

Форматы компонентно-фракционных составов, особенности получения и применения

Вопросы целесообразности (в том числе экономической) получения различных форматов составов углеводородных потоков в целом, и особенно компонентно-фракционных составов (КФС) в частности непосредственно связаны с целью применения определяемой информации вследствие достаточно высокой трудоемкости и материальных затрат на ее получение.

В целом информация о составах может использоваться по следующим направлениям:

- 1) моделирование процессов подготовки, транспорта и переработки сырья;
- 2) оценка потенциального содержания продуктов переработки в сырье;
- 3) аналитический контроль качества потоков и паспортизация качества продуктов;
- 4) формальные отчеты лаборатории об анализах качества потоков.

Очевидно, что при использовании данных по варианту (4) методика определений и формат составов вообще не имеют значения, и высокие затраты на определение КФС или ИТК не имеют никакого смысла. По варианту (3) формат состава должен содержать показатели, установленные в НД на качество данного потока. Например, для стабильного жидкого сырья и жидких продуктов переработки чаще всего устанавливаются требования к точкам фракционного состава по Энглеру, и в этом случае получение КФС или ИТК также бессмысленно. Для нестабильных (газо-содержащих) жидких потоков и сжиженных газов обычно нормируется содержание С1-С2, С3, С4, С5+. В этом случае определение КФС отчасти обосновано, однако в нем содержится гораздо больше информации, чем необходимо, соответственно, затраты на определение полноценного КФС не вполне обоснованы. Однако ранее действовавшие экспресс-методы определения компонентов составов нестабильных жидких углеводородов в форматах С1-С5, С6+ и С1-С4, С5+ в настоящее время отсутствуют.

При использовании данных по варианту (2), в зависимости от требований к детализации информации, для грубой оценки может использоваться фракционный состав по Энглеру, для более точной - интегральный КФС (ИТК) с делением на фракции по температурам кипения, причем лучше с интервалами кипения, соответствующими базовым фракция для выработки соответствующих продуктов, например: НК-120, 120-240, 240-350, 350+. При этом состав в формате ИТК может быть получен как методом лабораторной ректификации, так и хроматографическим способом (имитированная дистилляция). Обоснование выбора из этих методов зависит от дополнительных условий, в том числе, потребности в выделении фракций и исследования их физико-химических свойств – при ее наличии однозначно выбирается лабораторная ректификация, в противном случае более эффективно использование хроматографического анализа.

В случае использования данных по варианту (1) наиболее полноценной информацией является КФС. При этом в настоящее время используется два основных формата КФС – с ранжированием псевдокомпонентов (фракций) по диапазонам температуры кипения (Т-фракции) и по числу атомов углерода (фракции по ЧАУ). Преимущества формата по ЧАУ заключаются в основном в простоте разметки хроматограмм (по хорошо идентифицируемым пикам n-алканов). Недостатки его (прежде всего для переработчиков) в меньшей наглядности в жидкой части (свыше С6): диапазон температуры кипения и содержание Т-фракций в потоке однозначно и наглядно характеризуют потенциальный баланс переработки сырья и назначение продуктов (бензины, керосины и пр.). Формат КФС по ЧАУ для такой оценки необходимо перевести в формат диапазонов температуры кипения. Стоит отметить, что в нефтепереработке ранее всегда использовали и используют именно ИТК (интегральное содержание Т-фракций). Формат состава по ЧАУ в большей степени устраивает газовиков, которым необходима информация о долях компонентов до С4, и С5+, а фракционный состав жидкой части, как правило, значения не имеет, и представляется лишь номинально.

Следует отметить, что фракции по ЧАУ по своей физической сути идентичны Т-фракциям. Одинаковое число атомов углерода в компонентах этих фракций чисто условно – значительная доля компонентов в их составе имеет ЧАУ отличное от номинального, как показано на рисунке 1.

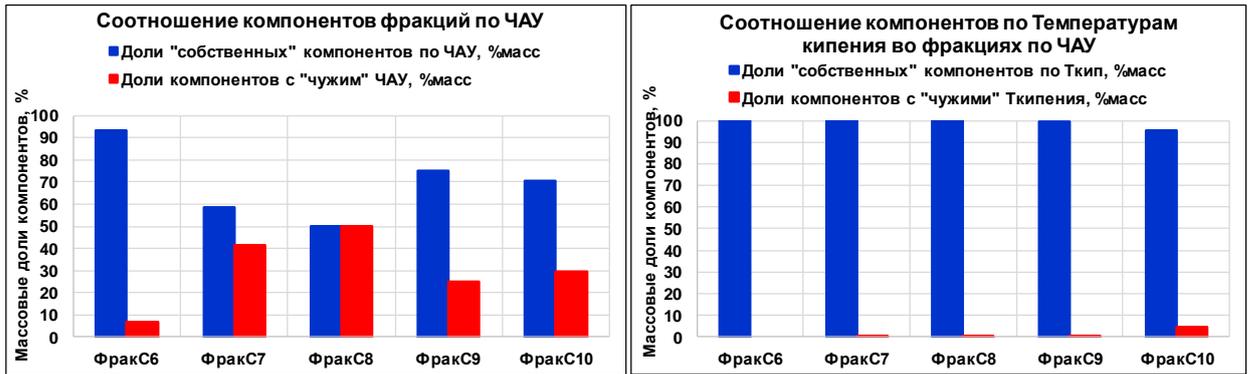


Рисунок 1 – Распределение компонентов фракций по ЧАУ по номиналам числа атомов углерода в молекулах компонентов и по температурам кипения компонентов

При этом абсолютное большинство компонентов этих фракций по температурам кипения входят в пределы температур кипения номинального (образующего фракцию) и предыдущего нормального алканов. То есть фактически они являются фракциями с пределами кипения, соответствующими температурам кипения номинального и предшествующего ему нормального алкана.

Идентичность физической сути фракций по ЧАУ и Т-фракций следует из их формирования. И те, и другие фракции формируются на хроматограммах с помощью калибровок, производимых по пикам нормальных алканов, как показано на рисунке 2.

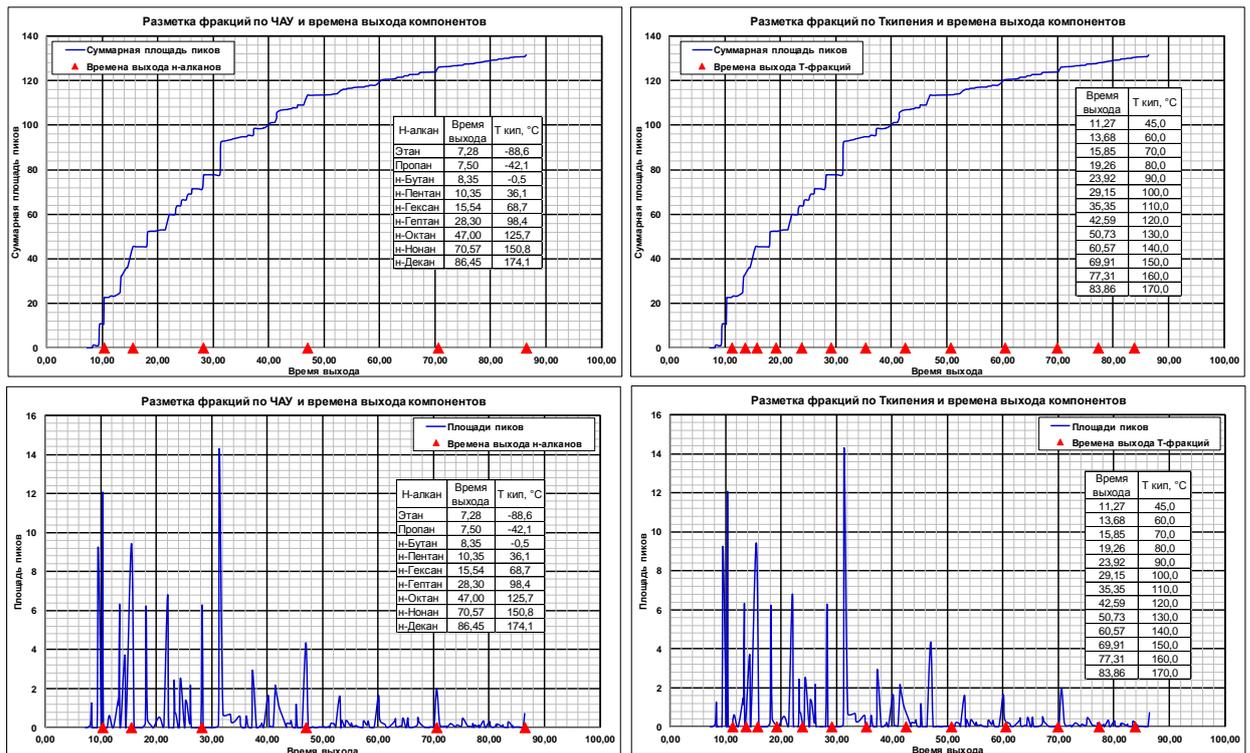


Рисунок 2 – Схема формирования фракций по ЧАУ и Т-фракций

При этом разделение компонентов на фракции по ЧАУ производится непосредственно по пикам нормальных алканов, каждый из которых имеет конкретную температуру кипения, то есть фактически фракции по ЧАУ делятся по температурам кипения н-алканов. Разделение компонентов на Т-фракции производится по реперным точкам, соответствующим заданным температурам кипения (обычно в десятиградусных диапазонах), полученным с помощью калибровочных кривых, являющихся зависимостью температуры кипения нормальных алканов от времени выхода компонентов на хроматограмме. То есть фактически фракции по ЧАУ и Т-фракции абсолютно

идентичны по способу формирования, и разница в них лишь в реперных точках, по которым производится разделений компонентов между фракциями.

Поскольку все форматы КФС (с выделением фракций по ЧАУ и Т-фракций с различными температурными интервалами) получают на базе обработки одной и той же хроматограммы, вопрос выбора формата для выдачи результата может быть легко решен на основе создания универсальной программы обработки хроматограмм. Она позволит выводить результаты хроматографических исследований составов в любом из вышеописанных форматов с любым (в том числе переменным) интервалом температур кипения Т-фракций, а также отдельно выводить содержание n-алканов в продукте и во фракциях (по ЧАУ и по температурам кипения в заданных диапазонах). Очевидно, что разработка такой универсальной программы весьма актуальна.

С позиции применения составов, следует также отметить особенность КФС в формате фракций по ЧАУ, которая заключается в очень широких интервалах температуры кипения легких фракций и сужении интервала температуры кипения фракций по мере их утяжеления. В результате при моделировании процессов сепарации и ректификации с выделением газов и легких погон (бензиновых фракций) использование состава по ЧАУ загроубляет расчеты по сравнению с обычным использованием КФС в 10-ти градусных фракциях. В то же время, в тяжелой части фракции по ЧАУ имеют очень узкие, чрезмерно маленькие диапазоны кипения, абсолютно избыточные для моделирования, а увеличение их количества по сравнению с количеством 10-ти градусных фракций, приводит к повышению громоздкости таблиц и замедлению расчетов.

По всем вышеизложенным соображениям, для моделирования процессов промышленной подготовки и переработки сырья предпочтительно использовать КФС в формате Т-фракций. Однако это не исключает применения КФС в формате фракций по ЧАУ. Во-первых, его процедура обработки хроматограмм при его формировании существенно проще, а необходимость построения градуировочной кривой температура кипения - время удерживания для разметки Т-фракций увеличивает вероятность ошибок нарезки фракций. При этом в результате специальных исследований разных типов сырья можно создавать справочные базы данных по содержанию Т-фракций во фракциях по ЧАУ, по которым легко конвертировать КФС в формате фракций по ЧАУ в КФС в формате Т-фракций.

Что касается возникающего иногда вопроса о выборе диапазона кипения Т-фракций – обычно применяемый интервал 10 градусов является оптимальным для моделирования – более широкие фракции загроубляют расчеты балансов переработки и качества продуктов, а использование более мелких загроубждает расчетные таблицы и замедляет расчеты, не принося особо повышения точности, поскольку она лимитируется погрешностью хроматографии, а не четкостью деления на фракции. Точную численную оценку эффективности применения именно 10-ти градусного деления фракций не проводили, она фактически является экспертной, и принята с учетом наглядности визуализации – применение, например, 9-ти или 11-ти градусных фракций гораздо менее удобно, даже если и получилось бы несколько эффективнее на базе строгой численной оценки.

Кроме получения КФС, для адекватного моделирования необходимо достоверно определять физико-химические свойства (ФХС) фракций (псевдокомпонентов), доли которых представлены в составе. Для это цели широко распространена практика моделирования на базе экспериментальных данных по КФС и ФХС исследованных проб. Соответствующие программные приложения включены в большинство современных систем гидродинамического и технологического моделирования. При этом, фракциям по ЧАУ нередко практикуется присвоение ФХС образующих их n-алканов (например – фракции С6 присваиваются свойства нормального гексана, и т.д.). Альтернативный, но более трудоемкий способ - фракционирование проб углеводородных потоков на аппаратах четкой ректификации с выделением узких фракций и экспериментальным определением их базовых ФХС.

Преимущества моделирования ФХС псевдокомпонентов заключается в минимуме затрат времени и средств на формирование пакета ФХС псевдокомпонентов, но этот способ обеспечивает относительно низкую точность получаемых исходных данных по сравнению с эксперимен-

тальным определением. Поэтому в ООО «ТюменНИИГипрогаз» (в настоящее время подразделение ООО «Газпром проектирование») с 1996 года ведется целевая методологическая и практическая работа по экспериментальному определению ФХС узких фракций добываемого сырья северных месторождений Западной Сибири, наработаны и систематизированы по типам добываемого сырья статистически достоверные исходные данные для Т-фракций.

Однако после перехода на хроматографический способ определения КФС возникла проблема достоверности экспериментального получения ФХС фракций состава, которая носит принципиальный методологический характер. Присутствующим в КФС узким фракциям (псевдокомпонентам), определяемым хроматографическими методами, присваиваются ФХС, полученные для аналогичных, но лишь номинально, фракций, выделенных методами фракционной разгонки, которые резко отличаются по составам от фракций хроматографических, как показано на рисунке 3.

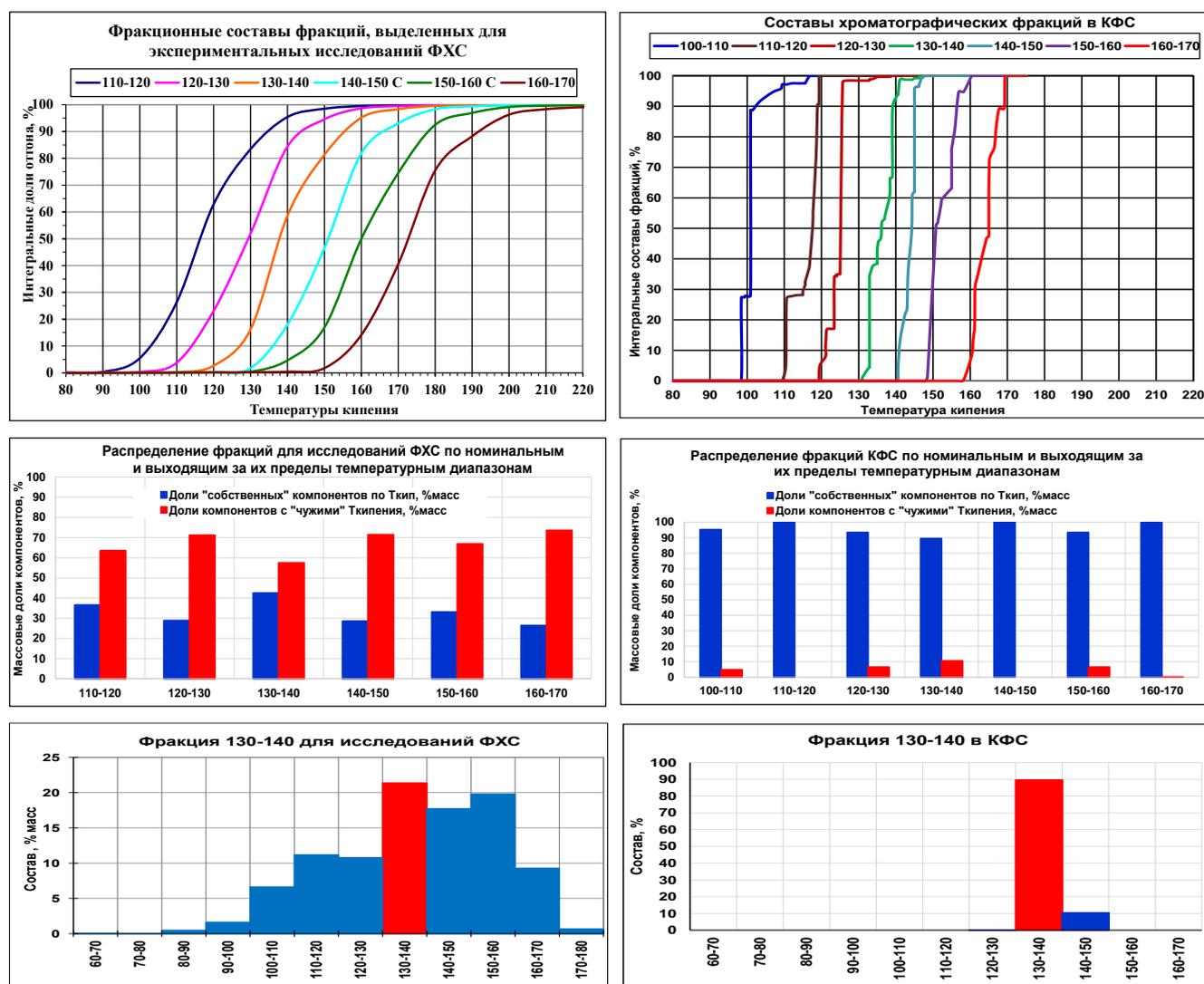


Рисунок 3 – Сравнение составов хроматографических фракций и фракций разгонки

Пока КФС и ФХС фракций определялись по результатам лабораторной ректификации, узкие фракции, присутствующие в таком составе, хотя и имели существенно более широкий диапазон температуры кипения по сравнению с номинальным, но их экспериментально полученные ФХС соответствовали фактическим составам. Корректность расчетов фазового распределения таких «размытых» псевдокомпонентов естественно хуже, чем при использовании строго соответствующих номиналу. Поэтому переход на хроматографическое определение КФС безусловно прогрессивен не только вследствие резкого повышения оперативности и снижения трудозатрат, но и для повышения точности моделирования. Однако негативным моментом явилось возникшее

несоответствие хроматографических фракций КФС и выделяемых для экспериментальных определений ФХС фракций разгонки. При этом, вышеупомянутая практика присвоения фракциям по ЧАУ ФХС образующих их n-алканов также не корректна.

Для подтверждения этих заключений, на рисунке 4 представлено сравнение свойств фракций по ЧАУ, рассчитанных по их индивидуальным составам, с соответствующими свойствами n-алканов, а также экспериментальных значений плотности 10-градусных фракций разгонки и аналогичных хроматографических фракций, рассчитанных по их индивидуальным составам (все экспериментальные данные получены в ООО «ТюменНИИгипрогаз»).

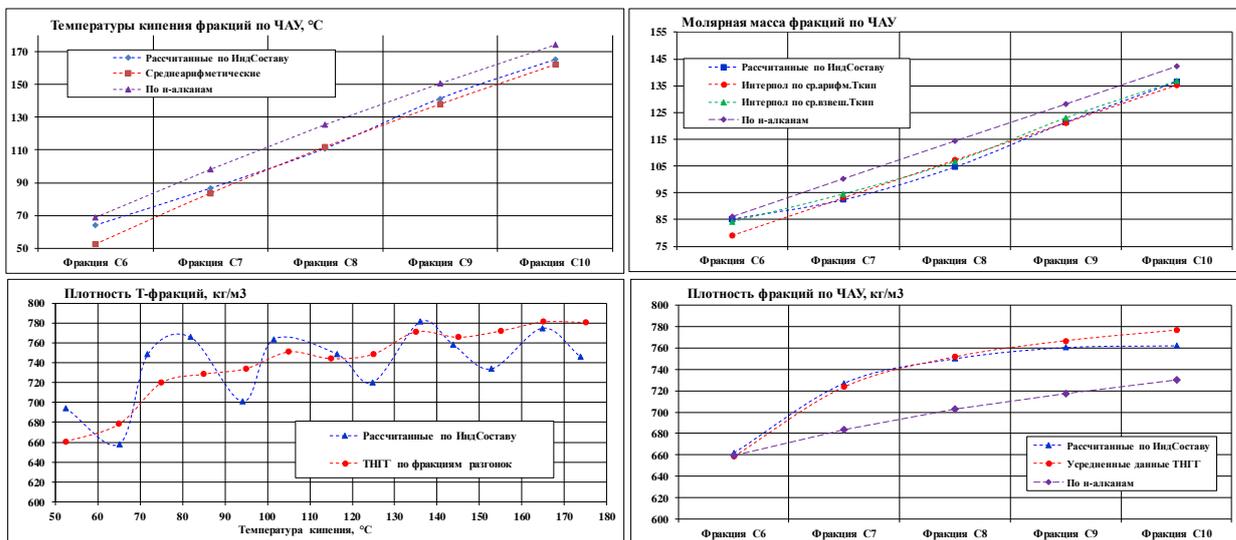


Рисунок 4 – Сравнение составов хроматографических фракций и фракций разгонки

Представленный анализ наглядно свидетельствует о существенных отклонениях экспериментальных свойств ректификационных фракций от свойств соответствующих номинально фракций хроматографических, а также о недопустимости присвоения свойствам фракций по ЧАУ свойств образующих их n-алканов, во избежание достаточно грубых ошибок.

Попытка исключить такие ошибки предпринята в ГОСТ Р 57851.1-4-2017 по определению КФС газоконденсатных смесей. В нем прописана необходимость определения средней температуры кипения фракций по ЧАУ как среднеарифметическое значение температуры кипения присутствующего в данной фракции и присутствующей в предыдущей фракции n-алканов, или по среднеинтегральным временам удерживания, с последующим определением молярных масс фракций по ЧАУ в зависимости от полученных таким образом усредненных значений температуры кипения по зависимости молярной массы n-алканов от температуры их кипения. Более достоверной представляется процедура физического выделения в процессе лабораторной ректификации фракций, номинально соответствующих по диапазонам кипения фракциям по ЧАУ, и проводить их экспериментальные физико-химические исследования. Однако подобные методики даже на уровне рекомендаций в настоящее время отсутствуют. Кроме того, номинально выделенные ректификацией фракции по ЧАУ также будут отличаться по составам от соответствующих хроматографических фракций, как и Т-фракции.

Изложенную проблему несоответствия составов фракций ректификационных и хроматографических невозможно решить совершенствованием методик экспериментальных исследований (нет практически доступных процессов выделения фракций хроматографического состава). При этом, еще одним минусом существующей схемы экспериментальных исследований ФХС фракций является очень высокая трудоемкость, поэтому выполняются такого рода исследования достаточно редко.

Одним из возможных направлений решения этой проблемы представляется разработка комплексной методики хромато-графических и хромато-масс-спектрометрических исследований углеводородных потоков с определением КФС и структурно-групповых составов (СГС) узких фракций. Эта методика в принципе должна включать:

- хроматографическое определение КФС;
- хроматографическое определение индивидуальных и групповых составов (ИС и ГС) легких фракций до 180 (220) °С и расчет их свойств по ИС и ГС;
- хромато-масс-спектрометрическое определение структурно-групповых составов (СГС) тяжелых фракций свыше 180 (220)° и расчет их базовых свойств (молярной массы, плотности, вязкости, температуры кристаллизации) по установленным зависимостям от температур кипения для групп углеводородов.

Для создания такой комплексной методики существуют следующие предпосылки.

Освоенный многими лабораториями ДНА-метод позволяет определять ИС с температурами кипения до 180 (220) °С. На основе индивидуального состава, определение ГС легких фракций по результатам хроматографических исследований ДНА-методом проблем не представляет, и может быть внедрено в практику комплексных исследований флюидов.

В Тюменском филиале ООО «Газпром проектирование» разработана и освоена методика хроматографического определения долей n-алканов, идентифицируемых по стандартным образцам, в полном диапазоне температур кипения исследуемой пробы. Эта методика не требует дополнительных исследований, а заключается лишь в небольшой дополнительной обработке той же хроматограммы – вычисления содержания n-алканов в пробе и во фракциях по их легко идентифицируемым пикам и интегрированным площадям пиков фракций и пробы в целом. Реализация данной методики во всех лабораториях, выполняющих хроматографические определения КФС, сложности не представляет.

Для определения содержания парафинов (в целом), нафтенов и ароматики во фракциях от 180 (220) °С до 550 (600) °С предположительно можно использовать хромато-масс спектрометрические методики. В настоящее время существует даже стандарт на такой метод - СТО Газпром 5.23-2008. Поступают также предложения по реализации хромато-масс спектрометрических методик и соответствующего оборудования, например, от ЛЕСО, ЗАО СКБ Хроматэк. Для оценки возможности и целесообразности широкого практического применения такой методики представляют практический интерес тестовые хромато-масс спектрометрические исследования УВС северных месторождений Западной Сибири (пока такие определения не проводились).

В случае успешной реализации, вышеизложенный комплекс исследований (из которых не изученной в обозначенном ракурсе является лишь хромато-масс-спектрометрия) позволит определять КФС углеводородных потоков и СГС (n-алканы, изо-алканы, нафтены, ароматика) хроматографически сформированных в них узких фракций (представленных в КФС псевдокомпонентов) с температурами кипения 180 – 550 (600) °С.

Необходимо отметить, что существуют сомнения в возможности использования хромато-масс спектрометрии для корректного определения СГС фракций, по крайней мере свыше 300 – 350 °С. Если это подтвердится, СГС фракций в этой области возможно будет определять лишь с помощью моделирования. Однако для столь тяжелых фракций распределение групп углеводородов и свойств по температурам кипения вероятно имеет монотонный характер, что дает основание достаточно корректного использования интерполяционных и экстраполяционных методик на базе трендов экспериментальных характеристик ректификационных фракций по их температурам кипения.

Далее, в случае реализации комплексной методики определения КФС и СГС фракций углеводородных потоков необходимо создание расчетной методики определения ФХС фракций (псевдокомпонентов) по их СГС и температурам кипения. Для таких расчетов необходимы:

- базовые ФХС индивидуальных веществ (имеются в справочной литературе);
- зависимости базовых ФХС для групп углеводородов от температуры кипения.

В данной задаче к базовым ФХС относятся: молярная масса, температура кипения, плотность, вязкость и температура кристаллизации. Критические свойства (критическое давление и температура), ацентрический фактор и другие характеристики могут быть определены с достаточной точностью по рассчитанным базовым свойствам с помощью опубликованных в литературе корреляций.

Следует отметить, что для углеводородов с температурами кипения свыше 180°C в справочной литературе представлены основные ФХС только для нормальных алканов и конденсированной ароматики (частично). Поиск и установление зависимостей ФХС от температуры кипения для изоалканов, нафтенов, ароматики фракций с температурами кипения свыше 180°C является предметом специальных исследований.

Надо сказать, что в литературе нет сведений о необходимых для решения такой задачи зависимостях базовых свойств групп углеводородов от температур кипения. Для оценки целесообразности и возможности реализации предлагаемого методического решения была предпринята попытка пробного построения зависимостей ФХС групп углеводородов от температур кипения. Построение трендов производилось методами интерполяции и экстраполяции с использованием ФХС н-алканов в полном диапазоне температур кипения и «коротких» данных по ФХС других групп углеводородов (при температурах до 180°C). Для оценки корректности экстраполяции использовалось сравнение выстраиваемых (по наделяемым свойствам) трендов расчетных значений фактора Ватсона от температуры кипения для групп углеводородов с «эталонным» трендом для н-алканов (полный набор свойств которых для расчетов фактора Ватсона представлен в справочной литературе).

На базе построенных в первом приближении оценочных трендов базовых ФХС групп углеводородов с использованием установленных и отработанных правил смешения (для свойств смешиваемых фракций потоков различного происхождения) были выполнены тестовые расчеты ФХС Т-фракций (СГС-метод) и проведено их сравнение со среднестатистическими экспериментальными ФХС фракций разгонки, систематизированными по типам добываемого сырья северных месторождений Западной Сибири. Для примера, на рисунке 5 представлено сравнение значений плотности фракций, и приведены также полученные оценочные тренды свойств для групп углеводородов.

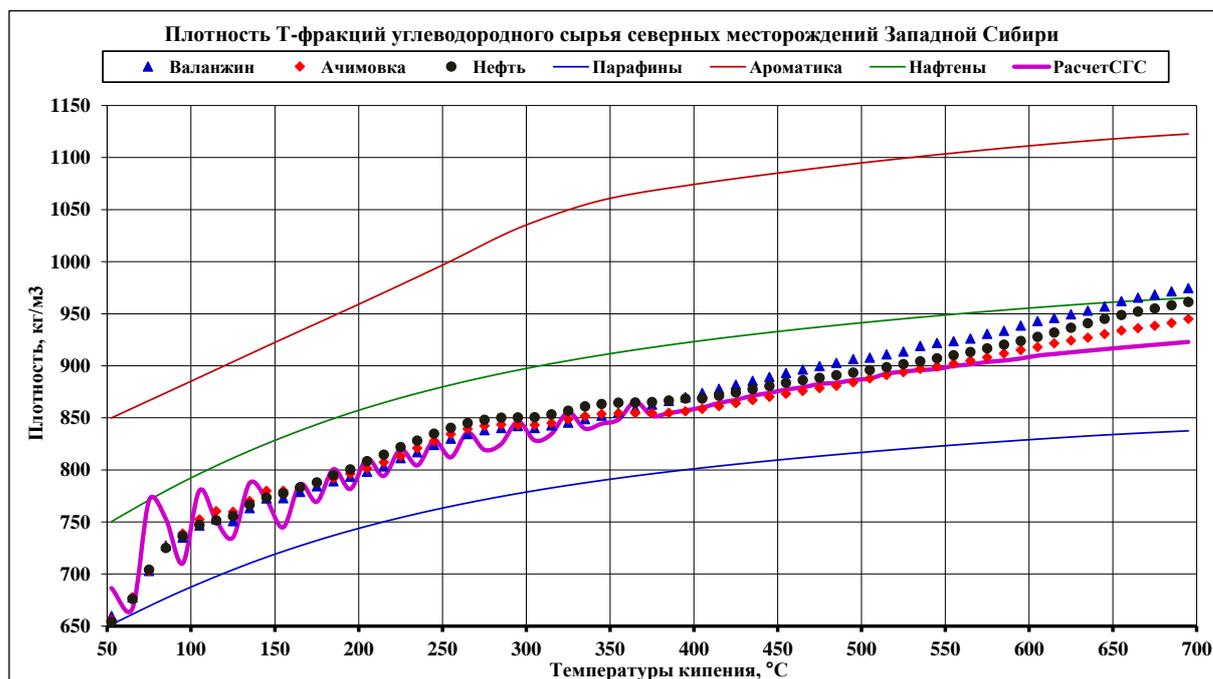


Рисунок 5 – Сравнение расчетов ФХС хроматографических фракций СГС-методом со среднестатистическими данными экспериментальных определений для фракций разгонки

Полученные расхождения (пилообразный вид зависимости для фракций хроматографических и сглаженный для фракций разгонки) закономерны и ожидаемы. Общие отклонения по уровню для тяжелых фракций естественны, поскольку, как уже упомянуто выше, выполнена лишь пробная попытка построения зависимостей на минимуме данных, для совершенствования которых необходимо выполнение специальных исследований на базе больших объемов информации и их серьезной статистической обработки.

По рассчитанным СГС-методом ФХС Т-фракций выполнены также тестовые расчеты сепарации различных потоков при различных термобарических параметрах, и ФХС выделенных из них газовой и жидкой фаз, проведено сравнение результатов расчетов с аналогичными расчетами по экспериментальным ФХС. Полученные отклонения по тестируемой методике от традиционно используемой не превышали 2%, что свидетельствует о возможности и целесообразности развития данного методического направления.

РЕЗЮМЕ

Выбор обоснованной процедуры экспериментального определения формата состава углеводородного потока зависит от ряда факторов (назначения и эффективности использования получаемой информации, трудозатрат и пр.), в настоящее время подробно не проанализированных и не регламентированных. Представляется целесообразным выполнение соответствующих аналитических исследований и разработка методики обоснованного выбора формата состава углеводородного потока в зависимости от назначения получаемой информации, экономической эффективности понесенных затрат и прочих факторов.

В настоящее время утрачены ранее действовавшие методики экспрессного определения сокращенных форматов составов углеводородных потоков (C1-C4, C5+; C1-C5, C6+ и т.п.) – необходимо их реанимировать для технологических нужд (аналитический контроль производства, паспортизация и пр.) на обновленной методической и приборной базе.

Отсутствует однозначное понимание и толкование терминов, сходства и отличий, способов определений свойств для фракций, ранжированных по интервалам температур кипения и по числу атомов углерода, причем для последних существует закрепленная в нормативных документах (в частности – СТО Газпром 5.5-2007) ошибочная практика присвоения свойств образующих их нормальных алканов. Механизм устранения данных ошибок предусмотрен во вновь разработанном ГОСТ Р 57851.1-4-2017.

В связи с переходом на хроматографические методики определения компонентно-фракционных составов углеводородных потоков возникла проблема несоответствия составов хроматографических фракций составам фракций, выделенных лабораторной ректификацией для экспериментального исследования их физико-химических свойств, результатом которого являются искажения свойств фракций, представленных в составах потоков.

Возможным вариантом решения данной проблемы является разработка методологии и комплексной методики определения компонентно-фракционных составов углеводородных потоков и физико-химических свойств представленных в них фракций на базе хроматографических и хромато-масс-спектрометрических исследований, выполненные проработки показывают целесообразность развития данного направления.

В целом, представляется необходимой разработка методики обоснованного выбора определения компонентно-фракционных составов и свойств хроматографических фракций углеводородных потоков с последующей стандартизацией, а также методик экспрессного определения сокращенных форматов составов для технологических нужд. В состав которой целесообразно включить определение экономической эффективности затрат на получение информации о составе в соответствии с ее назначением.