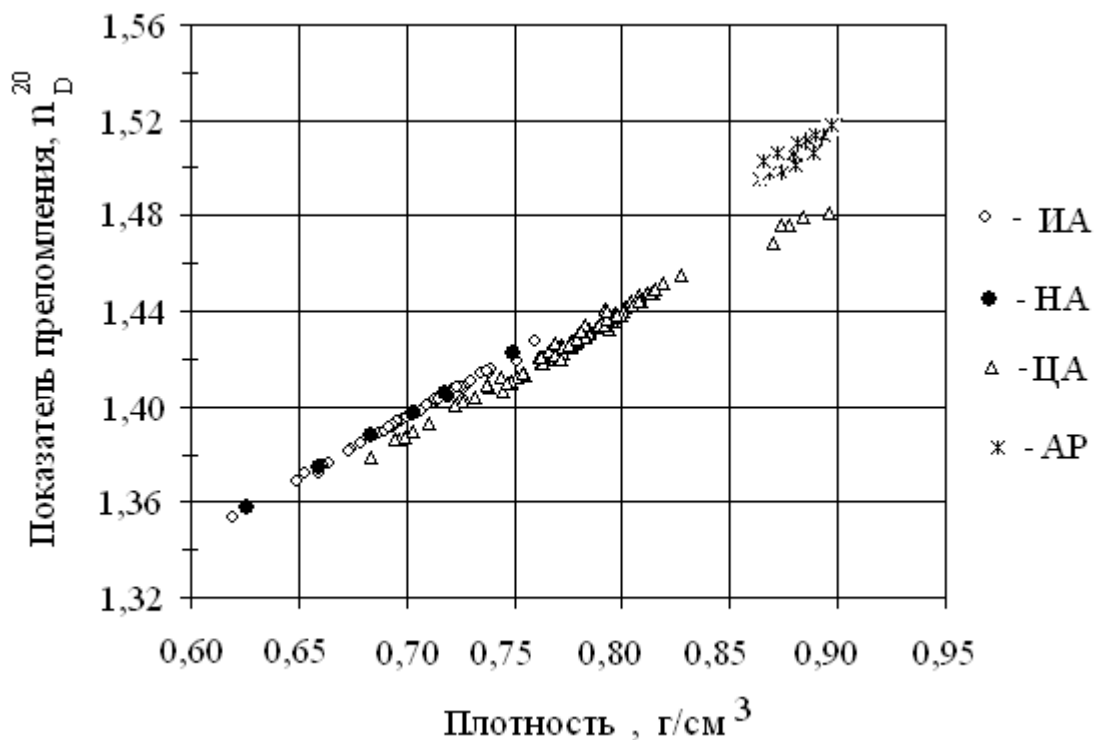


Рис. 2.4. Связь плотности и показателя преломления

На рис. 2.4 показана достаточно «жесткая» связь между плотностью и показателем преломления различных групп углеводородов

Гибридные углеводороды. В молекулах гибридных углеводородов имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклических аренов, моно- и полициклических пяти- или шестикольчатых цикланов и алканов нормального и разветвленного строения. Их условно можно подразделить на следующие 3 типа: алкано–циклановые; алкано–ареновые и алкано–циклано–ареновые. По существу, рассмотренные выше алкилпроизводные циклоалканов и аренов можно отнести к первым двум типам гибридных углеводородов.

В бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие циклано–ареновые углеводороды: индан, тетралин и их алкильные производные. Исследования группового химического состава масляных фракций нефтей показали, что они практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов.

2.1.4. Гетероатомные соединения нефти

Гетероатомные (серо–, азот– и кислородсодержащие) и минеральные соединения, содержащиеся в нефти, являются

нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают качество нефтепродуктов, осложняют транспортировку и переработку.

Между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефти наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: легкие нефти с высоким содержанием светлых фракций бедны гетеросоединениями и, наоборот, ими богаты тяжелые нефти. В распределении их по фракциям наблюдается также определенная закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках.

Серосодержащие соединения. О количестве сернистых соединений в нефти судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Такой анализ является косвенным и не дает точного представления о содержании, распределении по фракциям и молекулярной структуре сернистых соединений в нефти. Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефти. Содержание ее в нефти колеблется от сотых долей до 5 – 6% масс, реже до 14% масс.

Согласно ГОСТ Р 51858–2002, в зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на 4 класса (табл. 2.2.).

Таблица 2.2.

Классы нефти

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %	Метод испытания
1	Малосернистая	до 0,60 включительно	ГОСТ 1437 , ГОСТ Р 51858-2002
2	Сернистая	от 0,61 до 1,80	
3	Высокосернистая	от 1,81 до 3,50	
4	Особо высокосернистая	свыше 3,50	

Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Как правило, их содержание увеличивается от низкокипящих к высококипящим фракциям и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти – гудроне. В нефти идентифицированы следующие типы серосодержащих соединений:

1. элементарная сера и сероводород – не являются непосредственно сероорганическими соединениями, но появляются в результате деструкции последних;
2. меркаптаны – тиолы, обладающие, как и сероводород, кислотными свойствами и наиболее сильной коррозионной активностью;
3. алифатические сульфиды (тиоэфиры) – нейтральны при низких температурах, но термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130 – 160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов;
4. моно- и полициклические сульфиды – термически наиболее устойчивые.

Элементарная сера содержится в растворенном состоянии (до 0,1% масс.) в нефти, связанных с известняковыми отложениями. Она обладает сильной коррозионной активностью, особенно к цветным металлам, в частности, по отношению к меди и ее сплавам.

Сероводород (H_2S) обнаруживается в сырой нефти не так часто и значительно в меньших количествах, чем в природных газах и газоконденсатах.

Меркаптаны (тиолы) имеют строение **RSH**, где R – углеводородный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной молярной массы. Температура кипения индивидуальных алкилмеркаптанов $C_1 - C_6$ составляет при атмосферном давлении от 6 до 140°C. Они обладают сильным неприятным запахом.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные сернистые соединения являются наиболее нежелательной составной частью нефти. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки всех товарных нефтепродуктов.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80% от общей серы в этих фракциях). Нефтяные сульфиды подразделяют на 2 группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические диалкилсульфиды **RSR'** (где R и R' – алкильные заместители). Тиоалканы содержатся преимущественно в парафинистой нефти, а циклические - в нафтеновых и нафтено-ароматических. Тиоалканы $C_2 - C_7$ имеют низкие температуры кипения (37 – 150°C) и при перегонке нефти попадают в бензиновые фракции. С повышением температуры кипения нефтяных фракций количество тиоалканов уменьшается, и во фракциях выше 300 °С они практически отсутствуют. В некоторых легких и средних фракциях нефти в небольших количествах (менее 15% от суммарной серы в этих фракциях) найдены дисульфиды **RSSR'**. При нагревании они образуют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды представляют собой пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы. Кроме того, в нефти идентифицированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды.

Все серосодержащие соединения нефти, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах химически нейтральны и близки по свойствам аренам.

Азотсодержащие соединения. В нефти в небольших количествах (менее 1%) содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти. Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой. Их количество составляет в среднем от 30 до 40% от суммы всех азотистых соединений.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех. В основном они являются гомологами пиридина, хинолина и реже акридина.

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80%) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола, бензпиррола – индола и карбазола.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений.

Азотистые соединения, как основные, так и нейтральные – достаточно термически стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако в процессах переработки нефтяного сырья проявляют отрицательные свойства - снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

Кислородсодержащие соединения. Основная часть кислорода нефти входит в состав асфальто-смолистых веществ и только около 10 % его приходится на долю кислых (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтральных (сложные эфиры, кетоны) кислородсодержащих соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях. Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры. Из нефтяных фенолов идентифицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные.

Из бензиновой фракции некоторой нефти выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны и некоторые другие кетоны $\mathbf{RCOR'}$.

В средних и высококипящих фракциях нефти обнаружены циклические кетоны типа флуоренона, сложные эфиры ($\mathbf{A_COR}$, где $\mathbf{A_C}$ – остаток нефтяных кислот) и высокомолекулярные простые эфиры ($\mathbf{R'OR}$) как алифатической, так и циклической структур.

В бензиновых фракциях нефти встречаются в малых количествах только алифатические кислоты нормального и слаборазветвленного строения. По мере повышения температуры кипения фракций в них появляются алифатические кислоты сильноразветвленной структуры, например, изопреноидного типа, а также нафтеновые кислоты. Последние составляют основную долю (до 90%) от всех кислородсодержащих соединений в средних и масляных фракциях. Содержание фенолов в нефти незначительно (до 0,1% масс).

Минеральные компоненты нефти. В состав нефти входят в малых концентрациях многие металлы, в том числе щелочные и щелочноземельные (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg), металлы подгруппы меди (Cu, Ag, Au), подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg), подгруппы бора (B, Al, Ga, In, Tl), подгруппы ванадия (V, Nb, Ta), многие металлы переменной валентности (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn и др.), а также типичные неметаллы (Si, P, As, Cl, Br, I и др.).

Принято считать, что элементы, содержащиеся в микроколичествах в нефти, могут находиться в ней в виде мелкодисперсных водных растворов солей, тонкодисперсных взвесей минеральных пород, а так же в виде химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений.

Наличие элементарноорганических соединений в нефти строго не доказано, однако есть косвенные данные о присутствии в нефти соединений свинца, олова, мышьяка, сурьмы, ртути, германия, таллия, а также кремния, фосфора, селена, теллура и галогенов. Эти соединения встречаются как в дистиллятных фракциях, так и в тяжелых остатках.

Существование солей металлов также строго не доказано, особенно в виде индивидуальных соединений. Наиболее вероятным считают образование солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые в значительных концентрациях находятся в пластовых водах. Возможен обмен катионами между минеральными солями этих металлов и нефтяными кислотами. Имеются предположения, что соли с более сложными полифункциональными кислотами смолисто-асфальтеновой части нефти могут образовывать железо, молибден,

марганец и др. Однако отсутствие корреляции между кислотной функцией нефти и концентрацией металлов не позволяет объяснить механизм образования солей.

Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов ванадия (VO^{2+}) и никеля. Остается невыясненным, почему в нефти встречаются только ванадий- и никельпорфирины. Кроме порфириновых в нефти обнаружены псевдопорфириновые и другие более сложные внутримолекулярные комплексы. Псевдопорфиринами называют соединения, в которых нарушено строение порфириновой структуры либо частичным гидрированием входящих в нее циклов, либо, наоборот, конденсацией с порфириновой структурой дополнительных ароматических колец.

Более сложные внутримолекулярные комплексы встречаются в смолах и асфальтенах, где помимо азота в комплексообразовании принимают участие атомы кислорода и серы в различном сочетании этих атомов.

2.1.5. Смолисто–асфальтеновые вещества

Смолы нефтяные – высокомолекулярные неуглеводородные компоненты нефти нейтрального характера (жидкие и полужидкие), $\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$. Сложная смесь конденсированных соединений, включающих ароматические, нафтеновые и гетероциклы (гетероатомы – O,S,N), парафиновые компоненты в виде боковых цепей. Химический состав – гетероорганические соединения C, H, O, N, и Me (V, Ni, Mg, Fe).

Средняя молярная масса ~ 550 – 850. Химически нестабильны, окисляются, конденсируются (окислительная конденсация) в асфальтены. По содержанию смол нефти разделяют:

- малосмолистые (от 1,5 до 5,0 % массовые)
- тяжелые смолистые (от 10,0 до 12,0% массовые),
- высокосмолистые (от 20,0 до 40,0% массовые).

Асфальтены нефти – сильно конденсированные полициклические ароматические системы. Химическая природа изучена слабо. При деструктивной гидрогенизации превращаются в полициклические углеводороды ароматического и нафтенового рядов. Молярная масса 1600 – 6000 (80 – 86% углерода), продукт конденсации нефтяных смол, темно–бурые или черные аморфные порошки, при нагревании не плавятся, при температуре более 300 °C разлагаются (остаток – трудносгорающий кокс).

Смолисто–асфальтеновые вещества концентрируются в тяжелых нефтяных остатках – мазутах, полугудронах, гудронах, битумах,

крекинг–остатках и др. Суммарное содержание смолисто–асфальтеновых веществ в нефти в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45% (смола – до 33%, асфальтенов – до 12%), а в тяжелых нефтяных остатках достигает до 70% масс. Наиболее богаты смолисто–асфальтеновыми веществами молодые нефти нафтено–ароматического и ароматического типа. Парафинистая нефть совсем не содержит асфальтенов, а содержание смол в них составляет менее 4% масс.

Смолисто–асфальтеновые вещества представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по молярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие, как ванадий, никель, железо, молибден и т.д. Выделение индивидуальных смолисто – асфальтеновых веществ из нефти и тяжелых нефтяных остатков исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Современный уровень знаний и возможности инструментальных физико-химических методов исследований позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтено–ароматических и других характеристик и построить среднестатистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

2.2. Физические свойства углеводородного сырья

Технология нефти немыслима без информации о ее физических и химических свойствах и об их термобарических закономерностях. Сведения о качестве, характеризующиеся совокупностью физических свойств, необходимы для проведения научных исследований, инженерных расчетов и проектирования технологических процессов добычи, транспортирования, хранения и переработки нефти и природного газа.

Физические свойства углеводородных систем в значительной степени зависят от физических свойств отдельных компонентов и от количественных соотношений.

Вследствие чрезвычайно сложного состава углеводородных систем, определение их свойств, представляет определенные трудности. На практике эти свойства чаще всего выявляют экспериментальным путем в лаборатории. Анализ таких смесей с выделением индивидуальных соединений требует много времени. Поэтому в

технологических расчетах при определении качества природного сырья, часто пользуются данными технического анализа, который состоит в определении некоторых физических, химических и их эксплуатационных свойств. С этой целью используют следующие методы, в комплексе дающие возможность охарактеризовать товарные качества продукта, дать рекомендации для наиболее рационального их применения:

- химические, использующие классические приемы аналитической химии;
- физические – определение плотности, вязкости, температуры плавления, замерзания и кипения, теплоты сгорания, молярной массы;
- физико-химические – колориметрия, потенциметрическое титрование, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография;
- специальные – определение коррозионной активности, температуры вспышки и воспламенения и др.

Сведения о физических свойствах углеводородного сырья принято представлять при помощи расчетного метода определения по известному составу и физическим свойствам отдельных компонентов углеводородной системы или при помощи таблиц, номограмм в справочной литературе, а также эмпирических формул, обладающих не всегда высокой адекватностью [2–4].

В соответствии с теорией А.М.Бутлерова стандартизированные (применительно к комнатной температуре, атмосферному давлению, критическому состоянию и т.д.) физические свойства индивидуальных углеводородов можно представить в виде функции от их молярной массы и молекулярного строения. Разумеется, одной лишь информации о молярной массе недостаточно для идентификации углеводородов, содержащихся в нефти. Так, по молярной массе нельзя различить *n*-алканы от *изо*-алканов или от алкилцикланов и алкилбензолов. Физико-химическая индивидуальность различных классов углеводородов одинаковой молярной массы, но различающихся по молекулярному строению, вполне закономерно проявляется через такие их свойства, как температура кипения и плавления, критические температура и давление, молярный объем, давление насыщенных паров, поверхностное натяжение и др.

Наиболее легко определяемыми и вполне достаточными для идентификации и математического моделирования физическими свойствами углеводородного сырья являются стандартная температура кипения ($T_{кип}$) и плотность (ρ_4^{20} , где 4 – температура воды, °С, 20 –

температура нефтепродукта, °С). В этой связи более удобно и практичнее представить все остальные физические свойства нефти в виде функции от $T_{\text{кип}}$ и ρ_4^{20} .

При определении физических свойств углеводородных систем используются аддитивные свойства смеси, которые получаются либо простым суммированием таких же свойств компонентов, либо вычисляется пропорционально их содержанию в этой смеси, используют. В других случаях при определении физических свойств углеводородных систем удовлетворительные результаты получают на основе закона соответственных состояний и псевдоприведенных параметров смеси.

Для оценки фазовых состояний углеводородных систем могут быть использованы известные уравнения концентраций и коэффициенты распределения (константы равновесия) отдельных компонентов смеси.

2.2.1. Определение компонентного состава нефти и газа

В практических расчетах состав многокомпонентной смеси выражается в долях или процентах. Соотношение между долями и процентами 1:100. Обозначим доли, характеризующие состав жидкой смеси, буквой X , а состав газовой или паровой смеси - буквой Y .

Массовая доля компонента $X_{mc,i}$ ($Y_{mc,i}$) представляет собой отношение его массы к общей массе смеси либо массового потока компонента к общему массовому потоку смеси:

$$X_{mc,i} = \frac{ms_i}{ms}. \quad (2.1)$$

Очевидно, что

$$\sum ms_i = ms, \quad \text{отсюда следует, что } \sum X_{mc,i} = 1. \quad (2.2)$$

Мольная доля компонента $X_{ml,i}$ ($Y_{ml,i}$) выражается отношением числа молей этого компонента к общему числу молей смеси либо отношением мольного потока компонента к общему мольному потоку смеси:

$$X_{ml,i} = \frac{ml_i}{ml}. \quad (2.3)$$

Очевидно, что

$$\sum ml_i = ml, \quad \text{отсюда следует, что } \sum X_{ml,i} = 1. \quad (2.4)$$

Пересчет массового состава в мольный и обратный пересчет осуществляются по формулам:

$$X_{мл,i} = \frac{X_{мс,i}/M_i}{\sum \left(X_{мс,i}/M_i \right)} \quad \text{и} \quad X_{мс,i} = \frac{X_{мл,i}/M_i}{\sum \left(X_{мл,i}/M_i \right)} \quad (2.5)$$

Объемная доля компонента $X_{об,i}$ ($Y_{об,i}$) есть отношение его объема к объему всей смеси либо объемной скорости потока компонента к общей объемной скорости смеси:

$$X_{об,i} = \frac{v_i}{v}. \quad (2.6)$$

Очевидно, что

$$\sum v_i = v, \quad \text{отсюда следует, что} \quad \sum X_{об,i} = 1. \quad (2.7)$$

Для пересчета объемного состава в массовый и обратно необходимо знать плотность каждого компонента при данной температуре. Например, в России за стандартные температуры принимаются: температура вода 4 °С, нефтепродукта - 20 °С (1.10), для США и Англии – температура воды и нефтепродукта считается стандартной при 15 °С (1.11):

$$X_{об,4,i}^{20} = \frac{X_{мс,i}/\rho_{4,i}^{20}}{\sum \left(X_{мс,i}/\rho_{4,i}^{20} \right)}, \quad (2.8)$$

$$X_{об,15,i}^{15} = \frac{X_{мс,i}/\rho_{15,i}^{15}}{\sum \left(X_{мс,i}/\rho_{15,i}^{15} \right)}. \quad (2.9)$$

Для жидкой смеси прямой пересчет объемных долей в мольные довольно сложен, поэтому лучше его проводить с помощью массовых долей. Для газовой смеси состав, выраженный объемными и мольными долями, одинаков.

2.2.2. Плотность нефти и газа

Для нефти плотность является важнейшей физической величиной, определяемой отношением массы вещества к его объему. В качестве единицы плотности в СИ применяют килограмм на кубический метр (кг/м³) и дольные единицы. На практике чаще используют относительную плотность.

Относительная плотность жидкого нефтепродукта – это безразмерная величина, представляющая собой отношение его

истинной плотности к плотности дистиллированной воды, взятых при определенных температурах.

Как уже указывалось в разделе 3.1., относительная плотность обозначается символом $\rho_{t_1}^{t_2}$, где t_1 – температура воды, °С, t_2 – температура нефтепродукта, °С.

Плотность нефти колеблется от 0,820 до 0,900 г/см³, хотя известны нефти с более высокой плотностью, до 0,977 г/см³. В нашей стране и за рубежом добываются также нефти, содержащие много светлых нефтепродуктов и характеризующиеся низкой плотностью, до 0,775 г/см³.

Плотность уменьшается с ростом температуры. Для большинства нефтей и нефтяных фракций эта зависимость носит линейный характер и определяется формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho_{4i}^t = \rho_{4i}^{20} - a(t - 20), \quad (2.10)$$

$$a = 0,001828 - 0,00132 \times \rho_{4i}^{20}, \quad (2.11)$$

где ρ_{4i}^t – относительная плотность компонента (узкой фракции) при температуре t , ρ_{4i}^{20} – относительная плотность при 20 °С, a – средняя температурная поправка относительной плотности на один градус.

Формула Д.И. Менделеева применима в сравнительно узком интервале температур от 0 до 50 °С для нефтепродуктов, содержащих относительно небольшие количества твердых парафинов и ароматических углеводородов. Плотность жидких нефтепродуктов при высоких температурах и при давлении до 1,5 МПа можно определить по графикам и номограммам [2, 5–7].

В некоторые формулы, применяемые в практических расчетах нефтезаводских процессов, входит значение плотности при 15 °С – $\rho_{15,i}^{15}$. Пересчитать ее можно следующим образом:

$$\rho_{4i}^{20} = \rho_{15,i}^{15} - 5a. \quad (2.12)$$

Для расчетов с высокой точностью (погрешностью менее 1%) термической зависимости плотности жидкофазных углеводородов и нефтяных фракций в широком диапазоне температур предложена следующая формула [8]:

$$\rho_{4i}^t = \rho_{4i}^{20} \times \tau \left(-3,424 + \frac{0,127}{\tau} - (0,0681 \times \tau) + (7,8042 \times \rho_{4i}^{20}) - (4,9641 \times [\rho_{4i}^{20}]^2) \right) \quad (2.13)$$

где $\tau = (t_{кин} + 293,16)/293,16$.

Плотность является аддитивным свойством, поэтому при смешении различных нефтепродуктов плотность смеси может быть

легко определена по массовым долям (2.14) и по объемным долям

$$(2.15): \quad \rho_{cp} = \frac{1}{\sum \left(\frac{X_{mc,i}}{\rho_i} \right)}, \quad (2.14)$$

$$\rho_{cp} = \sum (X_{об,i} \times \rho_i). \quad (2.15)$$

Как и для жидкости, плотность газа может быть выражена абсолютным или относительным значением. Абсолютная плотность газа равна его массе в единице объема, в СИ она выражается в килограммах на кубический метр (кг/м³). Величину, обратную плотности, называют удельным объемом и измеряют в кубических метрах на килограмм (м³/кг).

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берется воздух при нормальных условиях (Т=273 К, Р=101,3 кПа). Отношение массы газа к массе воздуха, взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении, дает относительную плотность газа.

Масса любого идеального газа при нормальных условиях равна его молярной массе, поделенной на объем, занимаемый одним моле:

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} \quad (2.16)$$

где ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях.

Тогда для относительной плотности газа по воздуху можно записать $\rho_B = M/28,9$, где 28,9 – молярная масса воздуха, г/моль.

Преобразуем уравнение Клайперона–Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (2.17)$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}, \text{ где } n = \frac{ms}{M}. \quad (2.18)$$

Поэтому
$$\frac{ms}{V} = \frac{PM}{RT}, \quad (2.19)$$

Левая часть уравнения представляет собой плотность газа ρ :

$$\rho = \frac{PM}{RT}. \quad (2.20)$$

Эта формула дает возможность подсчитать истинную плотность газа при любых температуре и давлении.

Существует другая модификация уравнения Клайперона–Менделеева, также позволяющая определить плотность газа при любых условиях:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times T_0 P}{T P_0} = \frac{\left(\frac{M}{22,4} \right) \times (273 \times P)}{T \times 101,3}. \quad (2.21)$$

Плотность газовой смеси может быть подсчитана по формулам правила аддитивности. Учитывая, что для газов объемные доли равны молярным, для газовых смесей можно записать:

$$\rho_{см} = \sum(\rho_i \times Y_{ММ_i}). \quad (2.22)$$

2.2.3. Средняя температура кипения нефти и нефтяных фракций

Любая нефть или нефтяная фракция представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. Однако во многие расчетные формулы входит определенная температура, характеризующая кипение нефтепродукта. Поэтому в практике используется понятие средней температуры кипения нефтяной фракции. Существует несколько ее модификаций, но наиболее употребительной является средняя молярная температура кипения $t_{ср, мл}$ (далее – $t_{ср}$), которая рассчитывается по формуле:

$$t_{ср, мл} = \sum(X_{мл, i} \times t_{ср, мл i}), \quad (2.23)$$

где $t_{ср, мл i}$ - среднеарифметическая температура кипения узких фракций, °С.

Приближенно среднюю температуру кипения можно определить как температуру 50 % – го отгона фракции по кривой ИТК или как среднее арифметическое начальной и конечной температур кипения смеси.

2.2.4. Молярная масса

В СИ необходимо четко различать безразмерную величину - относительную молярную массу и размерную величину - молярную массу с единицей СИ - килограмм на моль (кг/моль) и дольными единицами. Численные значения относительной молярной массы и молярной массы, выраженной в граммах на моль (килограммах на киломоль), совпадают. В расчетах обычно используют единицу измерения молярной массы килограмм на киломоль (кг/кмоль).

Для нефти и нефтяных фракций под понятием "молярная масса" подразумевается ее среднее значение, которое находится экспериментально или рассчитывается по эмпирическим зависимостям.

Молярная масса нефти и нефтепродуктов зависит от соотношения отдельных углеводородов и фракций. Средняя молярная масса большинства нефтей равна 200 – 300, однако для некоторых нефтей может достигать значений 384.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций молярная масса растет. Эта закономерность лежит в основе формулы Б.М. Воинова для определения молярной массы нефтяной фракции.

Для парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций она записывается в виде

$$M = 60 + 0,3 \times t_{ср,мл} + 0,001 \times t_{ср,мл}^2, \quad (2.24)$$

или

$$M = 52,63 - 0,246 \times T_{ср,мл} + 0,001 \times T_{ср,мл}^2, \quad (2.25)$$

Более точные результаты дает эта формула Б.М. Воинова-А.С.Эйгенсона с учетом характеризующего фактора К:

$$M = (7 \times K - 21,5) + (0,76 - 0,04 \times K) \times t_{ср,мл} + (0,0003 \times K - 0,00245) \times t_{ср,мл}^2 \quad (2.25)$$

или

$$M = (40,28K - 411,6) + (2,0977 - 0,2038K) \times T_{ср,мл} + (0,0003K - 0,00245) \times T_{ср,мл}^2, \quad (2.26)$$

По этой формуле можно определять молярную массу фракций, выкипающих до 350 °С со средней относительной ошибкой 5%.

Зависимость между молярной массой и плотностью выражает формула Крэга:

$$M = 44,2 \times \frac{c_{15}^{15}}{(1,03 - c_{15}^{15})}. \quad (2.27)$$

Для расчетов молярной массы любых углеводородов и нефтяных фракций (с погрешностью менее 1,5 % отн.) предложена следующая формула [8]:

$$M = 3,9802 \times \phi_{\text{ж}} \left[3,1612 + \frac{1,3014}{\phi_{\text{ж}}} + 0,0287 \times \phi_{\text{ж}} - 2,3986 \times c_4^{20} i + 1,0844 \times (c_4^{20} i)^2 \right], \quad (2.28)$$

$$\text{где } \phi_{\text{ж}} = \frac{(t_{\text{кпп}} + 293,16)}{100}.$$

Молярную массу смеси рассчитывают по правилу аддитивности исходя из известного состава и молярных масс компонентов:

$$M = \sum (X_{мл, i} \times M_i) = \frac{1}{Y} \left(\frac{X_{мс, i}}{M_i} \right). \quad (2.29)$$

2.2.5. Характеризующий фактор

Характеризующий фактор К является условной величиной, отражающей химическую природу и степень парафинистости нефтепродукта.

Характеризующий фактор определяется по формуле:

$$K_i = \frac{(1,216 \times T_{cp,i}^{\frac{1}{3}})}{c_{15}^{15} i}, \quad (2.30)$$

где $T_{cp,i}$ - средняя молярная температура кипения, К,
 $\rho_{15}^{15} i$ - относительная плотность нефтепродукта.

Это уравнение достаточно точно характеризует прямогонные нефтяные фракции; использование его для вторичных продуктов нефтепереработки, содержащих значительные количества ароматических и непредельных углеводородов, ограничено. Средние значения характеризующего фактора следующие:

парафинистые нефтепродукты	12,5 – 13,0
нафтеноароматические	10 – 11
ароматизированные	10
продукты крекинга	10 – 11

Характеризующий фактор применяется в расчетах для повышения их точности.

2.2.6. Давление насыщенных паров

Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре. При проведении практических расчетов исходят из допущения, что при испарении узкой нефтяной фракции состав паровой и жидкой фаз существенно не меняется, т.е. давление насыщенных паров зависит только от температуры. На этом базируются различные формулы расчета давления насыщенных паров компонентов смеси, из которых чаще других используется формула Ашворта:

$$\lg(P_{H,i} - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68 \times F(t)}{F(t_i)}, \quad (2.31)$$

где $P_{H,i}$ - давление насыщенных паров узкой фракции i при температуре t , Па,

t_i - средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, °С.

из этой формулы:

$$P_{H,i} = 3158 + 10 \times \left[7,6715 - \frac{2,68 \times F(t)}{F(t_i)} \right]. \quad (2.32)$$

Функция температур $F(t)$ и $F(t_i)$ выражается уравнением:

$$F(t) = \frac{1250}{((t + 273)^2 + 108000)^{0,5} - 307,6} - 1, \quad (2.33)$$

$$F(t) = \frac{1250}{((t_i + 273)^2 + 108000)^{0,5} - 307,6} - 1. \quad (2.34)$$

Формула Ашворта дает достаточно хорошие результаты, однако применима она только при давлении, близком к атмосферному.

Давление насыщенных паров является одним из фундаментальных физических свойств химических веществ и более информативно характеризует физико-химическую сущность фазовых переходов и энергетику межмолекулярного взаимодействия в них. Давление насыщенных паров широко используется в технологии для инженерных расчетов массо- и теплообменных процессов.

Предложенные номограммы и формулы для расчета давления насыщенных паров [2, 5–7] не обладают достаточной универсальностью и адекватностью, поскольку в них не полностью учитывается влияние химической природы углеводородов без включения в формулы плотности жидкостей.

Универсальная формула для термической зависимости давления насыщенных паров углеводородов и узких нефтяных фракций (с погрешностью менее 1% отн.) [8]:

$$P\phi = P_{кип}^0 \times \phi \left[-2,8718 + \frac{10,4113}{\phi} + 2,5858 \times \phi - 2,8981 \times c_4^{20} i + 2,081 \times (c_4^{20} i)^2 + 1,2406 \times \frac{t_{кип} + 273,16}{273,16} \right], \quad (2.35)$$

где $\phi = \frac{(t + 273,16)}{(t_{кип} + 293,16)}$, $P_{кип}^0$ – давление насыщенных паров при температуре кипения (атмосферное).

2.2.7. Критические и приведенные параметры нефти и газа

Критические и приведенные параметры нефти. При определенных значениях температуры и давления двухфазная система (жидкость – пар) может переходить в однофазную (пар), которая характеризует критическое состояние вещества. Температуру и давление, соответствующие этому состоянию, называю критическими.

Критическая температура ($T_{кр}$), названная по предложению Д.И.Менделеева абсолютной температурой кипения – температура, при которой исчезает различие между жидким и газообразным состоянием вещества. При температурах свыше $T_{кр}$ вещество переходит в сверхкритическое состояние без кипения и парообразования (фазовый переход 2-го рода), при котором теплота испарения, поверхностное натяжение и энергии межмолекулярного взаимодействия равны нулю.

При сверхкритическом состоянии возникают характерные флуктуации плотности (расслоение по высоте сосуда), что приводит к рассеянию света, затуханию звука и другим аномальным явлениям. Вещество в сверхкритическом состоянии можно представить как совокупность изолированных друг от друга молекул (как молекулярный «песок»). Для веществ, находящихся в сверхкритическом состоянии, не применимы закономерности абсорбции, адсорбции, экстракции и ректификации. Их в смесях с «докритическими» жидкостями можно разделить лишь гравитационным отстоем.

Критическое давление ($P_{кр}$) – давление насыщенных паров химических веществ при критической температуре. Критический объем ($V_{кр}$) – удельный объем, занимаемый веществом при критических температуре и давлении.

Для многих индивидуальных углеводородов эти параметры известны и приведены в различных литературных источниках [9,10].

Критическую температуру $T_{кр}$ (К) и давление $P_{кр}$ (Па) можно найти по уравнениям:

$$T_{кр} = 355 + 0,97 \times a - 0,00049 \times a^2, \quad (2.36)$$

$$P_{кр} = k_p \times T_{кр} \times \frac{10^5}{M}. \quad (2.37)$$

Константы a и k_p , входящие в эти уравнения, рассчитываются по формулам:

$$a = (1,8 \times T_{ср,мл} - 359) \times c_{15}^{15}, \quad (2.38)$$

$$k_p = 5,53 + \frac{0,855 \times (t_{70} - t_{10})}{60}, \quad (2.39)$$

где t_{10} , t_{70} – температуры отгона 10 и 70% нефтепродукта, °С.

Константа k_p имеет численные значения для парафиновых углеводородов 5,0 – 5,3; нафтеновых 6,0; ароматических 6,5 – 7,0; нефтепродуктов прямой перегонки 6,3 – 6,4 [11].

При определении константы a вместо средней молярной температуры кипения нефтяной фракции приближенно можно взять температуру ее 50%-го отгона. Последняя также входит в упрощенную формулу подсчета критической температуры [2]:

$$T_{кр} = 1,05 \times T_{ср, 50\%} + 146. \quad (2.40)$$

Для расчетов критических свойств углеводородов и нефтяных фракций $\Phi_{кр}$ ($T_{кр}$, $P_{кр}$) предложена универсальная формула [8]:

$$\Phi_{кр} = \varphi \times \tau_s \left[\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau_s} + \alpha_2 \times \tau_s + \alpha_3 \times \rho_4^{20i} + \alpha_4 \times (\rho_4^{20i})^2 \right], \quad (2.41)$$

$$\text{где } \tau_s = \frac{t_{\text{кнп}} + 273,16}{100}, \quad (2.42)$$

со следующими значениями коэффициентов, табл. 2.3.

Таблица 2.3

Значения коэффициентов для расчетов критических свойств углеводородов и нефтяных фракций

$\Phi_{\text{кр}}$	φ	α_0	A_1	α_2	α_3	α_4
$T_{\text{кр}}, \text{К}$	243,9287	-0,1666	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$-4,6 \cdot 10^{-3}$	1,8263	-0,9851
$P_{\text{кр}}, \text{бар}$	713,5239	-5,5857	-2,0536	-0,095	8,8093	-4,370
$V_{\text{кр}}, \text{см}^3/\text{моль}$	65,7138	5,4758	-3,9938	-0,578	-5,9245	2,8085
$Z_{\text{кр}}$	0,7199	-0,6027	-2,0109	-0,0461	1,2654	-0,6977

При расчете тепловых и некоторых других свойств нефтей и нефтепродуктов применяют так называемые приведенные температуру и давление.

Приведенная температура ($T_{\text{пр}}$) представляет отношение температуры нефтепродукта (T , К) в заданных условиях к его критической температуре ($T_{\text{кр}}$, К).

Приведенное давление ($P_{\text{пр}}$) - это отношение давления в системе (P , Па), в которой находится нефтепродукт, к его критическому давлению ($P_{\text{кр}}$, Па).

Приведенные свойства рассчитываются по формулам:

$$T_{\text{пр}} = \frac{T}{T_{\text{кр}}}, \quad P_{\text{пр}} = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad V = \frac{V}{V_{\text{кр}}} \dots \quad (2.43)$$

Критические параметры связаны соотношением:

$$P_{\text{кр}} \times V_{\text{кр}} = Z_{\text{кр}} \times R \times T_{\text{кр}}. \quad (2.44)$$

Для углеводородов и нефтяных фракций $Z_{\text{кр}} \approx 0,26 \div 0,27$.

Фугитивность. Нефтепродукты и их пары не всегда являются идеальными системами. При невысоких давлениях и повышенных температурах они подчиняются законам Рауля и Дальтона:

$$P_{\text{H},i} \times X_{\text{ML},i} = P \times Y_{\text{ML},i}; \quad (2.45)$$

$$\frac{Y_{\text{ML},i}}{X_{\text{ML},i}} = \frac{P_{\text{H},i}}{P} = k_i, \quad (2.46)$$

$$Y_{\text{ML},i} = k_i \times X_{\text{ML},i}, \quad (2.47)$$

где k_i - константа фазового равновесия узкой фракции (компонента) i .

Большие давления и низкие температуры вызывают более или менее значительное отклонение от идеального состояния, и в расчетные

формулы необходимо вводить поправки. В этих случаях выражение для константы фазового равновесия можно записать в виде:

$$f^{\text{ж}}_i \times X_{\text{мл},i} = f^{\text{п}}_i \times Y_{\text{мл},i}, \quad (2.48)$$

$$k_i = \frac{f^{\text{ж}}_i}{f^{\text{п}}_i}. \quad (2.49)$$

Здесь величины $f^{\text{ж}}_i$ и $f^{\text{п}}_i$ представляют собой *фугитивность* жидкости и ее паров. Фугитивность измеряется в тех же единицах, что и давление, и заменяет его в уравнениях идеального состояния. Это позволяет использовать последние для реальных газов и жидкостей.

В общем случае фугитивность является функцией приведенных температуры и давления. Для практических целей фугитивность находят по графикам [2, 11–13].

Отношение фугитивности реальному давлению $z = f/p$ носит название коэффициента фугитивности. Иногда его называют коэффициентом сжимаемости [2, 13]. Хотя коэффициент сжимаемости имеет несколько иной физический смысл, при проведении приблизительных расчетов можно допустить равенство этих коэффициентов.

Критические и приведенные параметры газа. Критической является температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние при любом давлении. Критические параметры большинства индивидуальных газов известны и приводятся в справочной литературе [9–11, 16].

Для газовых смесей, являющихся не столь сложными по сравнению с нефтяными фракциями, критические параметры могут быть подсчитаны по правилу аддитивности. Например, критическая температура газовой смеси, состоящей из n компонентов, определяется по формуле:

$$T_{\text{кр}} = \sum (T_{\text{кр},i} \cdot Y_{\text{мл},i}). \quad (2.19)$$

Аналогично можно определить и другие критические параметры. Критические параметры газов также могут быть определены в зависимости от молярной массы ($M=30-110$):

$$T_{\text{кр}} = -0,026 \cdot M^2 + 6,974 \cdot M - 163,3, \quad (2.20)$$

$$P_{\text{кр}} = 0,000214 \cdot M^2 - 0,0584 \cdot M + 6,331. \quad (2.21)$$

Приведенные параметры. Приведенные температура и давление для всех газов рассчитываются по формулам

$$T_{\text{пр}} = T/T_{\text{кр}}, \quad P_{\text{пр}} = P/P_{\text{кр}}, \quad (2.22)$$

за исключением водорода, гелия и неона, для которых справедливы следующие уравнения [2]:

$$T_{\text{пр}} = T/(T_{\text{кр}}+8), P_{\text{пр}} = P/(P_{\text{кр}}+8). \quad (2.23)$$

Реальные газовые смеси могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнение Клапейрона-Менделеева с поправкой z :

$$P \cdot V = z \cdot n \cdot R \cdot T, \quad (2.24)$$

где z безразмерная эмпирическая поправка, называемая коэффициентом (фактором) сжимаемости. Коэффициент сжимаемости при нормальных условиях z_0 для индивидуальных газов определяется по формуле

$$z_0 = M \cdot 22,4 / \rho_0, \quad (2.25)$$

где ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях.

По известному z_0 можно рассчитать коэффициент сжимаемости при других условиях по уравнению

$$z = z_0 \cdot (P \cdot V \cdot T_0) / (P_0 \cdot V_0 \cdot T). \quad (2.26)$$

3. Контроль качества нефти на магистральных газопроводах

3.1. Технические требования к качеству нефти на магистральных газопроводах

Транспортирование нефти различной степени подготовки, по магистральным нефтепроводам соответственно допускается производить последовательной перекачкой в соответствии с нормами по последовательной перекачке при условии сохранения качества нефти и нефтепродуктов в пределах, установленных стандартами.

На магистральные трубопроводы поступает:

- *сырая нефть*: жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битумов и кокса;
- *товарная нефть*: нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

Вся нефть, подготовленная нефтегазодобывающими предприятиями к транспортированию по магистральным нефтепроводам подлежит согласно ГОСТ Р 51858-2002 приемосдаточным и периодическим испытаниям для оценки качества по соответствующим ГОСТам.

Согласно действующим в Российской Федерации стандартам, процедура контроля качества нефти требует проведения ряда испытаний, которые, согласно ГОСТ Р 51858-2002 подразделяются на:

- **Основные показатели приемосдаточных испытаний:**

Плотность по ГОСТ 3900–85

Массовая доля воды по ГОСТ 2477-65

Массовая доля серы по ГОСТ 1437-75

Концентрация хлористых солей по ГОСТ 21534-76

- **Основные показатели периодических испытаний:**

Массовая доля механических примесей ГОСТ 6370-83

Давление насыщенных паров ГОСТ 1756-52

Наличие сероводорода (или массовая доля сероводорода и легких меркаптанов) ГОСТ Р 50802-95

Содержание хлорорганических соединений по приложению А ГОСТ Р 50802, представленного в табл. 3.1. или по недавно введенному ГОСТ Р 52247–2004.

При поставке нефти на экспорт дополнительно определяют выход фракций по ГОСТ 11011-85, массовую долю парафина по ГОСТ 11851–85.

Кроме определения перечисленных показателей могут определять и зольность нефти (ГОСТ 1461–75).

Таблица 3.1.

Приложение А к ГОСТ Р 50802

Шифр метода	Методы оценки качества нефти
АСТМ Д 445–96	Метод определения кинематической вязкости в прозрачных и непрозрачных жидкостях (и расчет динамической вязкости)
АСТМ Д 1250-80(97)	Стандартное руководство по применению таблиц измерения параметров нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 1298-99	Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах АРІ сырой нефти и жидких углеводородов с помощью ареометра
АСТМ Д 3230-90(97)	Сырая нефть. Определение солей электрометрическим методом
АСТМ Д 4006-81	Вода в сырой нефти. Метод дистилляции
АСТМ Д 4929-99	Стандартный метод определения органических хлоридов, содержащихся в сырой нефти
АСТМ Д 4294-98	Нефтепродукты. Определение серы бездисперсионным рентгеноспектральным флюоресцентным методом
АСТМ Д 5002-99	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности сырой нефти цифровым анализатором плотности
АСТМ Д 6377-99	Стандартный метод определения давления паров сырой нефти VPCRх (метод расширения)

Разногласия, возникающие при оценке качества нефти по любому из показателей, разрешаются с использованием ГОСТ Р 8.580.

Перед сдачей транспортной организации для поставки потребителям нефть подлежит подготовке согласно технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке. Нефть должна соответствовать требованиям табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2

Группы нефти по степени подготовки

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	ГОСТ 2477 ГОСТ Р 51858-2002
Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	ГОСТ 21534 ГОСТ Р 51858-2002
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			ГОСТ 6370

Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)	ГОСТ 1756 ГОСТ Р 51858-2002
Содержание хлорорганических соединений, млн. ⁻¹ (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно			ГОСТ Р 50802 приложение А

Таблица 3.3

Виды нефти по массовой доле сероводорода и легких меркаптанов

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (ppm), не более *	20	50	100	ГОСТ Р 50802 ГОСТ Р 51858-2002
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн. ⁻¹ (ppm), не более	40	60	100	-

* – нефть с нормой "менее 20 млн.⁻¹ считают не содержащей сероводород.

По плотности, а при поставке на экспорт – дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефть подразделяют на пять типов (табл. 3.4): 0 – особо легкая; 1 – легкая; 2 – средняя; 3 – тяжелая; 4 – битуминозная.

Таблица 3.4

Норма для типа нефти

Наименование параметра	Тип нефти										Метод испытания
	0		1		2		3		4		
	для России	для экспорта	для России	для экспорта	для России	для экспорта	для России	для экспорта	для России	для экспорта	
<i>Плотность, кг/м³, при температуре</i>											ГОСТ 3900 ГОСТ Р 51858-2002
20 °С	Не более 830,0		830,1-850,0		850,1-870,0		870,1-895,0		Более 895,0		
15 °С	Не более 834,5		834,6-854,4		854,5-874,4		874,5-899,3		Более 899,3		
<i>Выход фракций, %, не менее, до температуры:</i>											ГОСТ 2177 ГОСТ Р 51858-2002
200 °С	-	30	-	27	-	21	-	-	-	-	
300 °С	-	52	-	47	-	42	-	-	-	-	
350 °С	-	62	-	57	-	53	-	-	-	-	
<i>Массовая доля парафина, %, не более</i>	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	-	-	-	ГОСТ 11851

Примечания: 1) Определение плотности при 20 °С обязательно до 1 января 2004 г., определение плотности при 15 °С обязательно с 1 января 2004 г. 2) Если по одному из показателей (плотности или выходу фракций) нефть относится к типу с меньшим номером, а по другому – к типу с большим номером, то нефть признают соответствующей типу с большим номером.

3.2. Методы оценки качества нефти

Отбор проб на контроль качества нефти производят согласно ГОСТ 2517–85. (табл. 3.5).

Таблица 3.5
Пробоотборники, применяемые для отбора проб нефти

Характеристика нефти или нефтепродукта	Хранилище, транспортное средство, тара	Аппаратура и инструмент для отбора проб
Нефть и нефтепродукты с давлением насыщенных паров ниже 100 кПа (750 мм рт. ст.) по ГОСТ 1756	Резервуары вертикальные цилиндрические, (постоянного сечения по высоте)	<i>Стационарные пробоотборники:</i>
		сниженный порционный с клапанами по ГОСТ 13196;
		с перфорированной заборной трубкой
		для отбора точечных проб с трех уровней
		краны на различных уровнях по высоте стенки резервуара (только для нефти)
		<i>Переносные пробоотборники:</i>
		металлические бутылка в металлическом каркасе термостатический
Нефть и нефтепродукты с давлением насыщенных паров ниже 100 кПа (750 мм рт. ст.) по ГОСТ 1756	Трубопроводы	Автоматические или ручные пробоотборники для отбора проб из трубопровода

3.2.1. Определение плотности

Рабочее место для определения плотности по этим стандартам оснащается термостатом ЛАБ-ТЖ-ТС-01П, наборами ареометров, пикнометрами, цилиндрами и термометрами.

ГОСТ 3900–85 устанавливает стандарт на методы определения плотности нефти с помощью ареометра нефти и пикнометра. Определение плотности ареометром заключается в его погружении в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С. Метод определения плотности пикнометром основан на определении относительной плотности, т.е. отношения массы испытуемого продукта к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре.

Рабочее место для определения плотности по этим стандартам оснащается термостатом ЛАБ-ТЖ-ТС-01П, наборами ареометров, пикнометрами, цилиндрами и термометрами. Комплект оборудования представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Комплект рекомендуемого оборудования для определения плотности в нефти по ГОСТ 3900–85 *

Наименование устройства	Марка	Количество
Термостат	ЛАБ-ТЖ-ТС-01П	1 шт
Ареометры с термометром	АНТ-1 (ценой деления 0,5 (-0+35 °С))	1 наб
	АНТ-2 (ценой деления 1,0 (-20+45 °С))	
Ареометры без термометра	АН с ценой деления 0,5	1 наб
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770-74	1 наб

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения плотности в нефти*

3.2.2. Определение массовой доли воды

Стандарт по ГОСТ 2477–65 устанавливает метод количественного определения воды в нефти. При этом используется дистилляционный метод. Сущность его состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды. Для нефти содержащей асфальтены, в качестве растворителя используют толуол или ксилол. Для нефти не

содержащей асфальтены – нефтяной дистиллят с пределами температуры кипения от 100 до 200 °С.

Далее вычисляют массовую или объемную долю воды в процентах в испытуемом продукте. Комплект необходимого по ГОСТ 2477–65 оборудования представлен в табл.3.7.

Таблица 3.7

Комплект оборудования для определения массовой доли воды в нефти по ГОСТ 2477–65 *

Наименование устройства	Марка*	Количество
Прибор стеклянный	Т-АКОВ-10	2 шт
Колбонагреватель	ЛАБ-КН или LAB-FH-500 Euro	1 шт
Встряхиватель	ЛАБ-ПУ-02	1 шт
Шкаф сушильный	Е 28	1 шт
Стандартный образец массовой доли воды	ВН-0,5-ЭКВН-1,0-ЭК	1 наб

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения массовой доли воды в нефти*

3.2.3. Массовая доля серы

Массовая доля серы в нефти определяется согласно ГОСТ 1437–75. Сущность метода заключается в сжигании нефти в струе воздуха, улавливании образующихся сернистого и серного ангидрида раствором перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором гидроокиси калия. Комплект оборудования представлен в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Комплект рекомендуемого оборудования для определения массовой доли серы в нефти по ГОСТ 1437–75 *

Наименование устройства	Марка	Количество
Анализатор	ПОСТ-2Мк	1
Шкаф для титрования	ЛАБ-PRO	1
Титровальный стол	ЛАБ-PRO	1
Титратор или универсальные титраторы	АТП-02, DL50, DL 38	1

Весы аналитические	ЛВ 210-	1
--------------------	---------	---

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения массовой доли серы в нефти*

Еще один стандарт ГОСТ Р 50442-92 устанавливает метод определения массовой доли серы в нефти в диапазоне от 0,05 до 5%. Стандарт не распространяется на нефть, содержащую кремний, фосфор, кальций, калий и галоиды более 0,1%.

Сущность метода заключается в измерении интенсивности флуоресцентного излучения серы, возбуждаемого при облучении исследуемой пробы рентгеновскими лучами. Для этих целей может быть использован автоматический анализатор Spectroscan-S/

3.2.4. Определение хлористых солей

Метод определения концентрации хлористых солей производят согласно ГОСТ 21534–76 метод А и метод Б. Комплект необходимого оборудования: по методу А представлен в табл. 3.9, – по методу Б представлен в табл. 3.10.

Таблица 3.9

Комплект оборудования рекомендуемого для определения хлористых солей в нефти по ГОСТ 21534–76, метод А *

Наименование устройства	Марка	Количество
Экстрактор	IKALAB	1
Стандартные образец содержания хлористых солей в нефти	ХСН–100–ЭК	1
	ХСН–300–ЭК	1
	ХСН–900–ЭК	1
Титровальный стол или вытяжной шкаф	ЛАБ–PRO	1

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа парафинов удобным и безопасным для определения хлористых солей в нефти*

Таблица 3.10

Комплект оборудования рекомендуемого для определения хлористых солей в нефти по ГОСТ 21534–76, метод Б *

Наименование устройства	Марка	Количество
Титровальные устройства	–	1
Весы лабораторные	ЛВ – 210 А	1
Встряхиватель	ЛАБ-ПУ – 01	1
Водяная баня	ЛАБ ТБ – 6/24	1

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения хлористых солей в нефти*

Суть метода А: титрование водного экстракта (извлечение хлористых солей с последующим индикаторным или потенциометрическим титрованием водной вытяжки);

Суть метода Б: неводное потенциометрическое титрование (растворение пробы нефти в органическом растворителе и определении содержания хлористых солей потенциометрическим титрованием).

3.2.5. Определение парафинов

Методика определения парафинов в нефти приведена в ГОСТ 11851–85. В этом стандарте установлены 2 метода определения массового содержания парафина в нефти.

Первый метод А: предварительное удаление асфальто–смолистых веществ из нефти, их экстракция и адсорбция и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при температуре –20°С.

Второй метод Б: предварительное удаление асфальто–смолистых веществ из нефти вакуумной перегонкой с отбором фракций 250–550 °С и выделении парафина с использованием растворителя (смесь эфира с этиловым спиртом) при температуре –20 °С.

Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа парафинов удобным и безопасным для определения парафинов по методу А представлен в табл. 3.10., для определения по методу Б – в табл. 3.11.

Таблица 3.10

Комплект оборудования для определения парафинов в нефти по ГОСТ 11851–85, метод А *

Наименование устройства	Марка	Количество
Шкаф для анализа парафинов	ЛАБ-PRO	1
Криотермостат	ЛАБ-ТЖ-ТС-01/16К	1
Установка для низкотемпературного фильтрования	-	1
Химически стойкий вакуумный насос	РС 101	1
Баня масляная	НВ 4 basic	1

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа парафинов удобным и безопасным для определения парафинов в нефти*

Таблица 3.11

**Комплект оборудования для определения парафинов в нефти по
ГОСТ 11851–85, метод Б ***

Наименование устройства	Марка	Количество
Шкаф для анализа парафинов	ЛАБ-PRO	1
Криотермостат	ЛАБ-ТЖ-ТС-01/16К	1
Установка для низкотемпературного фильтрования	-	1
Химически стойкий вакуумный насос	РС 101	1
Баня масляная	НВ 4 basic	1

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения парафинов в нефти*

3.2.6. Определение содержания механических примесей

Определение содержания механических примесей в нефти проводят согласно ГОСТ 6370–83. Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка и фильтрате растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

Комплект оборудования включает в себя набор стеклянной лабораторной посуды, оборудование и принадлежности, необходимые для проведения анализа (бюски, стаканы, колбы конические, колбы вакуумные, воронки лабораторные и Бюхнера, эксикаторы, электроплитка, водоструйный насос, фильтры бумажные). Представлен комплект в табл. 3.12

Таблица 3.12

**Комплект оборудования для определения механических примесей в
нефти по ГОСТ 6370–83 ***

Наименование устройства	Марка	Количество
Прибор вакуумного фильтрования с вакуумной станцией	ПВФ-47/3	1 шт
Насос водоструйный с колбой Бунзена и воронкой Бюхнера	-	1 шт
Баня водяная шестиместная	ЛАБ-ТБ-6/24	1 шт
Шкаф сушильный	Е28	1 шт
Весы аналитические	ЛВ 210-А	
Набор химической посуды	ГОСТ 1770-74	1 компл

Стандартные образцы массовой доли механических примесей (диапазон 0,004-1,1000)	-	1 наб.
---	---	--------

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа определения механических примесей в нефти удобным и безопасным*

3.2.7. Определение давления насыщенных паров

Стандарт ГОСТ 1756–52 устанавливает экспериментальные методы определения абсолютного давления паров летучей сырой нефти и летучих невязких нефтепродуктов для:

- нефти с давлением насыщенных паров до 180 кПа,
- нефти с давлением насыщенных паров свыше 180 кПа.

Определение проводится с помощью специальных термостатов и бомб Рейда. Заполнение бомбы происходит после охлаждения в бане или холодильнике при (0-1) °С. Измерение проводится при температуре (38±0,1) °С.

Сущность метода: жидкостную камеру аппарата наполняют охлажденной пробой испытуемого продукта и подсоединяют к воздушной камере с температурой 37,8 °С. Аппарат погружают в баню с температурой 37,8±0,1 °С и периодически встряхивают до достижения постоянного давления, которое показывает манометр, соединенный с аппаратом. Показание манометра, скорректированное соответствующим образом, принимают за давление насыщенных паров по Рейду.

Усовершенствованный метод экспериментального определения давления насыщенных паров нефти установлен ГОСТ 28781 – 90. Настоящий стандарт устанавливает метод определения давления насыщенных паров в нефти, летучих невязких нефтепродуктах и моторных топливах. Метод заключается в измерении давления насыщенных паров испытуемых продуктов при температуре (37,8 ±0,1) °С и соотношении объемов, занимаемых испытуемым нефтепродуктом и его парами 1:4, Особенность этого метода состоит в предварительном диспергировании анализируемой пробы в аэрозольное состояние, с использованием аппарата механического диспергирования.

3.2.8. Определение массовой доли сероводорода и легких меркаптанов

Настоящий стандарт по ГОСТ 50802–95 распространяется на меркаптансодержащие стабилизированные товарные нефти и устанавливает метод определения массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов от 2,0 до 200 млн в минус первой степени. При

необходимости метод может быть использован для определения более высоких значений массовой доли сернистых соединений в нефти при соответствующем разбавлении ее бессернистым растворителем. Метод может быть применен для газовых конденсатов и легких углеводородных фракций. Определение массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов производят с помощью хроматографической системы, снабженной пламенно-фотометрическим детектором и высокоэффективной капиллярной колонкой (табл. 3.13).

Таблица 3.13

Комплект оборудования для массовой доли сероводородов и легких меркаптанов в нефти по ГОСТ 50802–95 *

Наименование устройства	Марка	Количество
Хроматограф с ПФД детектором	Кристалл	1
Стол для хроматографии	-	1
Баллон с ПГС: H ₂ S, MeSH, EtSH (80	-	1
Баллон с ПГС: H ₂ S, MeSH, EtSH (20	-	1
Пробоотборник ПУ	-	1

**Перечень оборудования позволяющего максимально компактно организовать рабочее место, сделать процесс анализа удобным и безопасным для определения массовой доли сероводорода и легких меркаптанов в нефти*

3.2.9. Определение содержания хлорорганических соединений

Данные методы испытаний по АСТМ Д 4929–99 определения содержания хлорорганических соединений в нефти с использованием либо дистилляции и восстановления бифенилом натрия (Метод А), либо дистилляции и микрокулонометрии (Метод В).

Восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием. Метод испытаний А включает определение органического хлорида в нефти, отогнанной из сырой нефти, путем восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием.

Сжигание нефти и микрокулонометрическое титрование продуктов сгорания. Метод испытаний В включает определение органического хлорида в нефти (отогнанной из нефти) путем окислительного сжигания с последующим микрокулонометрическим титрованием.

ГОСТ Р 52247–2004 начал действовать с 1.01.2005г. Стандарт также устанавливает 2 метода определения хлорорганических соединений (свыше 1 мкг/г органически связанного хлора) в нефти: А –

перегонка, восстановление бифенилом натрия и потенциометрическое титрование; Б –перегонка, сжигание и

3.2.10. Определение фракционного состава

Стандарт ГОСТ 11011–85 устанавливает метод определения фракционного состава нефти при атмосферном давлении и вакуумом для построения истинной температуры кипения нефти, установления потенциального содержания в нефти отдельных фракций нефтепродуктов или их компонентов и получения фракций нефти с целью исследования их физико–химических свойств, группового и индивидуального углеводородного состава.

3.2.11. Определение зольности

Настоящий стандарт ГОСТ 1461–75 устанавливает метод определения зольности нефти, сущность метода заключается в том, что сжигается масса испытуемого нефтепродукта и прокаливается твердый остаток до постоянной массы.

3.3. Кривые ИТК и характеристика узких фракций.

Перегонка нефти в АРН-2 (аппарат ректификации нефти) проводится с целью построения кривых истинной температуры кипения ИТК (отбираются 3%-ные по объему фракции или фракции через каждые 10°C).

Для каждой полученной узкой фракции проводится комплекс исследований физико-химических характеристик. Определяется плотность ρ^{20} , показатель преломления n_D^{20} , молярная масса, вязкость при 20, 50 и 100 °С, температура застывания, вспышки (в открытом тигле), коксуемость, содержание азота и серы.

Полученные результаты суммируются в таблицах и графиках. В табл.3.1 [17], приведен пример табличного суммирования результатов разделения типовой нефти на узкие фракции и исследования их физико-химических характеристик. Кривые ИТК нефтей и конденсатов Томской области, по данным [17], приведены на рис.3.1.

Несмотря на существенную разницу в содержании узких фракций в нефтях и конденсатах, их физико-химические характеристики – плотность (рис.3.2), молярная масса (рис.3.3), показатель преломления (рис.3.4) – достаточно «жестко» определяются средней температурой кипения фракции.

Для сравнения на этих графиках приведены аппроксимирующие кривые соответствующих показателей для индивидуальных углеводородов различных групп (рис.1.1-1.3): НА – *n*-алканы, ИА – *изо*-алканы, ЦА – циклоалканы, АР – ароматические углеводороды. Их сопоставление позволяет качественно оценить углеводородный состав узких фракций. В частности, подтверждаются данные о том, что с увеличением температуры кипения фракций в них уменьшается содержание *n*- и *изо*-алканов и увеличивается содержание циклоалканов и ароматических углеводородов. Заметны также различия в содержании различных групп углеводородов для нефтей и конденсатов.

На рис.3.5 приведена зависимость между плотностью и показателем преломления узких фракций Томских нефтей и конденсатов. Подобные зависимости для индивидуальных углеводородов представлены на рис.1.4.

Данные по ИТК нефтей Коми и Пермской области [1] содержатся в табл.3.2 и на рис.3.6.

Кривые ИТК позволяют рассчитать потенциальное содержание фракций в нефтях и их физико-химические свойства.

Например, в типовой нефти потенциальное содержание фракции 30-200°С составляет

$$S\%_{(30-200)} = S\%_{(ткк=200)} - S\%_{(ткк=30)} = 33,46\% - 5,18\% = 28,28\%.$$

Массовое содержание узких фракций во фракции 30-200°С пересчитывается по формуле

$$\%_{i,фр.30-200} = (\%_{i,нефть} / S\%_{30-200}) \cdot 100\%$$

Средние характеристики фракции 30-200°С (молярная масса, плотность) пересчитываются через характеристики узких фракций по правилу аддитивности.

В таблице 3.3 приведены расчетные содержание и кривые ИТК стабилизированных светлых фракций 40-350°С в нефтях Коми и Пермской области. Связь плотности нефти и содержания в ней стабилизированной светлой фракции 40-350°С представлена на рис.3.7.

3.4. Определение фракционного состава. Разгонка по Энглеру.

Разгонка по Энглеру с целью определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов представляет процесс простой (фракционной) перегонки, проводимый на лабораторной установке в стандартных условиях. Проведем его технологический анализ.

Перегонку проводят путем постепенного испарения жидкости, находящейся в перегонном кубе. Образующиеся пары отводятся и конденсируются.

Если *простая перегонка* проводится периодически, то в ходе отгонки содержание легких компонентов в кубовой жидкости уменьшается. Вместе с тем, изменяется во времени и состав дистиллята, который обедняется низкокипящими компонентами по мере протекания процесса. В связи с этим отбирают несколько фракций дистиллята, имеющих различный состав. Простая перегонка, проводимая с получением конечного продукта разного состава, называется фракционной, или дробной, перегонкой.

В периодически действующей установке для фракционной перегонки (рис.3.8) исходную смесь загружают в перегонный куб, снабженный обогревателем, и доводят до кипения. Пары отводят в конденсатор-холодильник. Фракции поступают последовательно в отдельные сборники. По окончании операции остаток сливают из куба, после чего в него вновь загружают разделяемую смесь.

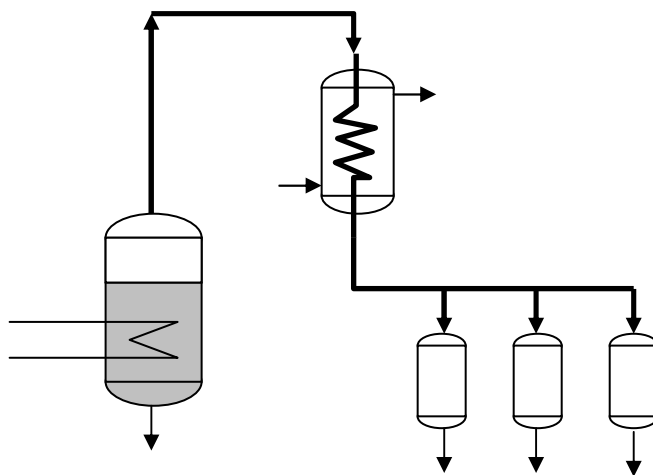


Рис.3.8. Схема установки для фракционной перегонки нефти и нефтяных фракций

В табл.3.4 и на рис.3.8 в качестве примера приведены кривые разгонки по Энглеру нефтей Коми и Пермской области [1].

Для составления материального баланса простой перегонки примем, что в кубе в некоторый момент времени t_1 содержится G кг перегоняемой смеси, имеющей текущие концентрации компонентов $X_{mc,i}$. Масса компонента i в жидкости в этот момент равна $G \cdot X_{mc,i}$.

Пусть за малый промежуток времени dt испарится dG кг смеси и концентрация жидкости в кубе уменьшится на величину $dX_{mc,i}$. При этом образуются $dG^II = dG$ кг пара, равновесного с жидкостью и имеющего концентрацию $Y_{mc,i}$. Масса компонента i в паре в этот момент будет равна $Y_{mc,i} \cdot dG$. Соответственно остаток жидкости в кубе

составит $(G-dG)$ кг, а ее концентрация компонентов будет $(X_{mc,i}-dX_{mc,i})$. Тогда покомпонентный материальный баланс выразится уравнением

$$G \cdot X_{mc,i} = (G-dG) \cdot (X_{mc,i}-dX_{mc,i}) + Y_{mc,i} \cdot dG. \quad (3.1)$$

Раскроем скобки

$$G \cdot X_{mc,i} = G \cdot X_{mc,i} - G \cdot dX_{mc,i} - X_{mc,i} \cdot dG + dG \cdot dX_{mc,i} + Y_{mc,i} \cdot dG. \quad (3.2)$$

Пренебрегая произведением $dG \cdot dX_{mc,i}$, как бесконечно малой величиной второго порядка, получим

$$G \cdot dX_{mc,i} = (Y_{mc,i} - X_{mc,i}) \cdot dG, \quad (3.3)$$

и

$$dX_{mc,i} / dG = (Y_{mc,i} - X_{mc,i}) / G. \quad (3.4)$$

Это дифференциальное уравнение может быть проинтегрировано в пределах изменения массы жидкости в кубе от начальной G^0 до G^k и соответствующего изменения концентрации $X_{mc,i}$ от $X_{mc,i}^0$ до $X_{mc,i}^k$.

Расчет простой перегонки обычно имеет целью определить массу жидкости, которую необходимо перегнать, для того чтобы получить в кубе остаток заданного состава и дистиллят требуемого среднего состава.

3.5. Однократное испарение.

В нефтеподготовке и переработке широко используются процессы испарения жидкого и конденсации газообразного видов сырья.

В инженерных расчетах условно рассматриваются так называемые равновесные процессы испарения и конденсации, протекающие бесконечно медленно. Исключение фактора времени при рассмотрении равновесных процессов удобно, так как позволяет применять к этим процессам в каждый данный момент все уравнения и графические зависимости, характеризующие условия равновесия.

Процессы испарения и конденсации можно осуществлять однократным, многократным и постепенным способами. На установках нефтеподготовки и переработки процессы полного или частичного испарения (либо конденсации) многокомпонентной или сложной нефтяной смеси в основном производят однократным способом.

Это объясняется тем, что при одной и той же конечной температуре частичное однократное испарение (ОИ) дает больше отгона, а частичная однократная конденсация (ОК) - больше конденсата, чем процессы, осуществляемые многократным или постепенным способами.

Однократное испарение - это процесс, при котором в течение всего периода сообщения системе тепла жидкую и образующуюся паровую фазы не разделяют, а по достижении известной конечной температуры нагрева -разделяют в один прием, т.е. однократно.

Отношение массы паров, образовавшихся в результате однократного испарения, к массе исходной жидкости называют долей отгона

$$e_{мл} = ml_y/ml_0 = ml_y/(ml_x+ml_y), \quad (3.5)$$

$$e_{мс} = ms_y/ms_0 = ms_y/(ms_x+ms_y). \quad (3.6)$$

Однократная конденсация – процесс, обратный однократному испарению. Процесс конденсации паров происходит в присутствии образующейся жидкой фазы. При достижении конечной температуры конденсации паровую и жидкую фазы разделяют в один прием - однократно.

Температура однократного испарения - эта температура паров и жидкости, которая устанавливается по окончании испарения в состоянии равновесия между парами и жидкостью.

Линия однократного испарения (ОИ) - это графическая зависимость между температурой и долей отгона при однократном испарении, выраженная в процентах масс. или долях единицы (масс.). При этом на оси ординат откладывают числовые значения температуры, а на оси абсцисс - числовые значения доли отгона.

При однократном испарении смесей состав паровой фазы зависит от температуры испарения: чем ниже температура, тем выше относительное содержание легких компонентов.

Зависимость температуры однократного испарения от давления:

$$T = a \cdot (\lg P - 5) + 273 + b, \quad (3.7)$$

где a и b - постоянные величины.

Температура ОИ смесей является функцией не только давления, но и фракционного состава.

Построение линии однократного испарения.

Определение температур в аппаратах первичной подготовки нефти является сложной задачей. Существуют графические и аналитические способы определения этих температур.

Аналитический расчет процесса однократного испарения основан на уравнении материального баланса процесса ОИ при установившемся равновесии.

Напишем уравнение материального баланса частичного однократного испарения для многокомпонентной системы в целом

$$ml_0 = ml_y + ml_x. \quad (3.8)$$

То же для компонента i

$$ml_0 \cdot X_{мл,i,0} = ml_y \cdot Y_{мл,i} + ml_x \cdot X_{мл,i}. \quad (3.9)$$

Разделив правую и левую части этого уравнения на ml_0 , получим

$$X_{мл,i,0} = e_{мл} \cdot Y_{мл,i} + (1 - e_{мл}) \cdot X_{мл,i}, \quad (3.10)$$

где $X_{мл,i,0}$, $Y_{мл,i}$, $X_{мл,i}$ - мольная концентрация (мольные доли) i -го компонента в сырье, парах и жидкости соответственно.

При установившемся равновесии

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i}, \quad (3.11)$$

Совместное решение этих уравнений определяет величины концентраций компонентов в паровой и жидкой фазах в условиях равновесия:

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)], \quad (3.12)$$

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)]. \quad (3.13)$$

Так как в паровой и жидкой фазах

$$\sum Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \sum X_{мл,i} = 1, \quad (3.14)$$

то уравнения (3.12) и (3.13) решают путем последовательного приближения к величине $e_{мл}$ при заданных P и t , либо к величине давления или температуры при известной $e_{мл}$.

В начале однократного испарения ($e_{мл} = 0$)

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i,0}. \quad (3.15)$$

В конце однократного испарения ($e_{мл} = 1$)

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / k_i. \quad (3.16)$$

Метод Трегубова. Кривую линию ОИ строят в осях t и $e_{мс}$. Для этого при нескольких значениях температуры определяют несколько сопряженных значений массовой доли отгона $e_{мс}$

$$e_{мс} = e_{мл} \cdot M_{ср,y} / M_{ср,0}, \quad (3.17)$$

где $M_{ср,0}$, $M_{ср,y}$ - средняя молярная масса исходной смеси и паровой фазы, соответственно.

Мольная доля отгона

$$e_{мл} = (X_{мл,i,0} - X_{мл,i}) / (Y_{мл,i} - X_{мл,i}), \quad (3.18)$$

где $X_{мл,i,0}$ и $X_{мл,i}$ - начальное и конечное содержание i -го компонента в жидкой фазе, $Y_{мл,i}$ - конечное содержание компонента в паровой фазе

$$Y_{мл,i} = (P_i/P) \cdot X_{мл,i}. \quad (3.19)$$

Тогда, подставив значение $Y_{мл,i}$ в выражение (3.18), получим

$$e_{мл} = (X_{мл,i,0} - X_{мл,i}) / (P_i/P - 1) \cdot X_{мл,i}. \quad (3.20)$$

Для текущего значения содержания i -го компонента в жидкости можно записать

$$X_{мл i} = X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (P_i/P - 1)]. \quad (3.21)$$

Имея в виду, что сумма долей смеси равна единице, найдем

$$\sum \{P \cdot X_{мл,i,0} / [P + e_{мл} \cdot (P_i - P)]\} = 1. \quad (3.22)$$

Полученное уравнение решается методом последовательного приближения, для чего при температуре t задаются значением мольной доли отгона $e_{мл}$.

Аналитический метод расчета процесса ОИ применим к сложным смесям. Для этого смесь условно разделяют на ряд фракций, которые отождествляют с индивидуальными компонентами, имеющими те же температуры кипения. При этом если температура однократного испарения превышает критическую температуру наиболее легких компонентов смеси, то величина $1/k_i$ будет близка к нулю. Если при заданной температуре однократного испарения концевые компоненты смеси имеют незначительно малые давления паров, то величина k_i для них практически будет равна нулю.

Рекомендуется относить к нелетучим компонентам концевые фракций, суммарное давление паров которых не превышает 1% давления системы. Например, если ОИ определяется для давления 0,1 МПа, то к нелетучим компонентам можно отнести все концевые фракции, давление паров которых не превышает 1 кПа.

Графические методы основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих потоков: жидких - по нулевому отгону, паровых - по 100 %-му отгону.

Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Наиболее распространен для построения кривых ОИ метод Обрядчикова и Смидович [11,12]. Чтобы использовать этот метод, необходимо иметь кривую ИТК данной фракции. Построение сводится к следующему. Вначале определяют тангенс угла наклона ИТК по формуле

$$\operatorname{tg}(\alpha_{ИТК}) = (t_{70} - t_{10}) / (70-10). \quad (3.23)$$

где t_{70} и t_{10} - температуры отгона соответственно 70 и 10 %-й фракции по кривой ИТК.

Затем по кривой ИТК находят температуру 50 %-го отгона (t_{50}). Далее используют график Обрядчикова и Смидович (рис.3.10). График

представляет две серии кривых, каждая из которых соответствует определенной температуре 50 %-го отгона по ИТК. Точки на кривых – графические значения, линии – результаты аппроксимации зависимости 0 %-го и 100 %-го отгона кривой ОИ от $\text{tg}(\alpha_{\text{ИТК}})$ и температуры 50 %-го отгона (t_{50}) нелинейными полиномами.

На оси абсцисс откладывают значение $\text{tg}(\alpha_{\text{ИТК}})$. Из найденной точки опускают и восставляют перпендикуляр до пересечения с кривыми, отвечающими температурам 50 %-го отгона по ИТК. Точки пересечения сносят на верхнюю и нижнюю оси ординат. Полученные значения характеризуют процент отгона по кривой ИТК, соответствующий температурам 0 %-го и 100 %-го отгона кривой ОИ. Эти значения откладывают на оси абсцисс графика ИТК и через кривую ИТК переносят на ось ординат. Точки на оси ординат означают начало и конец кипения при однократном испарении. Соединяя их прямой линией, получают линию ОИ.

Рассмотрим этот алгоритм на примере построения линии ОИ стабилизированной фракции 40-350°C Майкорской нефти, данные по ИТК для которой приведена в табл.3.3.

По кривой ИТК (рис.3.11) или аппроксимирующему уравнению определяем $t_{10\%} = 80^\circ\text{C}$, $t_{50\%} = 211^\circ\text{C}$, $t_{70\%} = 267^\circ\text{C}$. Тангенс угла наклона ИТК

$$\text{tg}(\alpha_{\text{ИТК}}) = (267 - 80) / (70-10) = 3,117. \quad (3.24)$$

Значение тангенса отложим на оси абсцисс графика Обрядчикова и Смидович (рис.3.10). Из точки 3,117 восстановим и опустим перпендикуляр до пересечения с воображаемой кривой, соответствующей значению температуры 50% отгона ИТК $t_{50\%} = 211^\circ\text{C}$ и лежащей между кривыми $t_{50\%} = 200^\circ\text{C}$ и $t_{50\%} = 250^\circ\text{C}$. Определим ординаты точек пересечения по верхней и нижней части оси ординат. Получим величины 8% и 78%. Найденные цифры указывают степень отгона по кривой ИТК, соответствующие началу и концу кипения фракции в процессе однократного испарения.

Эти цифры отметим на оси абсцисс графика ИТК (рис.3.11) и через кривую ИТК перенесем на ось ординат. В результате получим две температуры 72 и 289°C. Температура 72°C соответствует началу однократного испарения (нулевому отгону) данной фракции, температура 289°C – концу однократного испарения (100% отгону). Соединив эти точки прямой, получим линию ОИ стабилизированной фракции 40-350°C Майкорской нефти (рис.3.11).

В табл.3.5 сведены результаты определения по этому методу линий ОИ для фракции 40-350°С нефтей Коми, Пермской области и типовой нефти.

Таблица 3.5

Содержание и расчетные точки начала и конца ОИ стабилизированных "светлых" фракций 40-350°С в нефтях Коми и Пермской области

Нефть	Фр.40-350, % _{мс}	t _{НОИ}	t _{КОИ}
Типовая	62,36	68	286
Истокская	61,89	72	288
Ольховская	67,23	67	280
Западнотэбукская	50,52	75	287
Каменноложская	62,31	70	281
Джъерская	52,30	64	289
Межевская	56,36	68	285
Майкорская	43,63	72	289
Полазненская	52,55	79	285

3.6. Связь температур ИТК, ОИ и разгонки по Энглеру.

Линия ОИ является более пологой, чем линия разгонки ИТК. С повышением давления пологость увеличивается, с приближением к критической области линия ОИ становится практически горизонтальной прямой. Кривизна линии ОИ до некоторой степени соответствует кривизне исходной линии ИТК. Однако начало линии ОИ всегда выше, чем начало линии ИТК, а конец линии ОИ всегда ниже, чем у линии ИТК.

Линия ОИ пересекает линии ИТК или разгонки по Энглеру. Абсцисса точки пересечения линии ОИ с линией разгонки по Энглеру соответствует в среднем ~20% для бензинов и ~40-45% для более тяжелых фракций. Абсцисса точки пересечения линии ОИ с линией ИТК находится между 30 и 50%.

Фракционный состав, как правило, нормируется разгонкой по Энглеру. Поэтому состав фракций по ИТК в выбранных пределах ее отбора переводят по графику Скобло в состав, соответствующий разгонке по Энглеру (рис.3.12). Реальное соотношение температур ИТК и разгонки по Энглеру нефтей Коми, Пермской области и типовой нефти приведено на рис.3.13. Из данных этого графика следует, что

реально вид и положение кривых существенно отличаются от графика Скобло.

4. Контроль качества природного и попутного нефтяного газа на магистральных газопроводах

4.1. Технические требования к качеству газов на магистральных газопроводах

Целью установления показателей и норм на качество газа, предназначенного для транспорта по магистральным газопроводам, является повышение надежности и эффективности работы газотранспортных систем, а также повышение коэффициента извлечения углеводородного конденсата на газодобывающих предприятиях и, следовательно, снижение потерь конденсата.

При разработке показателей качества газа, подаваемого в магистральные трубопроводы учитывается следующее:

- целесообразность обеспечения магистрального транспорта газа в однофазном состоянии, то есть в трубопроводе практически не должны выделяться из газа как углеводородная жидкая фаза, так и водная фаза (жидкая вода, водные растворы метанола, гликолей, аминов и примесями ингибиторов коррозии, а также лед и твердые газовые гидраты);
- газ не должен вызывать сколько-нибудь значительную коррозию трубопроводов, арматуры, контрольно–измерительных приборов;
- необходимо обеспечить определенные потребительские качества газа как топлива или углеводородного сырья (в частности теплотворная способность) у конечного потребителя с обязательным учетом требований безопасности при использовании газа (жесткие ограничения на содержание сероводорода, одорирование газа и т.д.).

Контроль качества на газы, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам производят для определения его товарных и технологических характеристик. Контроль осуществляется на соответствие нормам, установленным отраслевым стандартом на природный газ ОСТ 51.40-93, который был введен в действие с 1.10.1993г. [А].

Отраслевой стандарт распространяется как на горючие природные газы, так и на нефтяные товарные газы, поставляемые с

нефтегазопромыслов. Основные требования этого нормативного документа представлены в табл. 4.1.

Примечания к табл. 4.1.:

1. Климатические районы по ГОСТ 16350-80 «Климат, районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей».

2. Для газов, в которых содержание углеводородов выше C_{5+} высшие не превышает 1,0г/м, точка росы по углеводородам в рамках данного стандарта не нормируется (из-за отсутствия в таких случаях требований на точку росы по углеводородам, проектные решения по подготовке «тощего» газа не всегда обеспечивают транспорт газа в однофазном состоянии на головном участке магистрального газопровода.

3. В ряде случаев допускается поставка в отдельные газопроводы газа с более высоким содержанием сероводорода и меркаптанов.

Таблица 4.1

Показатели природных и попутных нефтяных газов, поставляемых и транспортируемых по магистральным трубопроводам

Показатель по ОСТ 51.40-93	Значения для макроклиматических районов			
	умеренный		холодный	
	с 1.05 по 30.09	с 1.10. по 30.04	с 1.05 по 30.09	с 1.10. по 30.04
Точка росы газа по влаге*, °С, не выше	-3	-5	-10	-20
Точка росы газа по углеводородам**, °С, не выше	0	0	-5	-10
Концентрация кислорода в газе, % об.	0,5	0,5	1,0	1,0
Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ (при 20 °С, и 0,1МПа)	32,5	32,5	32,5	32,5
Содержание механических примесей и труднолетучих жидкостей	Оговаривается отдельно в соглашениях на поставку газа с промыслов и газоперерабатывающих заводов			
Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02	0,02	0,02	0,02
Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036	0,036	0,036	0,036

** Точка росы по влаге – этот показатель до некоторой степени определяет условия безгидратного транспорта газа, обеспечивает повышение надежности работы средств автоматики и снижение коррозионного износа газопроводов, компрессорных станций и технологического оборудования.*

***Точка росы по углеводородам – показатель, определяющий условия транспорта углеводородного газа в однофазном состоянии, что повышает производительности газопровода, устанавливает верхний предел извлечения конденсата из газа.*

4.2. Методы оценки качества

Контроль качества природных и попутных нефтяных газов, согласно ОСТ 51.40-93 на магистральных газопроводах производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей:

- интенсивность запаха,
- число Воббе,
- содержание сероводорода и меркаптановой серы (по газопроводам, на которые подается сероводородосодержащий газ),
- компонентный состав,
- содержание механических примесей,
- содержание кислорода.

Контроль качества газа производится по методам испытаний, установленным соответствующими стандартами: ГОСТ 22387.5–77, ГОСТ 5542–87, ГОСТ 22667–82, ГОСТ 22387.2–83, ГОСТ 26374–84, ГОСТ 23781–87, ГОСТ 22378.4–77, ГОСТ 22387.3–77.

4.2.1. Определения интенсивности запаха природного газа

Приборный метод определения интенсивности запаха газа на газопроводах определяется согласно ГОСТ 22387.5.–77. Сущность метода заключается в получении не менее трех различных концентраций газа в специальном приборе-одориметре (в пределах 0 – 2% об.) и в оценке, специально подготовленными испытателями интенсивности запаха газовой смеси, выходящей из воронки одориметра. Далее полученные результаты наносят графически в координатах: интенсивность запаха – логарифм концентрации газа, строят усредненную зависимость и определяют интенсивность запаха в баллах по пятибалльной шкале, представленной в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Шкала интенсивности запаха природного газа

Баллы шкалы	Значение баллов
0	запаха нет
1	запах очень слабый (неопределенный);
2	запах слабый (но определенный)
3	запах умеренный
4	запах сильный
5	запах очень сильный

Оцененная таким образом интенсивность запаха природного газа должна соответствовать 1%-ному содержанию (по объему) газа в воздухе и должна быть не менее 3 баллов.

4.2.2. Определения числа Воббе

Число Воббе определяется по ГОСТ 5542–87. Это показатель, который нормируется техническими условиями на природный и попутный нефтяной газ, как определяющий взаимозаменяемость газов при сжигании в бытовых горелочных устройствах. Поскольку воббметры отечественной промышленностью не производятся, по ГОСТ 22667–82 рекомендуется определять число Воббе расчетом по измеренным или расчетным величинам относительной плотности и теплоты сгорания газа. Число Воббе W определяется по формуле:

$$W = \frac{Q}{\sqrt{\rho_{\text{отн.}}}}, \quad (4.1)$$

где Q – теплота сгорания, $\rho_{\text{отн.}}$ – относительная плотность газа.

Плотность газа – определяется по ГОСТ 17310–86 пиктометрическим взвешиванием, что позволяет производить измерение плотности газа с допусаемым отклонением не более 0,005 кг/м³, что для природных газов составляет ошибку не более 0,5%. Однако определение плотности газа этим методом может быть использовано только для газов, неконденсирующихся в условиях измерения. Поэтому введен и ГОСТ на расчетный метод определения плотности, исходя из компонентного состава газа. ГОСТ 22667–82 распространяется на все природные газы.

Необходимым условием применения расчетного метода для определения плотности газа является надежный способ определения полного компонентного состава газа и использование постоянных стандартизированных величин плотностей чистых компонентов, составляющие природные углеводородные газы. В ГОСТ 22667–82

предполагается, что компонентный состав газа в объемных процентах должен быть определен хроматографическим методом в рамках ГОСТ 23781–87(методом абсолютной калибровки). При этом делается оговорка, что стандарт не распространяется на газы, в которых фракция углеводородов $C_{6+В}$ превышает 0,1% об. Относительная плотность газа определяется расчетом по аддитивной формуле по известному составу газа.

Теплота сгорания определяется калориметрами различных конструкций как лабораторного, так и промышленного типа, а также может быть рассчитана по известному компонентному составу газа.

Согласно ГОСТ 22667–82, теплота сгорания (высшая и низшая) определяется по аддитивной схеме с использованием данных по составу и соответствующих теплот компонентов природного газа (в стандарте приведены эти данные для 0 и 20 °С). Расчетный метод оказывается предпочтительным в тех случаях, когда не требуется непрерывность измерений, поскольку метод прост и в то же время является надежным и точным. Точность расчетного определения теплоты сгорания природных газов не ниже, чем ее определение проточными калориметрами или сжиганием в калориметрической бомбе.

4.2.3. Определения содержания сероводорода и меркаптановой серы

В настоящее время действуют стандарты: ГОСТ 22387.2–83 и ГОСТ 26374–84.

Согласно ГОСТ 22387.2–83 для определения сероводорода разработаны 2 метода: йодометрический (концентрация сероводорода от 0,010 г/м³ и более) и фотоколориметрический (при концентрации сероводорода не более 0,025 г/м³). Для определения меркаптановой серы также представлены 2 метода: йодометрический (при концентрации меркаптановой серы более 0,010 г/м³) и потенциометрический (при концентрации меркаптановой серы не более 0,05г/м³).

Йодометрический метод определения сероводорода заключается в поглощении сероводорода из газов при помощи подкисленного раствора уксуснокислого кадмия или хлорида кадмия с последующим йодометрическим титрованием. Для этого приливают в колбу избыток йода до получения бурого окраса раствора, титруют этот избыток раствором тиосульфата натрия до светло–желтого цвета. Затем приливают 1 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Йодометрический метод определения меркаптановой серы заключается в предварительном очищении от сероводорода испытуемого газа. Для этого пропускают газ через поглотительную

склянку с подкисленным 30%-ным раствором хлорида кадмия и поглощают газ щелочным раствором хлорида кадмия с последующим йодометрическим титрованием образовавшегося меркаптида кадмия.

Фотоколориметрический метод определения сероводорода заключается в поглощении сероводорода из испытуемого газа (подкисленным раствором уксуснокислого цинка или кадмия) и в последующем фотоколориметрическом или спектрофотометрическом определении метиленового синего, образующегося в кислой среде при взаимодействии сернистого цинка (кадмия) с N, N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

Потенциометрический метод определения меркаптановой серы заключается в поглощении меркаптанов раствором гидроокиси калия из газа (предварительно очищенного от сероводорода) и в последующем потенциометрическом титровании поглотительного раствора раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака.

Метод определения общей и органической серы при концентрации в газе до 1000 мг/г^3 стандартизирован ГОСТ 26374-84. Суть методики заключается в гидрировании серосодержащих органических соединений избытком влажного водорода в кварцевой трубке с платиновым катализатором, нагретым до $930-950 \text{ }^\circ\text{C}$ с дальнейшим поглощением сероводорода раствором ацетата цинка и фотоколориметрическим или спектрофотометрическим определением метиленового синего (образующегося в кислой среде при взаимодействии сернистого цинка с N, N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорного железа).

4.2.4. Определения состава углеводородных газов

Стандарт по ГОСТ 23781-87 устанавливает два хроматографических метода определения углеводородных газов:

- Определение азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов $C_1 - C_6$ при объемном содержании углеводородов C_{5+B} не более 1%, а азота не более 20%;
- Определение углеводородов от C_4 до C_8 при объемном содержании от 0,001 до 0,5%.

В первом методе углеводороды $C_1 - C_6$ и CO_2 разделяют методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты – с использованием газоадсорбционной хроматографии.

Второй метод состоит в количественном определении индивидуальных углеводородов C_4, C_5, C_6 и групп углеводородов C_1 и C_8 способом газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме

(режим температурного программирования) с использованием плазменно–ионизационного детектора.

Весьма важным показателем товарного газа северных месторождений является и содержание паров метанола в газе. Для его определения газ через фильтр поступает в хроматографическую колонку из пробоотборной линии. Для проведения испытаний используют газовый хроматограф оснащенный ионизационно–плазменным детектором и термостатом. В качестве наполнительного материала колонки рекомендуется Поропак Н или другой равноценный материал. Минимальное содержание метанола, которое определяется данным методом, составляет 5мг/м^3 газа (приведенного к нормальным условиям).

4.2.5. Определения содержания механических примесей

Механические примеси (смолы и пыль) определяются по ГОСТ 22378.4–77 осаждением смолы и пыли из газа на ватном фильтре и установлении количества осажденных веществ аналитическим взвешиванием.

4.2.6. Определения содержания кислорода

Установлен ГОСТ 22387.3–77. Сущность метода – в адсорбционном поглощении кислорода щелочным раствором пирогаллола из природного газа, предварительно очищенного от кислых компонентов и определении поглощения кислорода. Испытуемый газ пропускают несколько раз через первый поглотительный сосуд с раствором гидроокиси калия, а кислород из газа поглощают во втором поглотительном сосуде щелочным раствором пирогаллола, причем объемную долю кислорода определяют по уменьшению объема газа после поглощения из него кислорода. Расхождения между двумя параллельными испытаниями не должны превышать 0,2%.

5. Равновесие фаз

5.1. Законы состояния идеальных и реальных газов.

В подготовке, транспортировке и переработке нефти широко применяются технологические процессы, связанные с нагреванием и охлаждением, сжатием и расширением углеводородных газов. В этой связи значительный интерес представляет знакомство с законами изменения состояния газа.

Газообразное (или парообразное) состояние веществ, характеризуется незначительной величиной межмолекулярных сил взаимодействия; при тепловом движении молекулы газа мало стеснены и равномерно распределены в объеме, занятом тазом.

5.1.1. Идеальные газы

Под идеальными газами понимают гипотетические газы, состоящие из упругих молекул, между которыми отсутствуют силы взаимного притяжения и объемы которых исчезающе малы по сравнению с объемом межмолекулярного пространства.

Понятие об идеальном газе введено для представления о предельном состоянии данного вещества при достаточно низком давлении и высокой температуре.

Закон Бойля-Мариотта. При постоянной температуре объем идеального газа обратно пропорционален давлению

$$V_2/V_1 = P_1/P_2, \quad (5.1)$$

где V_1 - объем газа при давлении P_1 , V_2 - объем газа при давлении P_2 .

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем идеального газа прямо пропорционален абсолютной температуре

$$V_1/V_2 = T_1/T_2, \quad (5.2)$$

где V_1 - объем газа при температуре T_1 , V_2 - объем газа при температуре T_2 .

На основе закона Гей-Люссака вычисляется объем газа при температуре T

$$V_T/V_{273} = T/273, \quad (5.3)$$

$$V_T = V_{273} \cdot \alpha_T, \quad (5.4)$$

где $\alpha_T = 1/273$ - коэффициент объемного расширения.

Закон Авогадро. При постоянных давлении и температуре в одинаковом объеме содержится одинаковое число молекул любого газа. Объем, занимаемый одним киломолем любого газа, есть величина постоянная и равная $22,4 \text{ м}^3$ при $T_0=273 \text{ К}$ и $P_0=101325 \text{ Па}$.

Закон Дальтона. Общее давление смеси газов (насыщенных паров) равно сумме парциальных давлений компонентов смеси

$$P = \sum P_i, \quad (5.5)$$

где P_i - парциальное давление i -го компонента.

Из закона Дальтона вытекает, что парциальное давление газа в газовой смеси равно произведению общего давления смеси на его мольную долю

$$P_i = P \cdot Y_{мл,i}, \quad (5.6)$$

где $Y_{мл,i}$ - мольная доля i -го компонента в смеси.

Закон Амага. Общий объем газовой смеси равен сумме парциальных объемов компонентов

$$V = \sum V_i, \quad (5.7)$$

где V_i - парциальный объем i -го компонента газовой смеси.

Закон Генри. Парциальное давление газа над раствором пропорционально мольной концентрации газа в растворе, или растворимость газа пропорциональна его давлению

$$P_i = C_i \cdot X_{мл,i}, \quad (5.8)$$

$$Q_i = K \cdot P_i, \quad (5.9)$$

где K и C_i - коэффициенты пропорциональности; Q_i - количество i -го газообразного компонента, растворенного в единице объема жидкости при данной температуре.

Закон Генри применим для идеального раствора при небольших давлениях, низких концентрациях растворенного в жидкости газа и при условии, что газ и жидкость не образуют химических или молекулярных соединений.

Закон Рауля. Относительное понижение давления пара данного вещества в растворе численно равно мольной доле второго вещества в этом же растворе

$$(P_{н,1} - P_1) / P_{н,1} = X_{мл,2}, \quad (P_{н,2} - P_2) / P_{н,2} = X_{мл,1}, \quad (5.10)$$

Из закона Рауля следует:

$$P_1 = P_{н,1} \cdot X_{мл,1}, \quad P_2 = P_{н,2} \cdot X_{мл,2}. \quad (5.11)$$

Для жидкостей, состоящих из компонентов разной химической природы, закон Рауля точен для разбавленных растворов. Для жидких смесей компонентов, близких по химической природе (углеводородные смеси), закон Рауля применим в достаточно широких пределах.

Для идеальных растворов коэффициент $P_{н,i}$ уравнения Рауля численно совпадает с коэффициентом C_i уравнения Генри.

Комбинированное уравнение Дальтона-Рауля применительно к равновесным условиям сосуществования пара, газа и жидкости имеет вид:

$$P_i \cdot Y_{мл,i} = P_{н,i} \cdot X_{мл,i}. \quad (5.12)$$

Здесь паровая фаза - идеальный газ, а жидкая фаза - идеальный раствор.

5.1.2. Реальные газы.

При небольших давлениях и сравнительно высоких температурах реальные газы незначительно отклоняются от законов идеальных газов. Реальный газ тем более отличается от идеального, чем выше давление. При высоких давлениях плотность паровой фазы может значительно превышать плотность жидкой фазы. Так, при давлении $P=1500$ МПа и температуре $T=338$ К плотность газообразного водорода составляет 130 кг/м³, тогда как плотность жидкого водорода равна 70 кг/м³, а твердого 80 кг/м³.

Термодинамическое состояние реальных газов характеризуют уравнениями состояния, связывающими давление P , температуру T и объем V . В настоящее время известно более 150 эмпирических уравнений состояния.

Эмпирические уравнения состояния получены на основе обработки экспериментальных данных P - V - T , на основе исследования эффекта Джоуля-Томсона и обработки данных о теплоемкости реальных газов при разных давлениях и температурах.

Уравнения состояния подразделяют на две группы в зависимости от области применения:

для идеальных сред (высокая степень точности), например уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина для углеводородных газов;

для всех сред (относительная степень точности), например уравнения Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга.

Уравнение Менделеева-Клапейрона для 1 моль идеального газа

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (5.13)$$

применительно к реальному газу записывается так:

$$P \cdot V = z \cdot R \cdot T \quad (5.14)$$

Разность между объемом идеального газа и реального называют остаточным объемом, он равен

$$\alpha = V_{\text{ид}} - V_{\text{реальн}} = R \cdot T / V - V_{\text{реальн}} \quad (5.15)$$

Применительно к смесям газов уравнение (4.14) записывается так:

$$P \cdot V = z_{\text{см}} \cdot R \cdot T \cdot \sum N_i \quad (5.16)$$

Взаимосвязь P - V - T для газа при умеренных давлениях и высоких температурах, исключая конденсацию, может быть найдена по уравнению Ван-дер-Ваальса

$$(P + a/V_{\text{мл}}^2) \cdot (V_{\text{мл}} - b) = R \cdot T, \quad (5.17)$$

где a и b - константы, характеризующие степень отклонения состояния реального газа от идеального и рассчитываемые по формулам

$$a = 4,03 \cdot R^2 \cdot T_{\text{кр}}^2 / P_{\text{кр}}, \quad (5.18)$$

$$b = 121 \cdot R \cdot T_{кр} / P_{кр}, \quad (5.19)$$

Числовые значения этих констант для углеводородов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Углеводороды	$a \cdot 10^{20}, \text{ м}^6 \text{ Па}$	$b \cdot 10^9, \text{ м}^3$
Метан	4,44	1,91
Этан	10,56	2,85
Пропан	1,67	3,77
Бутан	28,42	5,47
Изобутан	25,26	5,10
Пентан	37,40	6,52
Изопентан	35,35	6,41
Гексан	48,65	7,87
Циклогексан	42,93	6,36
Гептан	61,97	11,85

Для смесей газов

$$(a_{см})^{1/2} = \sum (X_{мл,i} \cdot a_i^{1/2}), \quad (5.20)$$

$$b_{см} = \sum (X_{мл,i} \cdot b_i). \quad (5.21)$$

5.2. Равновесие между паровой (газовой) и жидкой фазами.

Для расчета процессов подготовки, транспортировки и переработки нефти необходимы сведения о состоянии равновесия между сосуществующими паровой и жидкой фазами.

Равновесным состоянием паровой и жидкой фаз называется такое их сосуществование, при котором не происходит никаких видимых качественных или количественных изменений этих фаз.

Равновесие фаз может иметь место только в том случае, если одновременно удовлетворяются два условия.

Во-первых, для равновесия сосуществующих паровой и жидкой фаз необходимо равенство температур этих фаз

$$T_{ж} = T_{п}. \quad (5.22)$$

Несоблюдение этого условия приведет к теплообмену между фазами и нарушению равновесия.

Во-вторых, необходимо равенство парциальных давлений каждого компонента в паровой и жидкой фазах

$$P_{ж,i} = P_{п,i}. \quad (5.23)$$

При давлении P и температуре T в системе жидкость-пар комбинированное уравнение Дальтона-Рауля применительно к равновесным условиям имеет следующий вид

$$Y_{мл,i}/X_{мл,i} = P_{н,i}/P = k_i, \quad (5.24)$$

где k_i - константа фазового равновесия.

Таким образом, при умеренных давлениях k_i можно вычислить по величине давления насыщенного пара компонента P_i по уравнению

$$k_i \approx P_{н,i}/P, \quad (5.25)$$

В общем случае величина k_i изменяется в зависимости от концентрации, температуры и общего давления в системе и потому термин «константа равновесия» является условным.

Величина k_i позволяет, зная концентрацию компонента в одной фазе, определить его равновесную концентрацию в другой фазе.

Уравнение (5.24) дает точные результаты только для идеальных систем, однако оно с достаточной степенью точности может описывать реальные системы близко кипящих гомологов при давлении не выше 0,3 МПа, когда свойства паров индивидуальных компонентов практически не отличаются от свойств идеального газа. При высоких давлениях и температурах вблизи их критического значения уравнение (5.24) не применяют.

Более точные результаты дает зависимость, предложенная Льюисом и Ренделлом, заменившими в уравнении (5.24) отношение давлений отношением фугитивностей:

$$k_i = f_{ж,i}/f_{п,i}. \quad (5.26)$$

Область применения этого уравнения ограничена давлением до 2 МПа, при этом отклонения величин k_i от экспериментальных значений достигают 10%.

Уравнения (5.24) и (5.26) не учитывают влияния состава фаз на константу равновесия, т.е. константа k_i представляется как функция только температуры и давления в системе. При этом зависимость k_i от температуры выражена в неявном виде через давление насыщенного пара.

Константа равновесия может быть принята независимой от состава фаз, если температура в системе отличается не более, чем на 25 К от среднемолярной температуры кипения смеси.

Для константы равновесия i -го компонента реальной системы можно записать

$$k_i = Y_{мл,i}/X_{мл,i} = f_{ж,i} \cdot Y_{мл,i} / f_{п,i} \cdot X_{мл,i}, \quad (5.27)$$

или

$$k_i = Y_{мл,i}/X_{мл,i} = f_{ж,i} \cdot \gamma_{ж,i} / f_{п,i} \cdot \gamma_{п,i}, \quad (5.28)$$

где γ – коэффициент активности.

5.3. Расчет однократного испарения.

В технологических и проектных расчетах тепло- и массообменных процессов подготовки, транспортировки и переработки сложных углеводородных смесей часто необходимо определение равновесных составов паровой и жидкой фаз при определенных условиях.

На этом базируется решение типовых задач технологического проектирования:

1. По заданным: конструкции аппарата, параметрам входных потоков определить режимные параметры процесса и характеристики выходных потоков.

2. По заданным параметрам входных и выходных потоков подобрать конструкцию аппарата и режимные параметры процесса.

Первая задача является основной, поскольку вторая решается путем многократного решения первой задачи при варьировании конструкции аппарата.

Приведем характеристики потоков нефти и нефтяных фракций, которые необходимы в проектных и технологических расчетах:

- T – температура, °С,
- P – давление, Па,
- V – объемная скорость потока, м³/с,
- $t_{\text{НОИ}}, t_{\text{КОИ}}$ – температура начала и конца однократного испарения смеси, °С,
- $\rho_4^{20}; \rho_{15}^{15}$ – плотность смеси, г/см³, кг/м³,
- $t_{\text{ср}}$ – средняя температура кипения смеси, °С,
- $M_{\text{ср}}$ – средняя молярная масса компонентов смеси, г/моль, кг/кмоль,
- $X_{\text{мс,мл,об,и}}$ – массовые, мольные, объемные доли компонента (фракции) в потоке, жидкая фаза,
- ms_i, ms – массовые потоки, покомпонентный, общий, кг/с,
- ml_i, ml – мольные потоки, покомпонентный, общий, моль/с,

Температурой начала и конца однократного испарения определяется фазовая характеристика потока:

- паровая фаза, если температура потока выше $t_{\text{КОИ}}$ смеси,
- жидкая фаза, если температура потока ниже $t_{\text{НОИ}}$ смеси,
- паро-жидкостной поток, если температура потока $t_{\text{НОИ}} < t < t_{\text{КОИ}}$.

Если поток представляет собой смесь пара и жидкости, то приведенные выше характеристики необходимо знать для паровой и жидкой фаз и, кроме этого, их соотношение – мольный и массовый ОТГОН

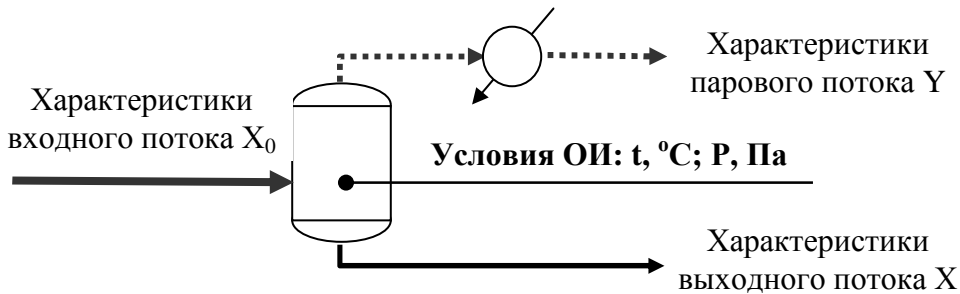
$$e_{\text{мл}} = ml_y/ml_{\text{общ}} = ml_y/(ml_x+ml_y),$$

$$e_{mc} = m_{sy}/m_{s_{общ}} = m_{sy}/(m_{sx}+m_{sy}).$$

Исходя из этого, сформулируем постановку типовой задачи расчета однократного испарения.

5.3.1. Постановка задачи.

В соответствии с формулировкой основной задачи технологического проектирования технологических процессов целью расчета однократного испарения является определение характеристик выходных потоков паровой и жидкой фазы по заданным параметрам исходного потока и условиям однократного испарения:



5.3.2. Исходные данные.

Ниже приводится фрагмент таблицы результатов разгонки типовой нефти в аппарате АРН-2 и характеристик полученных фракций (табл.5.2) с информацией по исходному сырью – сырой нефти, необходимой для решения поставленной задачи. Нумерация столбцов соответствует табл.5.2.

Таблица 5.2

№ фракции	Температура выкипания фракции °С	Выход на нефть, % _{мс}		Плотность Б, г/см ³	Мол. масса
		отдельных фракций	суммарный		
1	2	3	4	5	7
	Газ до С4	2,09	2,09		
1	нк-30	3,09	5,18		
2	30-40	0,89	6,07	0,6376	67
3	40-50	0,65	6,72	0,6443	68
....
31	320-330	1,81	58,40	0,8683	262
32	330-340	2,05	60,45	0,8743	273

33	340-350	2,31	62,76	0,8797	283
остаток	>350	36,09	98,85		
потери		1,15	100,00		

Следует подчеркнуть, что во всех потоках, полученных после разделения исходной нефти, физико-химические характеристики узких фракций (в приведенном фрагменте - столбцы 5 и 7) будут неизменны. В продуктах ОИ и других процессов, не связанных с химическими превращениями углеводородов, будет меняться лишь относительное содержание узких фракций (столбцы 3 и 4) и, следовательно, средние характеристики смесей – плотность, средняя молярная масса и средняя температура кипения.

5.3.3. Алгоритм расчета.

Базовый алгоритм расчета однократного испарения сложных углеводородных систем рассмотрим на примере разделения сырой нефти, фрагмент характеристик которой приведен выше.

1. Аппроксимация данных таблицы ИТК.

1.1. Для построения графиков и аппроксимации исходной табличной информации преобразуем исходную таблицу, введя столбцы $T_{нк}$, $T_{кк}$, $T_{ср}$ и приведя ее к виду

Таблица 5.3

№ фракции	$t_{нк}, ^\circ\text{C}$	$t_{ср}, ^\circ\text{C}$	$t_{кк}, ^\circ\text{C}$	Выход на нефть		$\rho, \text{г/см}^3$	М
				% _{мс.}	S% _{мс.}		
1	2а	2б	2в	3	4	5	7
	0	10	20	2,09	2,09		
1	20	25	30	3,09	5,18		
2	30	35	40	0,89	6,07	0,6376	67
3	40	45	50	0,65	6,72	0,6443	68
....			
31	320	325	330	1,81	58,40	0,8683	262
32	330	335	340	2,05	60,45	0,8743	273
33	340	345	350	2,31	62,76	0,8797	283
остаток	350		-	36,09	98,85		
потери				1,15	100,00		

Примем при этом, для упрощения изложения алгоритма, что температуры кипения фракции «до С₄» → 0-20°С, а фракции «НК-40» → 20-40°С. Таким образом, $T_{нк, \min} = 0^{\circ}\text{C}$.

Для расчета однократного испарения исходной нефти необходима информация о характеристиках узких фракций на всем интервале ИТК нефти. Атмосферную перегонку нефти на аппарате АРН-2 проводят только до 350°С, использование вакуумной перегонки позволяет расширить этот интервал до 490°С и выше. Однако в любом случае необходимо определение расчетной (гипотетической) величины конца кипения нефти $T_{кк, \max}$, соответствующей $S\%_{мс.} \sim 100\%$ и расчет характеристик высококипящих фракций нефти, не входящих в исходную экспериментальную таблицу ИТК. При этом следует учитывать, что экстраполяция экспериментальных данных в область высоких температур кипения связана с определенными неточностями.

1.2. Аппроксимация зависимости $S\%_{мс.} - T_{кк}$, определение $T_{кк, \max}$, соответствующей $S\%_{мс.} = 100\%$.

Кривая ИТК типовой нефти и аппроксимирующее уравнение приведены на рис.4.1, эта же кривая в координатах ($T_{кк} \rightarrow S\%_{мс.}$) – на рис.4.2. Максимальному выходу $S\%_{мс.} = 100\%$ по аппроксимирующим уравнениям соответствует $T_{кк, \max} = 510^{\circ}\text{C}$.

1.3. Аппроксимация зависимостей плотности и молярной массы от средней температуры кипения узких фракций.

Экспериментальные кривые плотности и молярной массы узких фракций типовой нефти и аппроксимирующие уравнения приведены соответственно на рис.4.3 и рис.4.4, соответственно.

Этим завершается первичная обработка данных таблицы ИТК.

Итерационную процедуру расчета однократного испарения нефти и нефтяных фракций целесообразно выполнять в среде Microsoft Excel, поэтому далее последовательность формул будет иллюстрироваться фрагментами и блоками расчетных таблиц рабочего листа Microsoft Excel.

2. Формирование численного аналога экспериментальной таблицы ИТК.

2.1. Задание n – числа фракций, на которые будет поделена нефть на всем интервале ИТК от $T_{нк, \min} = 0^{\circ}\text{C}$ до $T_{кк, \max} = 510^{\circ}\text{C}$ и расчет температурного интервала выделения фракций

$$\Delta T = (T_{кк, \max} - T_{нк, \min})/n.$$

При $n = 12$ температурный интервал составляет

$$\Delta T = (510 - 0)/12 = 42,5^{\circ}\text{C}.$$

2.2. Расчет температурных интервалов кипения, содержания и характеристик выделяемых фракций по аппроксимирующим уравнениям. Последовательность расчета:

$$t_{\text{НК},1} = T_{\text{НК},\text{min}}, \quad t_{\text{НК},i} = t_{\text{НК},i-1} + \Delta T, \quad i=2, \dots, n,$$

$$t_{\text{НК},1} = t_{\text{НК},1} + \Delta T, \quad t_{\text{КК},i} = t_{\text{КК},i-1} + \Delta T, \quad i=2, \dots, n,$$

при этом должно выполняться $t_{\text{КК},n} = T_{\text{КК},\text{max}}$,

$$t_{\text{ср},i} = (t_{\text{НК},i} + t_{\text{КК},i})/2,$$

$$S\%_{\text{МС},i} = 9,940 \cdot 10^{-5} \cdot t_{\text{КК},i}^2 + 0,1456 \cdot t_{\text{КК},i},$$

$$\rho_i = 8,312 \cdot 10^{-9} \cdot t_{\text{ср},i}^3 - 6,814 \cdot 10^{-6} \cdot t_{\text{ср},i}^2 + 2,280 \cdot 10^{-3} \cdot t_{\text{ср},i} + 0,5626,$$

$$M_i = 9,292 \cdot 10^{-4} \cdot t_{\text{ср},i}^2 + 0,3258 \cdot t_{\text{ср},i} + 57,84,$$

$$\%_{\text{МС},1} = S\%_{\text{МС},1}, \quad \%_{\text{МС},i} = S\%_{\text{МС},i-1} - S\%_{\text{МС},i}, \quad i=2, \dots, n,$$

при этом должно выполняться $\sum(\%_{\text{МС},i}) = 100\%$.

Таблица 5.4

Расчетные характеристики исходной нефти.

n	$t_{\text{НК},i}$	$t_{\text{ср},i}$	$t_{\text{КК},i}$	S% _{МС.}	ρ_i	M_i	% _{МС,i}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0	21,3	42,5	6,36	0,608	65	6,36
2	42,5	63,8	85,0	13,08	0,682	82	6,72
3	85,0	106,3	127,5	20,16	0,738	103	7,08
4	127,5	148,8	170,0	27,59	0,778	127	7,44
5	170,0	191,3	212,5	35,39	0,808	154	7,80
6	212,5	233,8	255,0	43,54	0,829	185	8,15
7	255,0	276,3	297,5	52,06	0,848	219	8,51
8	297,5	318,8	340,0	60,93	0,866	256	8,87
9	340,0	361,3	382,5	70,16	0,889	297	9,23
10	382,5	403,8	425,0	79,75	0,919	341	9,59
11	425,0	446,3	467,5	89,69	0,962	388	9,95
12	467,5	488,8	510,0	100,00	1,020	439	10,31

3. Формирование блока «Расчетные характеристики узких фракций исходной нефти».

3.1. В формулы для расчета энтальпии смесей и потоков и другие, применяемые в практических расчетах технологических процессов, входит значение плотности $\rho_{15,i}^{15}$. Она пересчитывается следующим образом:

$$\rho^t_i = \rho^{20}_i - a \cdot (t-20), \quad (5.29)$$

$$a = 0,001828 - 0,00132 \cdot \rho^{20}_i, \quad (5.30)$$

где t – температура, °С, в данном случае $t=15^\circ\text{C}$.

3.2. Расчет характеризующего фактора, отражающего химическую природу и степень парафинистости фракции. Характеризующий фактор определяется по формуле

$$K_i = (1,216 T_{\text{cp},i}^{1/3}) / \rho_{15,i}^{15}, \quad (5.31)$$

где $T_{\text{cp},i}$ – средняя молярная температура кипения, К,

$\rho_{15,i}^{15}$ – относительная плотность нефтепродукта.

Средние значения характеризующего фактора следующие:

парафинистые нефтепродукты -	12,5-13,0
нафтеноароматические -	10-11
ароматизированные -	10
продукты крекинга -	10-11

3.3. Расчет функций средних температур кипения фракций $F(t_{\text{cp},i})$, которые будут использованы в дальнейшем при расчете констант парожидкостного равновесия

$$F(t_{\text{cp},i}) = 1250 / \{ [(t_{\text{cp},i} + 273)^2 + 108000]^{0,5} - 307,6 \} - 1, \quad (5.32)$$

3.4. Расчет массовых долей фракций исходной нефти

$$X_{\text{mc},i} = \%_{\text{mc},i} / 100. \quad (5.33)$$

3.5. Расчет мольных долей фракций исходной нефти

$$X_{\text{мл},i} = (X_{\text{mc},i} / M_i) / \Sigma(X_{\text{mc},i} / M_i). \quad (5.34)$$

3.6. Расчет объемных долей фракций

$$X_{\text{об},i}^{20} = (X_{\text{mc},i} / \rho^{20}_i) / \Sigma(X_{\text{mc},i} / \rho^{20}_i), \quad (5.35)$$

$$X_{\text{об},i}^{15} = (X_{\text{mc},i} / \rho^{15}_i) / \Sigma(X_{\text{mc},i} / \rho^{15}_i). \quad (5.36)$$

Для сумм массовых, мольных, объемных долей должно соблюдаться $\Sigma(X_i) = 1$.

Продолжение расчетной таблицы 5.4:

n	ρ^{15}_i	K_i	$F(t_{\text{cp},i})$	$X_{\text{mc},i}$	$X_{\text{mc},i} / M_i$	$X_{\text{мл},i}$	$X_{\text{mc},i} / \rho^{20}_i$	$X_{\text{об},i}^{20}$	$X_{\text{mc},i} / \rho^{15}_i$	$X_{\text{об},i}^{15}$
1	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	0,613	13,2	8,362	0,064	0,0010	0,167	0,105	0,087	0,104	0,086
2	0,687	12,3	6,672	0,067	0,0008	0,140	0,098	0,082	0,098	0,082
3	0,742	11,8	5,436	0,071	0,0007	0,118	0,096	0,080	0,095	0,080

4	0,782	11,6	4,505	0,074	0,0006	0,101	0,096	0,079	0,095	0,079
5	0,811	11,6	3,786	0,078	0,0005	0,087	0,097	0,080	0,096	0,080
6	0,833	11,6	3,218	0,082	0,0004	0,076	0,098	0,082	0,098	0,082
7	0,851	11,7	2,760	0,085	0,0004	0,067	0,100	0,083	0,100	0,083
8	0,870	11,7	2,385	0,089	0,0003	0,059	0,102	0,085	0,102	0,085
9	0,892	11,7	2,073	0,092	0,0003	0,053	0,104	0,086	0,103	0,086
10	0,923	11,5	1,811	0,096	0,0003	0,048	0,104	0,087	0,104	0,087
11	0,965	11,3	1,587	0,099	0,0003	0,044	0,103	0,086	0,103	0,086
12	1,022	10,8	1,395	0,103	0,0002	0,040	0,101	0,084	0,101	0,084
13	Суммы строк→			1,000	0,0058	1,000	1,205	1,000	1,199	1,000
				$\sum X_{mc,i}$	$\sum (X_{mc,i}/M_i)$	$\sum X_{ml,i}$	$\sum (X_{mc,i}/\rho_i^{20})$	$\sum X_{об,i}^{20}$	$\sum (X_{mc,i}/\rho_i^{15})$	$\sum X_{об,i}^{15}$

Массовое, мольное и объемное содержание фракций в исходной типовой нефти приведено на рис.4.5.

4. Формирование блока «Расчетные средние характеристики исходной нефти».

4.1. Средняя молярная масса. Молярную массу смеси рассчитывают по правилу аддитивности исходя из известного состава и молярных масс компонентов:

$$M_{cp} = \sum (X_{ml,i} \cdot M_i) = 1 / \sum (X_{mc,i} / M_i). \quad (5.37)$$

Для типовой нефти $M_{cp} = 171$.

4.2. Средняя плотность. Плотность является аддитивным свойством, поэтому при смешении различных нефтепродуктов плотность смеси может быть определена:

по массовым долям

$$\rho_{cp} = 1 / \sum (X_{mc,i} / \rho_i), \quad (5.37)$$

по объемным долям

$$\rho_{cp} = \sum (X_{об,i} \rho_i). \quad (5.38)$$

Для типовой нефти $\rho_{cp}^{20} = 0,830$.

4.3. Средняя температура кипения. Наиболее употребительной является средняя мольная температура кипения $t_{cp,ml}$ (далее- t_{cp}), которая рассчитывается по формуле

$$t_{cp} = \sum (X_{ml,i} \cdot t_{cp,i}), \quad (5.39)$$

где $t_{cp,i}$ - среднеарифметическая температура кипения узких фракций, °С.

Для типовой нефти нефти $T_{cp,ml} = 190^\circ\text{C}$.

Продолжение таблицы 5.4.

n	$X_{мл,i} \cdot M_i$	$X_{мл,i} \cdot t_{ср,i}$	$X_{мс,i} / \rho_i$
1	19	20	21
1	10,91	3,56	0,105
2	11,52	8,92	0,098
3	12,14	12,53	0,096
4	12,75	14,95	0,096
...
9	15,83	19,27	0,104
10	16,44	19,48	0,104
11	17,06	19,61	0,103
12	17,67	19,68	0,101
13	171	190	1,205
	$\Sigma(X_{мл,i} \cdot M_i)$	$\Sigma(X_{мл,i} \cdot t_{ср,i})$	$\Sigma(X_{мс,i} / \rho_i)$
	$M_{ср}$	$t_{ср}$	$\rho_{ср}$
	171	190	0,830

Этим завершается расчет свойств нефти и начинается собственно расчет однократного испарения нефти и нефтяных фракций.

Следует подчеркнуть, что весь расчет характеристик исходной смеси – сырой нефти проводился на основе данных о ее массовом составе. В последующем, при расчете характеристик промежуточных продуктов ОИ основой будет служить мольный состав потоков, поскольку именно он является первичным результатом расчета процесса однократного испарения.

5. Расчетный блок однократного испарения « $X_0 \rightarrow XY$ ».

Здесь и далее под обозначением X_0 будут подразумеваться характеристики жидкой углеводородной смеси до однократного испарения, т.е. в данном случае расчетные характеристики исходной нефти.

Материальный баланс процесса однократного испарения (раздел 4.2) дает нам формулу для расчета мольного состава жидкой и паровой фаз в условиях равновесия

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)], \quad (5.40)$$

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)]. \quad (5.41)$$

Обязательное условие

$$\Sigma Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \Sigma X_{мл,i} = 1, \quad (5.42)$$

Для того, чтобы воспользоваться этим уравнениями (5.40) и (5.41), необходимо знать величину мольного отгона $e_{мл}$ и константы равновесия k_i для компонентов (узких фракций) смеси.

При умеренных давлениях k_i можно вычислить по величине давления насыщенного пара компонента $P_{н,i}$ и общему давлению

$$k_i \approx P_{н,i}/P. \quad (5.43)$$

Общее давление процесса однократного испарения, как правило, задается. Для расчета давления насыщенных паров компонентов смеси чаще других используется формула Ашворта

$$\lg (P_{н,i} - 3158) = 7,6715 - 2,68 \cdot F(t)/F(t_i) \quad (5.44)$$

где t – температура, при которой вычисляется давление насыщенных паров, °С,

$P_{н,i}$ – давление насыщенных паров узкой фракции i при температуре t , Па,

t_i – средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, °С.

Из этой формулы

$$P_{н,i} = 3158 + 10^{[7,6715 - 2,68 \cdot F(t)/F(t_i)]} \quad (5.45)$$

Функции температур $F(t)$ и $F(t_i)$ рассчитывают по уравнениям

$$F(t) = 1250 / \{ [(t + 273)^2 + 108000]^{0,5} - 307,6 \} - 1, \quad (5.46)$$

$$F(t_i) = 1250 / \{ [(t_i + 273)^2 + 108000]^{0,5} - 307,6 \} - 1. \quad (5.47)$$

Таким образом, при заданных P и t процесса однократного испарения константы равновесия k_i могут быть вычислены.

Мольный отгон

$$e_{мл} = ml_y/ml_0 = ml_y/(ml_x + ml_y) \quad (5.48)$$

может меняться в пределах $0 \leq e_{мл} \leq 1$.

$e_{мл} = 1$ – полное испарение (отгон) исходной смеси. Этому соответствует температура конца однократного испарения ($T_{КОИ}$),

$e_{мл} = 0$ – все компоненты исходной смеси остаются в жидкой фазе. Этому соответствует температура начала однократного испарения ($T_{НОИ}$).

При задании температуры однократного испарения цель расчета – определение мольного отгона и характеристик паровой и жидкой фаз, а при задании необходимого мольного отгона – температура ОИ, характеристики паровой и жидкой фаз. Таким образом, задается либо температура t и начальное приближение $e_{мл}$, которое потом уточняется по критерию

$$\sum Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \sum X_{мл,i} = 1, \quad (5.49)$$

либо требуемый мольный отгон и начальное приближение температуры, которое в процессе расчета уточняется по этим же критериям.

Этим определяется алгоритм расчета однократного испарения (ОИ).

5.1. Задание условий процесса ОИ: давления P , температуры t , начального приближения $e_{мл}^*$.

5.2. Расчет функции температуры ОИ $F(t)$, которая будет затем использована при расчете парциальных давлений компонентов (узких фракций) и констант парожидкостного равновесия

$$F(t) = 1250 / \{ [(t + 273)^2 + 108000]^{0,5} - 307,6 \} - 1. \quad (5.50)$$

5.3. Расчет парциальных давлений паров фракций нефти при данной t (формула Ашворта)

$$P_{н,i} = 3158 + 10^{[7,6715 - 2,68 \cdot F(t)/F(t_i)]} / 1000, \text{ кПа}. \quad (5.51)$$

5.4. Расчет констант равновесия фракций

$$k_i \approx P_{н,i} / P. \quad (5.52)$$

5.5. Расчет мольного состава выходных потоков (X-жидкость, Y-пар)

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)], \quad (5.53)$$

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i}. \quad (5.54)$$

или

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)]. \quad (5.55)$$

5.6. Расчет суммы мольных долей фракций выходных потоков $\Sigma X_{мл,i}$, $\Sigma Y_{мл,i}$.

Должно соблюдаться

$$\Sigma Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \Sigma X_{мл,i} = 1, \quad (5.56)$$

При произвольно заданных t или $e_{мл}$ (в нашем случае $e_{мл}^*$, см.п.5.1) это условие не будет выполняться, однако $e_{мл}^*$ (или t) можно подобрать именно по этому критерию.

На этом базируется итерационный расчет состава выходных потоков.

Подбором t или $e_{мл}$ добиваются соблюдения

$$\Sigma Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \Sigma X_{мл,i} = 1, \quad (5.57)$$

Ручной пересчет, особенно при большом числе фракций, очень трудоемок. На персональном компьютере, в среде Microsoft Excel, можно использовать эффективную процедуру «Поиск решения»:

Целевая ячейка – $[\Sigma(X_{мл,i})] \rightarrow 1$.

Изменяемая ячейка: $[e_{мл}]$ при заданной t , или $[t]$ при заданной $e_{мл}$.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведена ситуация на момент начала и окончания итерационной процедуры поиска решения.

При $P = 101,3$ кПа и $t = 150^\circ\text{C}$ в качестве первого приближения мольного отгона было взято $e_{мл} = 0,6$. При этом

$$\Sigma X_{мл,i} = 1,242 \text{ и } \Sigma Y_{мл,i} = 0,839,$$

т.е условие

$$\Sigma Y_{мл,i} = 1 \text{ и } \Sigma X_{мл,i} = 1 \quad (5.58)$$

не соблюдается.

После проведения поиска $e_{мл}$ по критерию $\Sigma X_{мл,i} \rightarrow 1$ мольный отгон составил $e_{мл} = 0,432$ при соблюдении $\Sigma X_{мл,i} = 1,000$.

Мольный состав исходной нефти (X_0), паровой (Y) и жидкой (X) фаз в условиях равновесия приведен на рис.4.6.

Далее следует расчет массового и, при необходимости, объемного содержания фракций, средних характеристик равновесных паровой и жидкой фаз с использованием формул 3 и 4 блока общего алгоритма.

Таблица 5.5

Ситуация на момент начала итерационной процедуры поиска решения

F(t)	P, кПа	t, °C	$e_{мл}$	$\Sigma X_{мл,i}$	$\Sigma Y_{мл,i}$
			Изменяемая ячейка	Целевая ячейка	
4,481	101,3	150	0,600	1,242	0,839

n	F($t_{сп,i}$)	$P_{н,i}$, кПа	k_i	$X_{мл,i}$	$Y_{мл,i}$
1	11	22	23	24	25
1	8,362	1722,5	17,004	0,016	0,268
2	6,672	747,1	7,375	0,029	0,214
3	5,436	293,0	2,893	0,055	0,160
...
10	1,811	3,2	0,031	0,115	0,004
11	1,587	3,2	0,031	0,105	0,003
12	1,395	3,2	0,031	0,096	0,003
13	Суммы строк →			1,242	0,839

Таблица 5.6

**Ситуация на момент окончания итерационной процедуры
поиска решения**

F(t)	P, кПа	t, °C	$\epsilon_{\text{мл}}$	$\Sigma X_{\text{мл},i}$	$\Sigma Y_{\text{мл},i}$
			Изменяемая ячейка	Целевая ячейка	
4,481	101,3	150	0,432	1,000	1,000

n	F(t _{ср,i})	P _{н,i} , кПа	k _i	X _{мл,i}	Y _{мл,i}
1	11	22	23	24	25
1	8,362	1722,5	17,004	0,021	0,360
2	6,672	747,1	7,375	0,037	0,275
3	5,436	293,0	2,893	0,065	0,188
...
10	1,811	3,2	0,031	0,083	0,003
11	1,587	3,2	0,031	0,076	0,002
12	1,395	3,2	0,031	0,069	0,002
13	Суммы строк →			1,000	1,000

Отличие заключается лишь в том, что для исходной нефти пересчет осуществлялся по схеме

$$X_{\text{мс},i} \rightarrow X_{\text{мл},i} \rightarrow X_{\text{об},i},$$

а для равновесных фаз процесса ОИ исходным является мольный состав:

$$X_{\text{мл},i} \rightarrow X_{\text{мс},i} \rightarrow X_{\text{об},i}.$$

$$Y_{\text{мл},i} \rightarrow Y_{\text{мс},i} \rightarrow Y_{\text{об},i},$$

где $Y_{\text{об},i}$ – объемные доли, приведенные к жидкой фазе при 20 или 15°C.

Массовые доли $X_{\text{мс},i}$ и $Y_{\text{мс},i}$ рассчитываются по формуле

$$X_{\text{мс},i} = (X_{\text{мл},i} \cdot M_i) / \Sigma(X_{\text{мл},i} \cdot M_i). \quad (5.59)$$

Далее следуют формулы этапов 3.5, 3.6 и блока 4 (средние характеристики равновесных паровой и жидкой фаз). Результаты расчета приведены в табл.4.3 (жидкая фаза) и 4.4 (паровая фаза). Данные о средних характеристиках потоков сведены в табл.5.7.

Таблица 5.7

Расчет характеристик жидкой фазы X в состоянии равновесия

n	$X_{мл,i}$	$X_{мл,i} \cdot M_i$	$X_{мс,i}$	$X_{мл,i} \cdot t_{ср,i}$	$X_{мс,i}/\rho_i$	% _{мс,i} X	S% _{мс.} X
1	24	26	27	28	29	30	31
1	0,021	1,4	0,006	0,4	0,010	0,60	0,60
2	0,037	3,1	0,013	2,4	0,019	1,33	1,93
3	0,065	6,7	0,029	6,9	0,039	2,89	4,82
4	0,099	12,6	0,054	14,8	0,070	5,45	10,27
5	0,121	18,7	0,081	23,2	0,100	8,08	18,35
6	0,122	22,6	0,098	28,6	0,118	9,79	28,14
7	0,113	24,7	0,107	31,2	0,126	10,70	38,84
8	0,102	26,1	0,113	32,4	0,130	11,29	50,13
9	0,092	27,2	0,118	33,1	0,132	11,78	61,91
10	0,083	28,3	0,122	33,5	0,133	12,24	74,15
11	0,076	29,3	0,127	33,7	0,132	12,70	86,84
12	0,069	30,4	0,132	33,8	0,129	13,16	100,00
Сумма	1,000	231	1,000	274	1,140	100,00	

Таблица 5.8

Расчет характеристик паровой фазы в Y состоянии равновесия

n	$Y_{мл,i}$	$Y_{мл,i} \cdot M_i$	$Y_{мс,i}$	$Y_{мл,i} \cdot t_{ср,i}$	$Y_{мс,i}/\rho_i$	% _{мс,i} Y	S% _{мс.} Y
1	25	32	33	34	35	36	37
1	0,360	23,5	0,251	7,6	0,414	25,15	25,15
2	0,275	22,6	0,243	17,5	0,356	24,29	49,43
3	0,188	19,3	0,207	19,9	0,281	20,72	70,15
4	0,102	13,0	0,139	15,2	0,179	13,92	84,07
5	0,042	6,4	0,069	7,9	0,085	6,86	90,93
6	0,014	2,6	0,028	3,3	0,034	2,83	93,76
7	0,006	1,3	0,014	1,6	0,016	1,37	95,13
8	0,004	0,9	0,010	1,2	0,011	0,99	96,12
9	0,003	0,9	0,009	1,1	0,010	0,93	97,06
10	0,003	0,9	0,009	1,0	0,010	0,95	98,00
11	0,002	0,9	0,010	1,1	0,010	0,98	98,98
12	0,002	0,9	0,010	1,1	0,010	1,02	100,00
Сумма	1,000	93	1,000	79	1,417	100,00	

Массовый отгон рассчитывается по формуле

$$e_{мс} = e_{мл} \cdot M_{ср,Y} / M_{ср,0}. \quad (5.60)$$

При $P = 101,3$ кПа и $t = 150^\circ\text{C}$ массовый отгон, соответствующий $e_{\text{мл}} = 0,432$, составляет $e_{\text{мс}} = 0,235$, или $23,5\%_{\text{мс}}$ исходного количества жидкой фазы – типовой нефти.

Таблица 5.9

Средние характеристики потоков

	Мольная доля	Массовая доля	$M_{\text{ср}}$	$t_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$
Поток X_0	1,000	1,000	171	190	0,830
Поток X	0,568	0,765	231	274	0,877
Поток Y	0,432	0,235	93	79	0,706

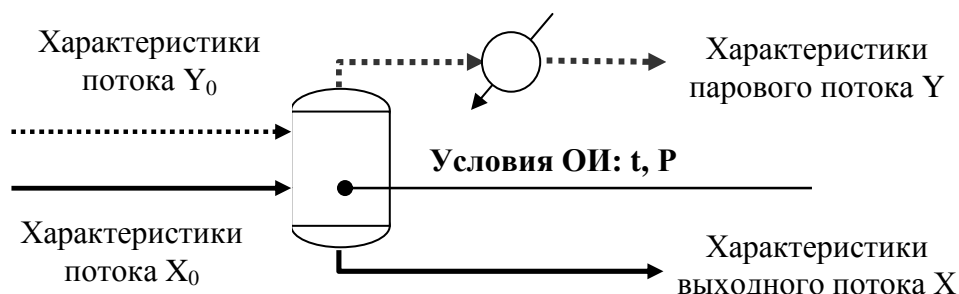
Массовый состав исходной нефти, паровой и жидкой фаз в условиях равновесия при $P = 101,3$ кПа и $t = 150^\circ\text{C}$ приведен на рис.4.7, кривые ИТК – на рис.4.8.

6. Однократное испарение двухфазного потока. Алгоритм « $X_0Y_0 \rightarrow XY$ »

В технологических расчетах часто приходится решать задачи однократного испарения (конденсации) двухфазных потоков.

Это требуется при расчете теплообменников, сепараторов, кипятильников, технологических печей подогрева нефти и нефтяных фракций, ректификационных колонн. На входе может быть и единый двухфазный поток в условиях равновесия между фазами, и два отдельно входящих потока – паровой и жидкой фазы, имеющие различные характеристики.

В этом случае целью расчета однократного испарения является определение характеристик выходных потоков паровой и жидкой фазы по заданным параметрам входных потоков паровой и жидкой фазы в условиях однократного испарения:



Запишем уравнение материального баланса частичного однократного испарения для двухфазной многокомпонентной системы

$$ml_{Y,0} + ml_{X,0} = ml_Y + ml_X. \quad (5.61)$$

То же для компонента i

$$ml_{Y,0} \cdot Y_{мл,i,0} + ml_{X,0} \cdot X_{мл,i,0} = ml_Y \cdot Y_{мл,i} + ml_X \cdot X_{мл,i}. \quad (5.62)$$

Разделив правую и левую части этого уравнения на

$$ml_0 = (ml_{Y,0} + ml_{X,0}) = (ml_Y + ml_X) = ml,$$

получим

$$e_{мл,0} \cdot Y_{мл,i,0} + (1 - e_{мл,0}) \cdot X_{мл,i,0} = e_{мл} \cdot Y_{мл,i} + (1 - e_{мл}) \cdot X_{мл,i}, \quad (5.63)$$

где $Y_{мл,i,0}$, $X_{мл,i,0}$, $Y_{мл,i}$, $X_{мл,i}$ - мольная концентрация (мольные доли) i -го компонента в паровой и жидкой фазах входного и выходного потоков, соответственно,

$$e_{мл,0} = ml_{Y,0} / (ml_{X,0} + ml_{Y,0}),$$

$$e_{мл} = ml_Y / (ml_X + ml_Y).$$

При установившемся равновесии

$$Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i}, \quad (5.64)$$

Совместное решение этих уравнений определяет концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах в условиях равновесия:

$$X_{мл,i} = [e_{мл,0} \cdot Y_{мл,i,0} + (1 - e_{мл,0}) \cdot X_{мл,i,0}] / [1 + e_{мл} \cdot (k_i - 1)]. \quad (5.65)$$

Уравнения (4.4 и (4.65) решают путем последовательного приближения к величине $e_{мл}$ при заданных P и t , либо к величине t при известной $e_{мл}$ по критерию

$$\sum Y_{мл,i} = 1 \quad \text{и} \quad \sum X_{мл,i} = 1, \quad (5.66)$$

Исходные данные, необходимые для расчета по алгоритму « $X_0 Y_0 \rightarrow XY$ »:

- физико-химические свойства исходной нефти (блоки 1 и 2 базового алгоритма),

- мольные составы потоков X_0 и Y_0 (блок 3 базового алгоритма или результаты расчета предшествующих образованию потоков X_0 и Y_0 процессов ОИ),

- соотношение потоков $e_{мл,0}$,

- условия ОИ: давление и температура.

Температуру процесса ОИ нужно задавать в общих пределах

$$t_{нои,s0} < t_{ои} < t_{кои,s0},$$

где $t_{нои,s0}$, $t_{кои,s0}$ - температуры начала и конца ОИ суммарного входного потока, или рассчитывать по заданным температурам потоков X_0 и Y_0 , если нет дополнительных источников подвода тепла.

Необходимо учитывать, что должно выполняться

$$t_{Y0} \geq t_{кои,Y0} \text{ (паровая фаза),}$$

$$t_{X0} \leq t_{нои,X0} \text{ (жидкая фаза).}$$

Таким образом, определение температуры начала и конца однократного испарения ($t_{\text{НОИ}}$ и $t_{\text{КОИ}}$) для потоков нефти или нефтепродуктов заданного состава - особая функция « $X_0 \rightarrow XY$ »-расчета:

$e_{\text{мл}} \sim 0 \rightarrow$ температура начала ОИ,

$e_{\text{мл}} \sim 1 \rightarrow$ температура конца ОИ,

поскольку рабочая температура ОИ - равновесного разделения этого потока, должна удовлетворять условию

$$t_{\text{НОИ } X_0} < t_{\text{ОИ}} < t_{\text{КОИ } X_0}.$$

7. Смешение потоков. Алгоритм « $XY \rightarrow X_S$ »

Алгоритмы « $X_0 \rightarrow XY$ » и « $X_0 Y_0 \rightarrow XY$ » принципиально не отличаются, поскольку « $X_0 Y_0 \rightarrow XY$ » может быть сведен к « $X_{S_0} \rightarrow XY$ » путем предварительного смешения потоков. Даже если смешения входных потоков не требуется технологически, все равно существует проблема определения характеристик суммарного потока, например, при определении допустимого интервала температуры процесса ОИ при наличии двух и более входных потоков

$$t_{\text{НОИ},S_0} < t_{\text{ОИ}} < t_{\text{КОИ},S_0}.$$

Основные формулы расчета смешения потоков:

- мольный отгон

$$e_{\text{мл},S,0} = ml_{Y,0}/(ml_{X,0}+ml_{Y,0}) = ml_{Y,0}/ml_{S,0}, \quad (5.67)$$

- массовый отгон

$$e_{\text{мс},S,0} = ms_{Y,0}/(ms_{X,0}+ms_{Y,0}) = ms_{Y,0}/ms_{S,0}, \quad (5.68)$$

- связь мольного и массового потоков

$$ms_0 = M \cdot ml_0, \quad (5.69)$$

- связь мольного и массового отгона

$$e_{\text{мс},0} = e_{\text{мл},0} \cdot M_{Y,0}/M_{S,0}. \quad (5.70)$$

Мольный состав суммарного потока

$$X_{\text{мл},i,S} = X_{\text{мл},i} \cdot (1 - e_{\text{мл}}) + Y_{\text{мл},i} \cdot e_{\text{мл}}, \quad (5.71)$$

массовый состав

$$X_{\text{мс},i,S} = X_{\text{мс},i} \cdot (1 - e_{\text{мс}}) + Y_{\text{мс},i} \cdot e_{\text{мс}}. \quad (5.72)$$

Средняя молярная масса

$$M_{\text{ср},S} = M_{\text{ср},X} \cdot (1 - e_{\text{мл}}) + M_{\text{ср},Y} \cdot e_{\text{мл}}. \quad (5.73)$$

Средняя плотность.

$$\rho_{\text{ср},S} = 1 / [(1 - e_{\text{мс}})/\rho_{\text{ср},X} + e_{\text{мс}}/\rho_{\text{ср},Y}]. \quad (5.74)$$

Средняя температура кипения

$$t_{\text{ср},S} = t_{\text{ср},X} \cdot (1 - e_{\text{мл}}) + t_{\text{ср},Y} \cdot e_{\text{мл}}. \quad (5.75)$$

Температура суммарного потока

$$t_s = t_x \cdot (1 - e_{\text{мл}}) + t_y \cdot e_{\text{мл}}. \quad (5.76)$$

рассчитывается в качестве первого приближения $t^*_{\text{ОИ}}$, если нет дополнительных источников подвода тепла. Расчет средней температуры суммарного потока при технологическом смешении потоков требует учета испарения и конденсации компонентов при смешении, т.е. фактически расчета процесса ОИ.

8. Учет теплового баланса.

Блоки 1-5 составляют базовый алгоритм однократного испарения, позволяющий решить основную задачу определения характеристик паровой и жидкой фаз в условиях равновесия. Однако в расчетах процессов и аппаратов нефтеподготовки и переработки часто требуется учет тепловых эффектов при смешении потоков, испарении и конденсации сложных углеводородных смесей. В этом случае базовый алгоритм дополняется уравнениями, необходимыми для расчета теплового баланса процесса ОИ.

Блок 3 «Расчетные характеристики фракций исходной нефти».

Энтальпии жидких и парообразных нефтепродуктов (кДж/кг) при атмосферном давлении.

3.7. Для узких фракций нефти жидкой фазы можно использовать уравнение Фортча и Уитмена:

$$\Gamma_{i,t}^{\text{ж}} = [0,001855 \cdot (t+273)^2 + 0,4317 \cdot (t+273) - 256,11] \cdot (2,1 - \rho_{15,i}^{15}), \quad (5.77)$$

или уравнение Крэга:

$$\Gamma_{i,t}^{\text{ж}} = [0,0017 \cdot (t+273)^2 + 0,762 \cdot (t+273) - 334,25] / (\rho_{15,i}^{15})^{0,5}. \quad (5.78)$$

3.8 Для узких фракций нефти паровой фазы предлагается уравнение Уэйра и Итона:

$$\Gamma_{i,t}^{\text{п}} = [0,00059 \cdot (t+273)^2 + 0,134 \cdot (t+273) + 129,58] \cdot (4 - \rho_{15,i}^{15}) - 308,99. \quad (5.79)$$

3.9. Удельная теплота испарения, кДж/кг. Для парафинистых низкокипящих нефтепродуктов применяют уравнение Крэга:

$$L_i = [354,1 - 0,3768 \cdot (t_{\text{ср},i} + 273)] / \rho_{15,i}^{15}. \quad (5.80)$$

Возможен расчет теплоты испарения фракции по разности энтальпий паровой $\Gamma_t^{\text{п}}$ и жидкой $\Gamma_t^{\text{ж}}$ фаз, взятых при одинаковой температуре и давлении:

$$L_i = \Gamma_{i,t}^{\text{п}} - \Gamma_{i,t}^{\text{ж}}. \quad (5.81)$$

В этих уравнениях t – температура, °С, при которой определяются тепловые характеристики.

Блок 4 «Расчетные средние характеристики исходной нефти».

4.4. Энтальпии потоков

$$I^{\text{ж}}_t = \Sigma(I^{\text{ж}}_{t,i} \cdot X_{\text{мс},i}), \quad (5.82)$$

$$I^{\text{п}}_t = \Sigma(I^{\text{п}}_{t,i} \cdot X_{\text{мс},i}). \quad (5.83)$$

Они также могут быть рассчитаны и по усредненной ρ_{15}^{15} смеси с использованием вышеприведенных уравнений Фортча и Уитмена, Крэга, Уэйра и Итона.

Блок 5. Однократное испарение « $X_0 \rightarrow XY$ ».

Уравнение теплового баланса процесса ОИ запишем в виде

$$I^{\text{ж}}_{X,0} + I^{\text{п}}_{Y,0} = I^{\text{ж}}_X + I^{\text{п}}_Y + Q_{\text{исп}}, \quad (5.84)$$

где $Q_{\text{исп}} = \Sigma(L_i \cdot \Delta Y_i), \quad (5.85)$

$$\Delta Y_{\text{мл},i} = Y_{\text{мл},i} \cdot e_{\text{мл}} - Y_{\text{мл},i,0} \cdot e_{\text{мл},0}, \quad (5.86)$$

$$\Delta X_{\text{мл},i} = X_{\text{мл},i} \cdot (1 - e_{\text{мл}}) - X_{\text{мл},i,0} \cdot (1 - e_{\text{мл},0}). \quad (5.87)$$

При неверно заданной температуре ОИ разбаланс по теплу составит

$$\Delta Q = I^{\text{ж}}_{X,0} + I^{\text{п}}_{Y,0} - I^{\text{ж}}_X - I^{\text{п}}_Y - Q_{\text{исп}}. \quad (5.88)$$

Подбором $t_{\text{ОИ}}$ можно добиться соблюдения $\Delta Q = 0$. В качестве начального приближения $t_{\text{ОИ}}^*$ можно взять среднюю температуру исходных потоков

$$t_s = t_X \cdot (1 - e_{\text{мл}}) + t_Y \cdot e_{\text{мл}}. \quad (5.89)$$

При использовании процедуры «Поиск решения» в среде Microsoft Excel совместное итерационное решение уравнений материального и теплового балансов ОИ достигается следующими друг за другом процедурами

- целевая ячейка $[\Sigma(X_{\text{мл},i})] \rightarrow 1$, варьируется $[e_{\text{мл}}]$, задано $t_{\text{ОИ}}$,
- целевая ячейка $[\Delta Q] \rightarrow 0$, варьируется $[t_{\text{ОИ}}]$, задано $e_{\text{мл}}$,

Таким образом, расчет процесса ОИ с учетом теплового баланса сводится к поочередному приближению $[\Sigma(Y_{\text{мл},i, \text{вых}})] \rightarrow 1$ и $[\Delta Q] \rightarrow 0$. Несколько циклов таких приближений позволяют одновременно выполнить оба условия, т.е. получить решение.

5.3.4. Построение линии однократного испарения

Линия однократного испарения (ОИ) - это графическая зависимость между температурой и долей отгона при однократном испарении, выраженная в масс. процентах или в массовых долях. При этом на оси ординат откладываются числовые значения температуры, а на оси абсцисс - числовые значения доли отгона.

При однократном испарении смесей состав паровой фазы зависит от температуры испарения: чем ниже температура, тем выше относительное содержание легких компонентов. Температура ОИ смесей является также функцией давления и фракционного состава исходной смеси.

Приведенный выше алгоритм расчета однократного испарения позволяет рассчитать линию ОИ, варьируя мольный отгон $e_{мл}$ в интервале от $e_{мл} = 0,0001$ до $e_{мл} = 0,9999$. Для каждой заданной $e_{мл}$ определяют температуру ОИ по критерию $[\Sigma(X_{мл,i})] \rightarrow 1$, рассчитывают массовый отгон, мольные, массовые составы, плотность, средние молярная масса и температура кипения паровой и жидкой фаз, т.е. получают исчерпывающую информацию по физико-химическим характеристикам продуктов, образующихся в разных условиях ОИ.

Результаты расчета линии ОИ для типовой нефти и фракции 40-350°C приведены на рис.4.9 и 4.10. Для сравнения на этих же графиках приведены кривые ИТК типовой нефти и фракции 40-350°C и линии ОИ, определенные графическим методом Обрядчикова-Смидович.

В начале однократного испарения ($e_{мл} = 0$) в соответствии с уравнениями материального баланса процесса ОИ

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0}, \quad Y_{мл,i} = k_i \cdot X_{мл,i,0}, \quad (5.90)$$

в конце однократного испарения ($e_{мл} = 1$)

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / k_i, \quad Y_{мл,i} = X_{мл,i,0}. \quad (5.91)$$

5.3.5. Эффективность однократного испарения

На практике глубина протекания технологических процессов всегда меньше предельной, т.е. термодинамически возможной. Оценить реальную глубину протекания процесса можно двумя принципиально различными путями:

- проводить расчет, используя кинетические, «скоростные» характеристики процесса,
- ввести формальные коэффициенты «недостижения равновесия» в термодинамических расчетах.

В расчетах массообменных процессов разделения жидких многокомпонентных смесей, кинетические расчеты для которых чрезвычайно сложны, вводится специальный коэффициент эффективности контактного устройства ϵ , который и учитывает степень «недостижения равновесия». Он может меняться в общих пределах от $\epsilon=0$ (разделения нет) до $\epsilon=1$ (достижение равновесного разделения). В реальных процессах он составляет обычно $\epsilon = 0,6-0,8$.

Один из вариантов учета степени «недостижения равновесия» - использование эффективной константы равновесия

$$k_i^* = \epsilon \cdot k_i.$$

Уравнения материального баланса процесса ОИ в этом случае выглядят следующим образом

$$X_{мл,i} = X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (\epsilon \cdot k_i - 1)], \quad (5.92)$$

$$Y_{мл,i} = \epsilon \cdot k_i \cdot X_{мл,i}, \quad (5.93)$$

или

$$Y_{мл,i} = \epsilon \cdot k_i \cdot X_{мл,i,0} / [1 + e_{мл} \cdot (\epsilon \cdot k_i - 1)]. \quad (5.94)$$

Результаты расчета линий ОИ типовой нефти при различной ϵ приведены на рис.4.11. Зависимость температур начала и конца ОИ от коэффициента эффективности ϵ показана на рис.4.12.

С уменьшением коэффициента эффективности до $\epsilon \sim 0,3$ линии ОИ смещаются практически параллельно в область более высоких температур. При $\epsilon < 0,15$ происходит резкое увеличение температур начала и конца ОИ с одновременным уменьшением интервала ($t_{кОИ} - t_{нОИ}$).

На рис.4.13 приведена расчетная зависимость мольного и массового отгона типовой нефти при температуре $t_{ОИ} = 270^\circ\text{C}$ от коэффициента эффективности ϵ . Уменьшение коэффициента эффективности с $\epsilon=1$ до $\epsilon \sim 0,3$ приводит к уменьшению мольного отгона с $\sim 0,80$ до $0,61$ и массового отгона с $0,61$ до $0,40$.

Падение $e_{мл}$ и $e_{мс}$ практически до нуля при $\epsilon \sim 0,06$ объясняется тем, что при этой эффективности температура 270°C является температурой начала однократного испарения.

Таким образом, введение коэффициента эффективности ϵ в уравнения материального баланса действительно позволяет количественно учесть «недостижение равновесия» процесса однократного испарения.

По мере соответствия реальным процессам массообмена в контактных аппаратах можно выделить следующие варианты учета «недостижения» равновесия:

- $\epsilon = 1$ – эффективность ОИ 100%,
- $\epsilon < 1$, одинакова по всему аппарату ($\epsilon = 0,5-0,7$) и подбирается по технологическим характеристикам работы аппарата,
- $\epsilon < 1$ и зависит от типа контактного устройства, температуры, давления и состава потоков,

- ϵ не используется, а расчет процессов массо- и теплообмена проводится на основе кинетических закономерностей межфазных переходов вещества и связанных с этим тепловых эффектов.

5.3.6. Моделирование разгонки по Энглеру.

Результаты перегонки нефти в АРН-2 (аппарате ректификации нефти) - кривые ИТК и физико-химическая характеристика узких фракций позволяют рассчитать потенциальное содержание фракций в нефтях и оценить их товарные качества. Однако пределы выкипания товарных продуктов определяются разгонкой по Энглеру. Поэтому практически важным является анализ взаимосвязи кривых ИТК и разгонки по Энглеру. Как показывает сопоставление кривых ИТК и разгонки по Эйлеру нефтей Коми и Пермской области (рис.4.13), график Скобло (рис.4.12) не может быть использован в практических расчетах, поскольку и не отражает особенностей конкретных нефтей.

Для моделирования разгонки по Эйлеру на основе результатов исследования ИТК воспользуемся выведенным уравнением материального баланса периодического процесса разгонки (раздел 4.2)

$$dX_{mc,i} / dG = (Y_{mc,i} - X_{mc,i}) / G. \quad (5.95)$$

Это дифференциальное уравнение может быть численно проинтегрировано в пределах изменения массы жидкости в кубе от начальной G^0 до G^K и соответствующего изменения концентрации $X_{mc,i}$ от $X_{mc,i}^0$ до $X_{mc,i}^K$:

$$X_{mc,i}^{j+1} = X_{mc,i}^j + \Delta G^j \cdot [(Y_{mc,i}^j - X_{mc,i}^j) / G^j], \quad (5.96)$$

где $X_{mc,i}^j$ - массовая доля компонента i в жидкой фазе в момент времени t_j ,

$X_{mc,i}^{j+1}$ - массовая доля компонента i в жидкой фазе в момент времени t_{j+1} , после равновесного испарения при температуре T_j в промежуток времени $\Delta t = t_{j+1} - t_j$,

$Y_{mc,i}^j$ - массовая доля компонента i в паровой фазе в момент времени t_{j+1} , равновесной при температуре T_j жидкой фазе с массовой долей компонента i - $X_{mc,i}^{j+1}$,

G^j - масса жидкой фазы до равновесного испарения при температуре T_j в промежуток времени $\Delta t = t_{j+1} - t_j$,

ΔG^j - масса испарившегося вещества в промежуток времени $\Delta t = t_{j+1} - t_j$.

Величина $\Delta G^j / G^j$ в последнем уравнении представляет массовый отгон в промежутке времени $\Delta t = t_{j+1} - t_j$

$$e_{mc}^j = \Delta G^j / G^j = G_Y^j / G^j, \quad (5.97)$$

С учетом этого формула численного решения дифференциального уравнения материального баланса периодического процесса разгонки выглядит следующим образом

$$X_{mc,i}^{j+1} = X_{mc,i}^j + e_{mc}^j \cdot (Y_{mc,i}^j - X_{mc,i}^j), \quad (5.98)$$

Начальные условия:

при $j=1$ $t_j = 0$, $G^j = G^0$, $X_{mc,i}^j = X_{mc,i}^0$.

Кроме этого, задается профиль температуры $T(t)$.

Разгонку по Энглеру в этом случае можно представить, как ряд последовательных, следующих друг за другом состояний периодического перегонного куба, каждое из которых – процесс частичного однократного испарения при повышающейся температуре с уменьшением количества жидкой фазы и «утяжелением» ее состава.

На каждом шаге по результатам предшествующего расчета ОИ задается текущие значения G^j , $X_{mc,i}^j$, T_j и с использованием алгоритма расчета ОИ определяются $Y_{mc,i}^j$, $X_{mc,i}^{j+1}$, e_{mc}^j , G^{j+1} , суммарный мольный, массовый, объемный отгон. В итоге рассчитывается, «восстанавливается» кривая разгонки по Энглеру.

Анализ взаимосвязи кривых ИТК и разгонки по Энглеру был проведен на примере типовой нефти, данные по ИТК с характеристикой узких фракций для которой приведены в табл.3.1 и результаты разгонки по Энглеру – в табл.3.4. Алгоритм расчета процесса ОИ подробно изложен в разделе 5.3.3.

Основные результаты расчета приведены на рис.4.14.

При неизменной эффективности процесса ОИ $\epsilon = 1$ расчетная кривая суммарного объемного отгона не совпадает с экспериментальной. Температура начала однократного испарения типовой нефти $\sim 75^\circ\text{C}$, тогда как начало разгонки по Энглеру $\sim 55^\circ\text{C}$. Несовпадения обнаруживаются и при других температурах разгонки.

Поэтому расчет был повторен, но уже с варьированием эффективности процесса ОИ на каждом шаге. Результаты этого расчета также приведены на рис.4.14. Экспериментальная и расчетная кривые Энглера практически совпадают при $\epsilon \sim 1,7$ на первом шаге и $\epsilon \sim 0,8$ на последующих.

Этому есть объяснение, связанное с особенностями экспериментальной методики разгонки по Энглеру. Нагрев лабораторной колбы осуществляется в нижней части, а фиксирующий

температуру термометр находится у горловины колбы. В начальный период разгонки, в условиях интенсивного нагрева еще холодной нефти, вполне возможен перепад температуры по высоте колбы. Следовательно, реальная температура жидкой фазы, а значит, и процесса ОИ, может быть больше 55°C. Это и приводит к повышенной расчетной эффективности процесса ОИ, поскольку формально на первом шаге расчета $t_{OI}=55^{\circ}\text{C}$.

Поскольку алгоритм расчета ОИ включает расчет состава паровой и жидкой фаз и их усредненных характеристик, моделирование разгонки по Энглеру позволяет получить много дополнительной информации о продуктах разгонки в разных условиях.

На рис.4.15 приведено сопоставление кривых разгонки по Энглеру типовой нефти в объемных, массовых и мольных %. На рис.4.16 – сопоставление кривых ИТК, ОИ и разгонки по Энглеру, приведенных к одной размерности – массовые %.

На рис.4.17 и 4.18 приведены кривые состава отбираемой паровой и жидкой фаз (% масс.) на разных этапах разгонки. Они хорошо иллюстрируют «утяжеление» отбираемой паровой фазы и жидкого остатка в кубе периодической перегонки по мере увеличения температуры.

5.3.7. Типовые задачи расчета однократного испарения.

Перечислим основные алгоритмы, которые были рассмотрены ранее в рамках решения общей задачи процесса однократного испарения.

- [**Расчетная таблица ИТК**] включает в себя аппроксимацию данных экспериментальной таблицы ИТК и формирование численного аналога таблицы ИТК.

В ней содержатся расчетные физико-химические характеристики узких фракций нефти, которые используются потом во всех остальных алгоритмах.

- [**Расчетные характеристики фракций**] - расчет плотности узких фракций для различных условий, пересчеты концентраций:

для исходной нефти: $X_{мс,i} \rightarrow X_{мл,i} \rightarrow X_{об,i}$,

для равновесных фаз процесса ОИ:

$$X_{мл,i} \rightarrow X_{мс,i} \rightarrow X_{об,i}, \quad Y_{мл,i} \rightarrow Y_{мс,i} \rightarrow Y_{об,i}.$$

- [**Средние характеристики**] - расчет средних молярной массы, плотности, температура кипения углеводородных смесей.

- [**ОИ: $X_0 \rightarrow XY$**] - расчет мольного состава равновесных фаз и

- мольного отгона $e_{мл}$ при заданной температуре ($t \rightarrow e_{мл}$)

или

- температуры при заданном мольном отгоне ($e_{мл} \rightarrow t$).

- [НОИ: $e_{мл} \sim 0 \rightarrow t_{НОИ}$], [КОИ: $e_{мл} \sim 1 \rightarrow t_{КОИ}$] - особые функции алгоритма [ОИ: $X_0 \rightarrow XY$], определение температур начала и конца однократного испарения,

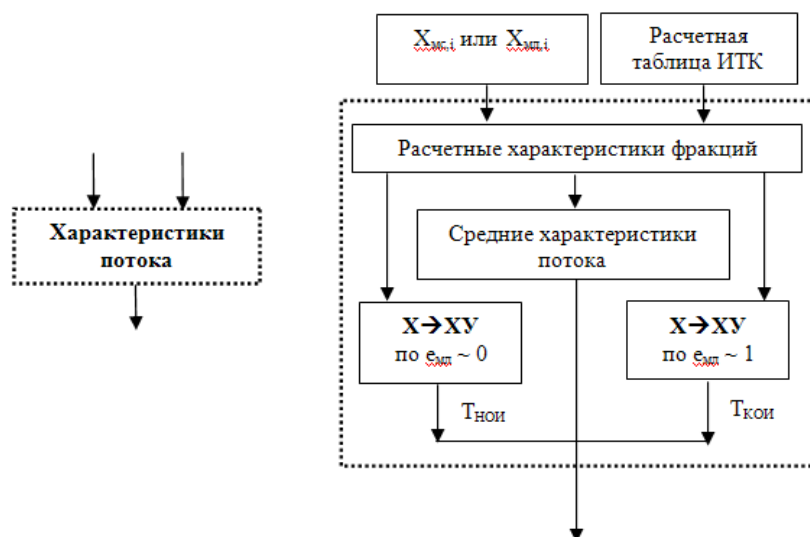
- [ОИ: $X_0 Y_0 \rightarrow XY$] - модификация алгоритма [ОИ: $X_0 \rightarrow XY$] для расчета ОИ двухфазного потока.

- [Смешение потоков $XY \rightarrow X_S$] - расчет характеристик суммарного потока при смешении.

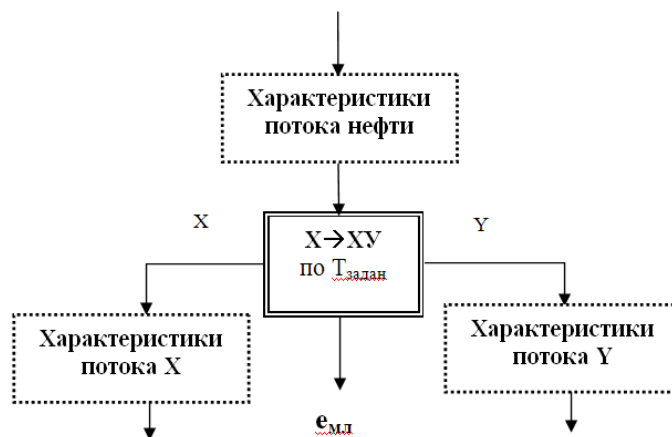
- [ОИ: $X_0 \rightarrow TXY$] и [ОИ: $X_0 Y_0 \rightarrow TXY$] - расчет ОИ с учетом тепловых эффектов, сопровождающих однократное испарение.

Рассмотрим их взаимодействие при расчете типовых процессов нефтеподготовки и переработки.

1. Расчет характеристик потока по мольной или массовой концентрации компонентов (фракций) и расчетной таблице ИТК.



2. Стабилизация, подогрев нефти в кубе однократного испарения.



3. Дефлегматор.



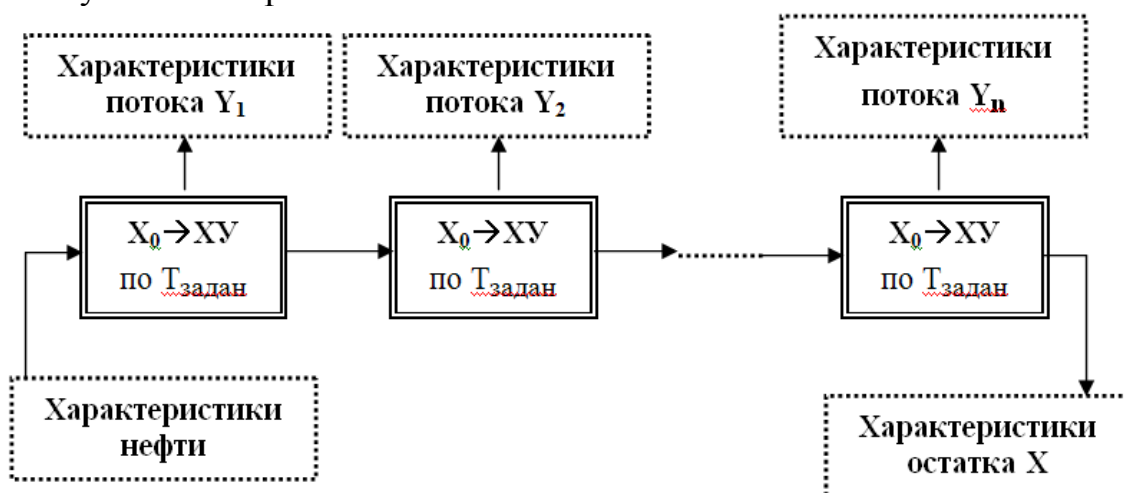
4. Холодильник, подогреватель двухфазных потоков.



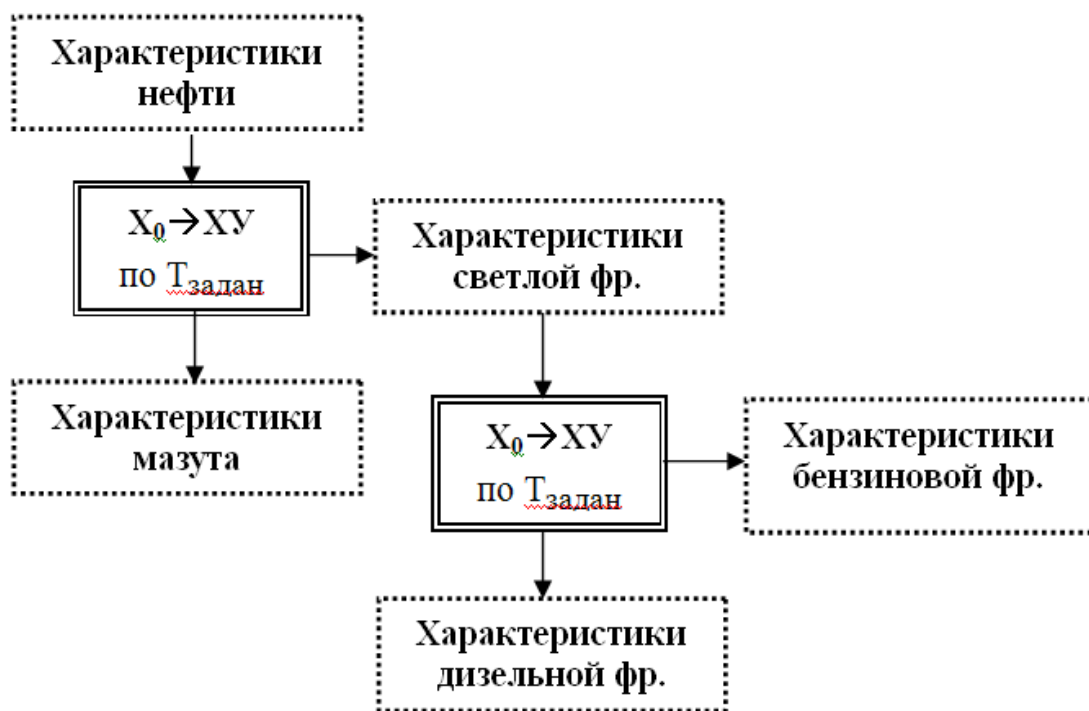
5. Каскады зон однократного испарения.

Они могут быть использованы для расчета технологических схем, включающих последовательно-параллельные цепочки аппаратов разделения нефти и нефтяных фракций, а также при использовании многозонных моделей сложных аппаратов (вплоть до моделей идеального вытеснения) – трубчатых печей, кожухотрубчатых теплообменников, ректификационных колонн.

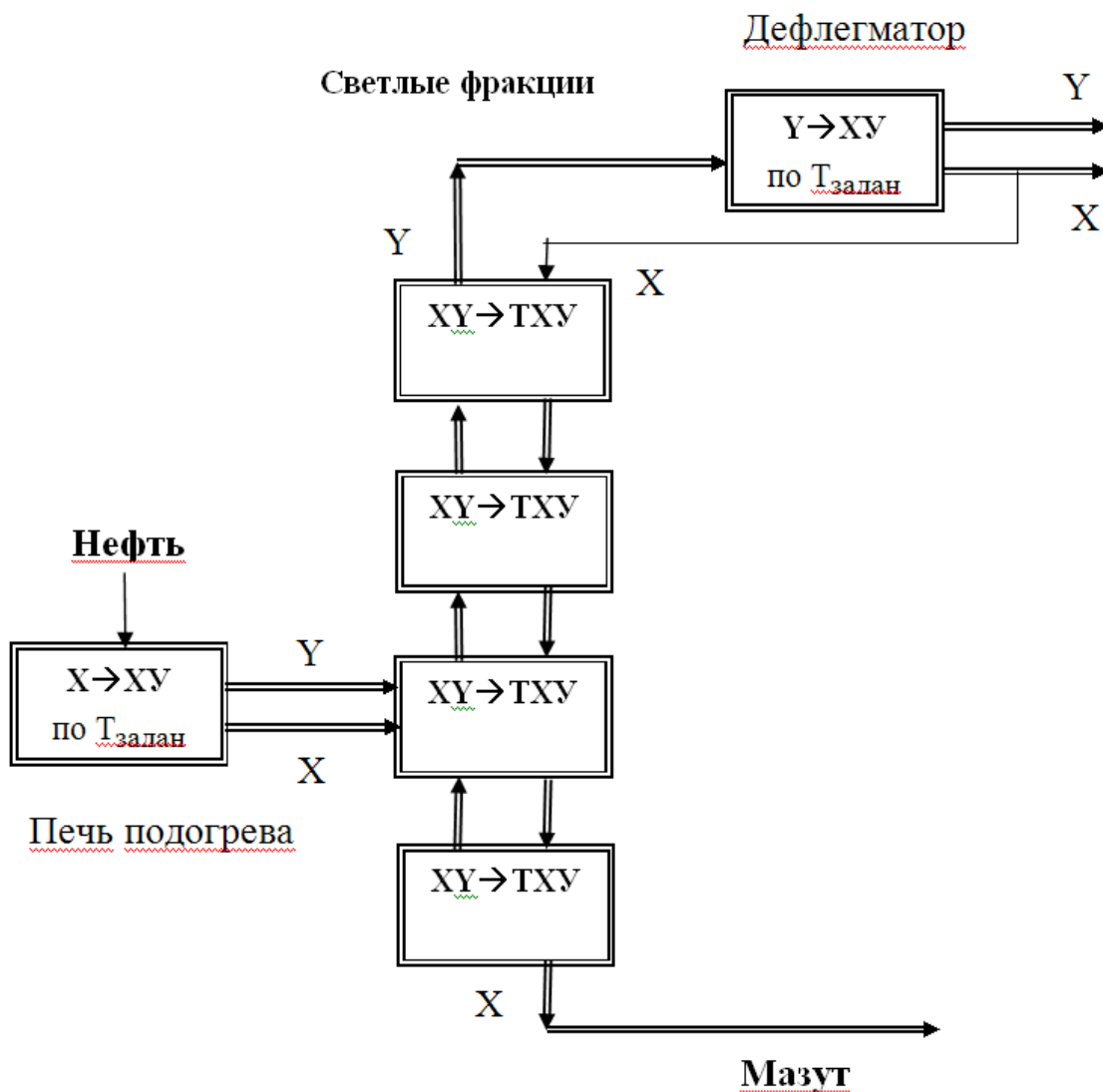
5.1. Кубовая батарея.



5.2. Отделение светлых фракций нефти.



5.3. Ректификационная колонна



Таким образом, рассмотренный базовый алгоритм расчета частичного однократного испарения и его модификации, реализованные в виде блочных компьютерных программ, могут служить эффективным инструментом исследования и проектирования процессов и аппаратов нефтеподготовки, транспортировки и переработки.