

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ ПОТОЧНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Ю.Е. Николаев, А.М. Петров (ООО «НТЦ «Энергоавтоматизация»)

Приводится обзор основных современных методов определения давления насыщенных паров нефтей, углеводородных топлив и сжиженных углеводородных газов. Проведен анализ представленных на отечественном рынке поточных анализаторов давления насыщенных паров. Показаны преимущества и недостатки поточных анализаторов давления насыщенных паров.

Ключевые слова: давление насыщенных паров, нефтепродукты, углеводороды, поточный анализ.

Давление насыщенных паров (ДНП) — это давление, создаваемое парами при данной температуре в условиях равновесия с жидкостью. Температура, при которой ДНП становится равным давлением в системе, называется температурой кипения вещества.

ДНП является одной из основных эксплуатационных характеристик автомобильных и авиационных бензинов, влияющих на запуск, подогрев и склонность к образованию паровых пробок при высоких рабочих температурах и на больших высотах.

ДНП сырых нефтей используется в качестве характеристики степени испаряемости при транспортировании, перекачке, наливе, сливе и первичной обработке. ДНП также используют как критерий скорости испарения легких нефтяных растворителей [1].

Для сжиженных углеводородных газов давление паров является важным параметром вследствие высокой испаряемости. Информация о ДНП сжиженного углеводородного газа имеет важное значение при подборе емкостей для хранения, транспортных контейнеров и оборудования перекачки.

Анализ методов определения ДНП

В настоящее время существует ряд способов определения ДНП веществ, к которым относятся методы: статический, динамический, насыщения движущегося газа, изучения изотерм, эффузии Кнудсена, хроматографический.

Динамический метод и метод изучения изотерм подходят только для определения ДНП чистых веществ. Метод эффузии Кнудсена и метод насыщения движущегося газа применимы только для очень низких давлений и не используются при анализе нефтепродуктов. Хроматографический метод основан на разделении смеси на индивидуальные компоненты и подсчете суммы парциальных давлений каждого из них. Данный метод сопряжен со значительной сложностью экспериментальной установки и на данном этапе развития не находит применения в промышленном анализе.

Наиболее популярными в силу своей простоты и широты диапазона измерений являются статические методы. Среди статических методов наиболее распространенным является подход с применением бомбы Рейда по ASTM D323 (ISO 3007, ГОСТ 1756), оптимизированным на сегодняшний день как для испытания топливных углеводородных смесей, так и для легких нефтей.

Метод с применением бомбы Рейда характеризуется простотой, однако сопряжен с рядом недостатков. Данный метод не подходит для определения ДНП топлив с содержанием оксигенатных присадок, так как влага воздуха, находящегося в приборе, способна растворять пары кислородсодержащих компонентов из топливной смеси и исказить результаты измерения. В этом случае применяют абсолютно аналогичный “сухой” метод с применением бомбы Рейда [2] — ASTM D4953. Этим методом испытания может быть определено ДНП топливных углеводородных смесей, в том числе с оксигенатными присадками. Метод ASTM D4953 почти идентичен ASTM D323 за исключением того, что внутренние поверхности жидкостных и паровых камер поддерживаются полностью свободными от воды. Методы, основанные на бомбе Рейда, сопровождаются высокими погрешностями по сравнению с реальным ДНП (до 30%) за счет небольшого испарения образца и наличия водяного пара и воздуха в ограниченном пространстве. Кроме того, измеренное в бомбе Рейда ДНП зависит от атмосферного давления [3].

Для снижения погрешности методов, основанных на бомбе Рейда, были разработаны методы определения ДНП нефтепродуктов ASTM D5190 (отменен с 2012 г.), ASTM D5191 (ГОСТ 33157-2014), ASTM D5482, обладающие большим соответствием высокой степени соответствия абсолютному ДНП и воспроизводимостью результатов измерений [2].

Методы ASTM D5191 и D5482 предусматривают определение парциального ДНП, создаваемого углеводородной смесью и растворенным в анализируемом образце воздухом. Метод ASTM D5191 измеряет ДНП под вакуумом и разработан специально для измерения ДНП топлив с искровым зажиганием. ASTM D5482 разработан для измерения ДНП при атмосферном давлении. По стандарту, данные методы не предусмотрены для определения ДНП нефтей, тем не менее есть сведения о их достаточно широком применении именно для анализа ДНП нефтей [2]. По определяемому данным методом ДНП с помощью корреляционного уравнения может быть рассчитано эквивалентное давление сухого пара (DVPE), значения которого практически полностью совпадают с давлением сухих насыщенных паров, определяемых методом ASTM D4953. Минусом данных методов является необходимость насыщения образцов воздухом для определения

Таблица 1. Современные стандартные методы анализа ДНП

Наименование метода	Сокращение	Соответствие стандартов				Анализируемые продукты	Давление, кПа	Температура измерения, °С	Паро-жидкостное соотношение
		ASTM (США)	ГОСТ (РФ)	ISO (Евросоюз)	IP (Великобритания)				
Vapor Pressure of Petroleum Products (ДНП нефтепродуктов)	VPR (ДНП по Рейду)	D323	1756 31874	3007	69	Светлые нефтепродукты, легкие нефти	<180	37,8	4:1
Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline Oxygenate Blends (Стандартный метод определения ДНП бензина и бензин-оксигенатных смесей)	DVP (давление насыщенных сухих паров)	D4953				Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	35...100	37,8	4:1
Determination of air saturated vapor pressure (Определение ДНП жидких нефтепродуктов, содержащих воздух)	ASVP (ДНП, содержащих воздух)		Р ЕН 13016-1	13016-1	481	Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	9...150	37,8	4:1
Determination of absolute vapor pressure (Определение абсолютного ДНП)	AVP (абсолютное ДНП)			13016-2		Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	50...500	40...100	3:2
Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Стандартный метод определения ДНП нефтепродуктов)	Mini-method (мини-метод)	D5191	33157		394	Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	7...130	37,8	4:1
Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Стандартный метод определения ДНП нефтепродуктов)	Mini Method — Atmospheric	D5482				Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	7...110	37,8	4:1
Standard Test Method for Vapor Pressure of Crude Oil (Стандартный метод определения давления паров сырой нефти)	VPCR _x (метод расширения)	D6377	52340			Нефти	20...180	5...80	0,02:1...4:1
Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Petroleum Products, Hydrocarbons and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures (Стандартный метод определения ДНП нефтепродуктов, углеводородов и углеводород-оксигенатных смесей)	VPX (метод трехкратного расширения)	D6378				Светлые углеводородные смеси, в том числе с оксигенатными присадками	7...150	37,8	4:1
ДНП нефти и нефтепродуктов			Р 8.601-2010			Светлые нефтепродукты, легкие нефти	10...160	10...60	4:1
Standard Test Method for Vapor Pressure of Liquefied Petroleum Gases (Газы нефтяные сжиженные. Метод определения манометрического давления паров)	LP-Gas Method (Метод для сжиженного газа)	D1267	50994	4256	161 410	Сжиженные углеводородные газы	-	37,8...70	-
Standard Test Method for Vapor Pressure of Liquefied Petroleum Gases (Стандартный метод испытания для определения ДНП сжиженных нефтяных газов)	LPG (Сжиженный газ, метод расширения)	D6897				Сжиженные углеводородные газы	200... 1550	37,8..70	0,5:1

* - Стандарт ASTM D5190 снят с 2012 г. и не рассматривается в таблице

ДНП [2], отсутствие учета растворенной в образце воды [3]. Кроме того, корреляционное уравнение для пересчета измеренного ДНП на эквивалентное давление сухого пара зависит от производителя оборудования, что вносит дополнительную неточность [3].

Известны также стандарты определения ДНП, основанные на методе расширения: ASTM D 6377 (ГОСТ Р 52340-2005), ГОСТ Р 8.601-2010 (модифицированный метод ASTM D 6377), ASTM 6378. Считается, что данные методы являются не менее точными, однако на сегодняшний день отсутствует какое-либо системное исследование, свидетельствующее о преимуществе методов расширения по сравнению с описанными ранее методами [2]. ASTM D6377 был разработан непосредственно для определения ДНП нефтей, ASTM D6378 — для светлых нефтепродуктов, в том числе с оксигенатными присадками, получаемые значения могут быть пересчитаны на ДНП по Рейду. Метод трехкратного расширения ASTM D6378 основан на трехкратном сжатии-расширении объема образца. По трем измерениям ДНП определяют парциальное ДНП воздуха и топливно-воздушной смеси, вычисляя по разнице ДНП образца. Плюсом метода является отсутствие необходимости насыщения образца воздухом, возможность проведения измерения при различных температурах. К минусам можно отнести наличие корреляционного уравнения для расчета эквивалентного давления сухого пара только для бензинов и ошибку, связанную с включением паров высоколетучих компонентов в парциальное давление воздуха.

Для определения ДНП сжиженных газов разработаны методы ASTM D1267 и ASTM D6897. Метод ASTM D1267 разработан для определения давления сжиженных углеводородных газов в интервале температур 37,8...70°C. Согласно данной методике образец закачивается в испытательную камеру и выдерживается в водяной бане при заданной температуре. После

достижения равновесия измеренное давление, нормированное на атмосферное, принимается за ДНП образца. Более автоматизированным методом для измерения ДНП сжиженных газов является метод ASTM D6897, основанный на принципе расширения. Перечисленные методы не предназначены для определения абсолютного ДНП в образцах сжиженных газов.

В табл. 1 представлено сводное описание перечисленных стандартных методов определения ДНП.

Анализ поточных приборов для определения ДНП

Поточные системы анализа ДНП основываются не на стандартных методах анализа, а на имитирующих ASTM стандарты определения ДНП методах анализа [1]: газовая хроматография, дистилляция, либо измерение давления пара с помощью датчика давления. Полученные значения ДНП по известным корреляциям приводят к значениям, соответствующим стандартам ASTM, чаще всего это ASTM D323, D4953, D5191, D6378.

Поточные системы анализа ДНП на отечественном рынке представлены анализаторами RVP-4 и P-700 (Bartec&Benke, Германия), Minivap On-Line (Grabner Instruments, Австрия), 44800 RVP (Petroleum Analyzer Company, США), серией анализаторов RVP4500 (ABB, Швейцария). Данные анализаторы способны выдавать показания в широком диапазоне температур и давлений, а также предназначены для размещения во взрывоопасных зонах. Параметры поточных анализаторов ДНП приведены в табл. 2.

По сравнению с лабораторными анализаторами ДНП, поточные системы обладают следующими преимуществами:

- высокая скорость отклика, что позволяет скорректировать технологический процесс практически мгновенно;
- отсутствие погрешностей, связанных с ошибками при ручном отборе проб;

Таблица 2. Основные технические характеристики приборов определения ДНП

Производитель	Модель	Корреляция расчетным методом со стандартами	Анализируемые продукты	Диапазон показаний ДНП, кПа	Диапазон показаний температуры, °C	Интерфейс
ABB	RVP4500	ASTM D323	Бензин	0...140	-	RS-232, Ethernet, токовая петля
	RVP4501	ASTM D323	Бензин	0...625		
	RVP4503	ASTM D323	Бензин	0...210		
	RVP4540	ASTM D323, D5482, D1267	Углеводородные газы	0...1560		
	RVP4550	ASTM D323	Бензин, насыщенный воздухом, бензино-воздушная смесь	0...140		
Bartec&Benke	RVP-4	ASTM D4953, D323, D5482, D6377, D1267, D6897	Светлые углеводородные смеси, нефть, сжиженные углеводородные газы	0...1000	0...50	RS-485, RS-422, Ethernet, токовая петля
	P-700	ASTM D323, D4953, D5482, D5191, D6377	Светлые углеводородные смеси	0...250	0...75	RS-485, RS-422, Ethernet, токовая петля
Grabner Instruments	Minivap On-Line	ASTM D5191, D323, D4953, D5482, 1267, ISO 13016-1, 13016-2	Светлые углеводородные смеси, нефть, сжиженные углеводородные газы	0...2000	20...60	RS-232, токовая петля
Petroleum Analyzer Company	44800 RVP	ASTM D323, D4953, D5191, D6378, ISO 13016	Светлые углеводородные смеси	0...152	2...49	RS-232, RS-485, RS-422, Ethernet, токовая петля

Данные взяты из оригинальных брошюр, размещенных на официальных сайтах производителей перечисленного оборудования. В таблице не учитывались приборы, основанные на спектроскопических методах.

— отсутствие необходимости в лабораторном персонале.

Кроме непосредственно анализатора ДНП система также включает:

- защитный шкаф для размещения насосов ввода/вывода пробы;
- промежуточную емкость для накопления отводимой из анализатора пробы для последующего возврата в трубопровод;
- арматуру отбора, доставки и отвода пробы;
- устройства пробообогрева.

Представленные на рынке поточные системы анализа ДНП работают полностью в автоматическом режиме и не требуют вмешательства персонала, обладают всеми необходимыми сертификатами для применения во взрывоопасных условиях.

Одним из ведущих поставщиков систем анализа, в том числе ДНП, является компания ООО «НТЦ «ЭНЕРГОАВТОМАТИЗАЦИЯ». Научно-технический центр «ЭНЕРГОАВТОМАТИЗАЦИЯ» входит в состав и является авторизованным системным интегратором технологического инжинирингового холдинга «ПЕ-ТОН» по разработке и внедрению комплексных решений в области автоматизации технологических процессов, энергообеспечения и аналитических систем на объектах нефтегазовой и газовой, нефтехимической и химической отраслях промышленности.

Николаев Юрий Евгеньевич — руководитель направления, Петров Алексей Михайлович — инженер автоматизированных систем мониторинга и диагностики ООО «НТЦ «ЭНЕРГОАВТОМАТИЗАЦИЯ».

Контактный телефон (347) 2861684.

E-mail: y.nikolaev@ntcea.ru a.petrov@ntcea.ru

Аналитические системы, включающие в себя комплексы газового анализа, анализа сточных вод, хроматографов, ДНП и др., позволяют контролировать качество входного сырья, выпускаемого продукта, промышленных выбросов, состава сточных вод. Информация, получаемая с данных систем, позволяет оценить и при необходимости откорректировать технологический процесс производства или переработки.

Компания НТЦ «ЭНЕРГОАВТОМАТИЗАЦИЯ» является интегратором решений полного цикла и выполняет весь комплекс работ: разработку проектной и рабочей документации, комплектации и производства проектируемых систем, проведение строительно-монтажных и пусконаладочных работ, а также последующее гарантийное и постгарантийное сопровождение смонтированных систем и комплексов.

Список литературы

1. Distillation and vapor pressure measurement in petroleum products / ed. By Rey G. Montemayor // ASTM International: West Conshohocken, USA, 2008. - 162 p.
2. The Significance of Tests of Petroleum Products: A Report / ed. By Salvatore J. Rand // ASTM International: Bridgeport, USA, 2003. - 262 p.
3. Adequacy of Existing Test Methods for Aviation Jet Fuel and Additive Property Evaluation / ed. By M. Thom // Mena Report: Alpharetta, USA, 2016. - 310 p.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ СЫРОЙ НЕФТИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИИ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г. Шахновский, А. Кигель, Р. МакМори (Компании Modcon-Systems Ltd)

Показано, что процесс обессоливания сырой нефти снижает уровень коррозии соответствующих установок на НПЗ. В современных экономических условиях НПЗ должны искать компромисс между максимально допустимым содержанием соли и минимизацией затрат на обессоливание. Для автоматизации процесса обессоливания предлагается использовать on-line анализаторы содержания соли в сырой нефти.

Ключевые слова: on-line анализаторы, сырая нефть, коррозия, обессоливание.

В соответствии с современной стратегией в нефтеперерабатывающей промышленности, нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) меняют источники сырой нефти с целью получения наибольшей прибыли от дистиллятов и продуктов нефтепереработки и минимизации затрат на закупку сырья.

Наличие в сырой нефти таких коррозионных веществ, как нафтеновая кислота, сероводород и минеральные соли приводит к повышенной коррозии в установках НПЗ при обработке различных типов сырой нефти, особенно при переходе от низко сернистой нефти к высокосернистым и тяжелым видам нефти [1,2].

Для предотвращения коррозии необходимо предварительно обработать сырую нефть в обессоливающей уста-

новке, которая разрушает водонефтяную эмульсию, отделяя воду от сырой нефти и тем самым удаляя соль.

Для увеличения маржи нефтепереработки НПЗ покупают сырую нефть и смеси нефтей по минимальной цене, как правило, тяжелую и кислую некондиционную нефть, которую смешивают с другими сырыми нефтями. Поэтому содержание солей и эмульсионные свойства будут колебаться в зависимости от того, какое сырье попадет в обессоливающую установку. Некоторые сорта нефти плохо поддаются обессоливанию, например, венесуэльская сверхтяжелая нефть, сырая нефть из Добы и канадские сырые нефти, и в подогревателе установки обессоливания образуется HCl.

Поскольку стоимость обессоливания зависит, прежде всего, от качества сырой нефти, при выборе сырья и сме-