

УДК 665.63

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ТИПА MINIDIST: ПРОБЛЕМЫ И СПОСОБЫ ИХ ПРЕОДОЛЕНИЯ

© С. А. Коляда¹, Л. Б. Кириллова², А. С. Коляда²

Статья поступила 5 августа 2015 г.

К настоящему времени у российских специалистов нефтяной отрасли сложилось устойчивое мнение, что автоматические аппараты не пригодны для определения фракционного состава нефти, а могут применяться только для анализа светлых нефтепродуктов. Причина этого заблуждения кроется, прежде всего, в недомолвках и ошибках в тексте ГОСТ 2177–99. В данной работе обсуждены возможные причины ошибочных результатов и даны рекомендации по настройке автоматических аппаратов при определении фракционного состава нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефть; фракционный состав; автоматические аппараты; ручные аппараты; государственный стандартный образец; начало кипения, конец кипения; поправка на выступающий ртутный столбик; сходимости; воспроизводимость; ГОСТ 2177–99; ASTM-D86-11.

Единственным документом, регламентирующим определение фракционного состава нефти в России, является ГОСТ 2177–99, текст которого, к сожалению,

изобилует нечеткими формулировками и ошибками. Как следствие, сотрудники разных лабораторий по-разному реализуют процесс перегонки, что приводит к разночтениям в оценке качества нефти. В результате имеют место существенные расхождения при проведении межлабораторных сравнительных испы-

¹ АО «АВРОРА-СЕРВИС», Москва, Россия.

² Астраханский государственный технический университет (АГТУ), г. Астрахань, Россия.

таний и ошибки при установлении характеристик ГСО, а также возникают конфликты при приемосдаточных операциях. Автоматические аппараты зарубежного производства адаптированы к требованиям ASTM-D86-11 и часто не позволяют в полной мере реализовать требования ГОСТ 2177–99. Это приводит к финансовым потерям, потере рабочего времени и репутации лабораторий. Мы попытались проанализировать факторы, влияющие на результаты измерений.

Ошибки, связанные с выбором термометра

При определении фракционного состава светлых нефтепродуктов необходимо использовать термометры ASTM 7C (для нефтепродуктов 1-, 2- и 3-й групп) или ASTM 8C (для нефтепродуктов 4-й группы). Для определения фракционного состава нефти следует применять термометр ТН-7. К сожалению, в ГОСТ 2177–99 четко не указано, что указанные термометры калибруют при полном погружении, а значения температуры при проведении испытаний регистрируют без введения каких-либо поправок. При проведении испытаний пары перегоняемой жидкости обогревают только нижнюю часть термометра, его верхняя часть находится при температуре, немного превышающей комнатную. При визуальной регистрации показаний температуры возникает погрешность, известная как поправка на выступающий столбик Δ , которую можно рассчитать по формуле [1]

$$\Delta = \alpha n(T_t - T_{air}), \quad (1)$$

где α — коэффициент, зависящий от сорта стекла и конструкции термометра; n — количество делений шкалы в выступающей части ртутного столбика; T_t — измеряемая температура; T_{air} — температура на середине шкалы.

Аналогичные уравнения приведены в тексте стандарта ASTM D-86. Для термометра ASTM 7C при температурах выше 20 °С зависимость его показаний $T_{эм}$ от реальной температуры в колбе T_t описывается уравнением

$$T_{эм} = T_t - 0,000162(T_t - 20)^2, \quad (2)$$

для термометра ASTM 8C при температурах выше 35 °С — уравнением

$$T_{эм} = T_t - 0,000131(T_t - 35)^2. \quad (3)$$

В тексте ASTM D-86 указано, что эти уравнения имеют ограниченную применимость и приведены только в ознакомительных целях. Реальные расхождения между истинной температурой паров и показаниями термометра необходимо определять экспериментально.

Данных о поправках на выступающий ртутный столбик для термометра ТН-7 мы в литературе не обнаружили, поэтому сделали оценочный расчет по фор-

муле (1), приняв коэффициент $\alpha = 0,000158$ [1], количество делений термометра под пробкой $n = T_t - 50$. Температуру на середине шкалы термометра T_{air} (от 25 °С в начале перегонки до 40 °С в конце перегонки при температуре паров порядка 350 °С) определяли экспериментально

$$T_{эм} = T_t - 0,00016(T_t - 50)(T_t - T_{air}). \quad (4)$$

Зависимость показаний термометров различных типов от истинного значения температуры в соответствии с расчетом по формулам (2)–(4) приведена в табл. 1 (ртутный термометр ASTM 7C не может измерять температуру выше 300 °С, но программа автоматического аппарата выполнит перерасчет показаний в соответствии с уравнением (2) и при любой другой более высокой температуре).

Из табл. 1 видно, что чем выше измеряемая температура, тем больше показания термометра отличаются от реальной температуры паров у отвода перегонной колбы и больше различия в показаниях термометров разных типов. Российские специалисты, как правило, не знают этого и нередко используют тот термометр, который есть под рукой, а не тот, который рекомендован стандартом. Зачастую с применением термометра ТН-7, предназначенного только для перегонки нефти, перегоняют светлые нефтепродукты или, наоборот, перегоняют нефть при использовании термометра ASTM 7C или ASTM 8C.

В нашей практике был случай, когда при перегонке образца ГСО фракционного состава нефти не удалось получить результаты, близкие к аттестованным значениям, с применением как ручного, так и автоматического аппарата. Образец имел температуру начала кипения 149 °С и температуру конца кипения 266 °С, поэтому в соответствии с ГОСТ 2177–99 был отнесен нами к четвертой группе нефтепродуктов, и для перегонки мы применяли термометр ASTM 8C. После замены этого термометра на термометр ASTM 7C мы получили результаты, очень близкие к паспортным данным. Вероятно, производитель ГСО решил, что для этого образца можно использовать термометр

Таблица 1. Зависимость поправки на выступающий столбик для термометров ASTM 7C, ASTM 8C и ТН-7 от реально измеряемой температуры

Истинная температура, °С	Поправка на выступающий столбик, °С		
	ASTM 7C	ASTM 8C	ТН-7
50	0,1	0,0	0,0
100	1,0	0,6	0,6
150	2,7	1,7	1,9
200	5,2	3,6	4,0
250	8,6	6,1	6,8
300	12,7	9,2	10,5
350	17,6	13,0	14,9
400	23,4	17,5	20,0

ASTM 7C (со шкалой до 300 °С), поскольку его шкалы вполне хватает для регистрации показаний!

Автоматические аппараты имеют в качестве температурного датчика платиновый термометр сопротивления Pt-100. Компактный чувствительный элемент этих датчиков помещается у газоотводной трубки и показывает истинную температуру паров. Для того, чтобы не было расхождения в результатах, получаемых с применением ручных и автоматических аппаратов, в показания автоматических необходимо вносить поправки, имитирующие ошибку ртутных термометров (поправка на выступающий столбик в соответствии с приведенными выше уравнениями). Наличие системы поправок для обработки результатов автоматических аппаратов — обязательное требование ASTM D-86. Справедливости ради надо отметить, что в ГОСТ 2177–99 такое требование тоже есть (см. ГОСТ 2177–99 приложение А, пункт А.4.9). Но это — единственное упоминание об этой проблеме во всем стандарте, и мало кто обращает на нее внимание. К тому же, нет никаких рекомендаций или уравнений, описывающих процедуру внесения поправок.

Импортные аппараты для определения фракционного состава нефти уже имеют в программном обеспечении систему поправок для термометров ASTM 7C и ASTM 8C. Оператор перед началом анализа должен указать или тип имитируемого термометра, или группу перегоняемого продукта, а система сама рассчитает поправки, имитирующие показания нужного термометра. Естественно, оператор должен знать, что выбор типа поправок — важный фактор, влияющий на результат анализа, и иметь представление о том, каким образом они вносятся в программе. Поправки могут и не вноситься, если это не указано до начала анализа! В таком случае ошибка определения температуры может достигать 15 – 20 °С.

Система, имитирующая поправку на выступающий столбик, хорошо работает для светлых нефтепродуктов, но при перегонке нефти возникает вопрос: как имитировать поправки термометра ТН-7? В стандарте об этом ни слова! Указано лишь, что можно использовать любые аппараты, обеспечивающие необходимую точность (Метод Б, пункт 6.1). Достаточно приложить термометр ТН-7 к термометру ASTM 8C, чтобы понять, что в диапазоне температур 300 – 350 °С шкалы термометров практически совпадают и поправки на выступающий столбик должны быть близкими. То же показывает расчет (см. табл. 1). При более низких температурах значения поправки невелики и близки для термометров разных моделей, и при температуре отгоняемых паров ниже 300 °С разница в показаниях ТН-7 и ASTM 8C не должна превышать 1 °С, следовательно, не может быть обнаружена экспериментально. Поэтому замена термометра ТН-7 на ASTM 8C не должна приводить к заметным искажениям результатов анализа. Ниже будет показано, что результаты определения фракционного состава нефти с использованием

автоматических аппаратов, имитирующих показания термометра ASTM 8C, практически не отличаются от результатов, полученных ручным методом с термометром ТН-7.

Инерционность термометра

Для того, чтобы термометр прогрелся и принял температуру перегоняемых паров, требуется некоторое время, поэтому показания термометра будут изменяться с запаздыванием, зависящим от конструкции термометра и скорости изменения температуры.

Программное обеспечение автоматических анализаторов должно позволять вносить поправку в показания датчика температуры Pt-100, имитирующую разную инерционность термометров. Делается это следующим образом: нефть или нефтепродукт перегоняют несколько раз на автоматическом аппарате и определяют среднее значение температуры кипения через каждый миллилитр отгона. Затем несколько раз проводят перегонку на ручном аппарате (с ртутным термометром, соответствующим методу) и сравнивают полученные кривые. Если расхождение между автоматическим и ручным аппаратом значимо, то рассчитывают поправки к показаниям автоматического аппарата через каждый миллилитр отгона. После проведения этой процедуры и внесения поправок фактически учитываются все различия между ручным и автоматическим аппаратами. Показания автоматического и ручного аппарата будут полностью совпадать.

Другой вариант проведения этой процедуры заключается в том, что вместо термометра сопротивления Pt-100 на перегонную колбу автоматического аппарата устанавливают ртутный термометр и проводят перегонку по той же программе, которую использовали в автоматическом режиме. Объем при этом регистрируют по показаниям прибора, а показания температуры снимают с ртутного термометра.

Необходимо отметить, что разность в показаниях термометра зависит от скорости прогрева и равномерности проведения перегонки, поэтому для разных проб (бензина, дизельного топлива, нефти) может быть различна.

Проведение кропотливой и утомительной работы по определению поправки на инерционность обычно приводит к выводу об отсутствии необходимости вносить такую поправку. Наибольшая разность показаний наблюдается при температурах начала и конца кипения, но компенсировать эту разницу обычно удается путем правильного подбора режима нагрева.

Режим нагрева и скорость дистилляции

Во время перегонки с использованием автоматических аппаратов режим нагрева регулируется автоматически в зависимости от скорости дистилляции: если она ниже заданной, то нагрев увеличивается, и наоборот. Строго говоря, управление нагревом осуществля-

ется более сложным алгоритмом ПИД-регулирования, но оператору, работающему с прибором, достаточно знать несколько факторов, влияющих на результаты перегонки.

1. На показания ртутного термометра существенно влияет неравномерность кипения. Падение скорости перегонки неизбежно уменьшает поток тепла, передаваемого термометру. В результате кривая перегонки становится более пологой или даже наблюдается снижение температуры. Сильное кипение приводит к резкому увеличению количества паров, обтекающих термометр, и выносит к нему более тяжелые и более горячие пары. Кривая перегонки резко «задирается» вверх. Реакция человека и автоматического аппарата на перегрев идентична — необходимо снизить нагрев. Причем чем больше перегрев, тем более резко надо уменьшить нагрев перегонной колбы, поэтому вслед за всплеском кипения, как правило, следует непропорциональный спад. Зависимость скорости кипения от времени в таком случае представляет собой ряд «горбов» и «провалов».

2. Абсолютное значение скорости перегонки влияет на результат гораздо меньше, чем ее колебания. Так, результаты перегонки нефти со скоростью 4–5 мл/мин мало отличаются от результатов, полученных при скорости 2–2,5 мл/мин (табл. 2).

3. Существенное различие между автоматическим прибором и человеком, ведущим перегонку на ручном приборе, заключается в том, что автомат гораздо быстрее реагирует на изменение скорости перегонки и, если скорость перегонки постоянна, удерживает ее практически постоянной до конца перегонки. Если же наблюдается перегрев (или слишком малая скорость перегонки), то автоматический аппарат быстрее человека выравнивает скорость перегонки.

4. Наибольшие различия в скоростях перегонки наблюдаются в начале и в конце процесса, и удержать их одинаковыми даже при перегонке одной и той же пробы достаточно проблематично. Именно поэтому нормативы повторяемости и воспроизводимости результатов по температурам начала и конца кипения, приведенные в стандартах, намного больше, чем в средней части разгонки. Выше указывалось, что автоматический аппарат прекрасно справляется с задачей поддержания постоянной скорости перегонки, но определить, какая требуется мощность нагрева, чтобы данная проба равномерно закипела и плавно вышла на постоянную скорость кипения, он не в состоянии. Задача оператора заключается в том, чтобы в программе

перегонки были указаны удачные начальные условия еще до ее начала. Обычно программа предусматривает двух- или трехступенчатый нагрев. На первой стадии проба разогревается практически до кипения, на второй (или третьей) стадии выставляется режим нагрева, обеспечивающий стабилизацию скорости кипения уже для первых 4–5 мл отгона. Далее автоматический аппарат, определив скорость перегонки, поддерживает ее заданное значение. Режим первоначального нагрева для каждого вида проб (бензина, дизельного топлива, разных сортов нефти) подбирают экспериментально. Критерием правильности режима начала перегонки служит отсутствие резких выбросов и падения скорости перегонки в начале процесса и соответствие временным параметрам, заложенным в стандарте. Так, при перегонке нефтепродуктов, соответствующих 2-й группе ASTM D-86, точка начала кипения должна наблюдаться в интервале 5–10 мин от начала перегонки, а время от падения первой капли до 5 %-ного отгона должно укладываться в интервал 60–100 с. При перегонке нефти по ГОСТ 2177–99 точка начала кипения должна наблюдаться в интервале 5–10 мин от начала перегонки.

5. Температура конца кипения зависит от режима нагрева еще больше, чем температура начала кипения. Когда в перегонной колбе остается совсем немного жидкости, сильный нагрев приводит к тому, что дно раскаляется и термометр прогревается за счет передачи излучения и конвекции. При слишком слабом нагреве пары конденсируются ниже термометра, и он быстро остывает, показывая заниженную температуру конца кипения. Регулировка мощности нагревателя в конце перегонки у автоматических аппаратов сводится к заданию объема отгона, при котором прекращается регулирование нагрева колбы. Например, в случае дизельного топлива обычно перегоняется максимум 98 % пробы. Тогда в соответствии с текстом ASTM D-86 поддерживается скорость перегонки 4–5 мл/мин до достижения 93 % отгона (на 5 % меньше, чем максимальный отгон) и далее температура спирали (или мощность нагревательного элемента) держится постоянной до достижения температуры конца кипения. Увеличение отгона, после которого прекращается регулирование нагрева, приводит к росту температуры конца кипения, и наоборот.

Текст ГОСТ 2177–99 метод А повторяет текст ASTM D-86: скорость перегонки светлых нефтепродуктов в средней части процесса перегонки — 4–5 мл/мин.

Таблица 2. Средние ($n = 4$) объемы отгона одной пробы нефти, полученные с использованием одного аппарата при одинаковых параметрах работы для различных скоростей перегонки (V_1 — объем отгона при скорости перегонки 2–2,5 мл/мин, V_2 — 4–5 мл/мин)

$T, ^\circ\text{C}$	50	100	120	150	160	180	200	220	240	260	280	300	320
$V_1, \text{мл}$	1,1	14,5	20,5	30,4	33,5	39,1	43,8	49,1	54,0	58,5	62,7	67,0	71,0
$V_2, \text{мл}$	1,3	14,8	20,5	30,2	33,4	39,2	44,5	49,8	54,5	58,7	63,1	67,0	71,0
$ V_1 - V_2 $	0,2	0,3	0,0	0,2	0,1	0,1	0,6	0,7	0,6	0,2	0,3	0,0	0,0

Текст метода Б регламентирует скорость перегонки нефти достаточно невнятно: «При перегонке нефти скорость отгона вначале должна быть $2 - 5 \text{ см}^3$ в минуту, а затем $2 - 2,5 \text{ см}^3$ ». Когда наступает это «затем», не указано. Нечеткость формулировки формально позволяет перегонять нефть на автоматических аппаратах программам, соответствующим ASTM D-86 (такие программы есть в любом импортном приборе). Вначале скорость перегонки — $4 - 5 \text{ мл/мин}$, а когда легкие фракции выкипают, скорость кипения самопроизвольно падает — наступает то самое «затем». Полученные результаты и формально, и фактически (см. табл. 2) следует признать достоверными, но следует отметить, что это справедливо только для сравнительно легкой нефти. При перегонке нефти с малым содержанием легких фракций обеспечить скорость перегонки $4 - 5 \text{ мл/мин}$ на начальной стадии зачастую просто невозможно, а «затем» вследствие перегрева происходят разложение и бурное вскипание, нередко сопровождающиеся выбросом. То же самое относится к пробам нефти, склонным к разложению или вспениванию. В таких случаях не следует поднимать скорость перегонки выше $2,5 \text{ мл/мин}$ на протяжении всего процесса. К сожалению, далеко не все автоматические аппараты позволяют задать в программе скорость перегонки $2 - 2,5 \text{ мл/мин}$.

Температура охлаждающей бани

Пары перегоняемой нефти конденсируются в трубке холодильника. Температура охлаждающей бани должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить эффективное охлаждение и снизить потери на испарение, но чрезмерное охлаждение увеличивает вязкость стекающей жидкости. Чем ниже температура, тем больше времени проходит до того момента, когда перегоняемая фракция попадет в приемный цилиндр. Это явление называется динамической задержкой.

Значение динамической задержки может быть существенным в случае перегонки нефти при температурах паров выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и резко зависит от температуры вследствие высокой вязкости перегоняемых фракций. Если не увеличить вовремя температуру бани, возможно застывание перегоняемых фракций в трубке холодильника. ГОСТ 2177–99 предусматривает изменение температуры охлаждающей бани с нуля до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ при температуре отгоняемых паров $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше в случае перегонки парафинистой нефти. Но подобная мера может понадобиться и для нефти с малым содержанием парафинов! В ручных аппаратах сливают холодную воду из бани и заливают горячую. Затрачиваемое на эту процедуру время зависит от сноровки оператора. В автоматических аппаратах смена температуры бани задается программой. Реальное время смены температуры зависит от конструкции аппарата.

Запоздалое повышение температуры бани приводит к кажущемуся падению скорости перегонки, поскольку жидкость не успевает стекать в приемный цилиндр. После прогрева бани скопившаяся в холодильнике жидкость быстро стекает, что воспринимается как резкое увеличение скорости перегонки.

Чтобы избежать этого явления, следует опытным путем подобрать момент изменения температуры бани, например, задав переключение температуры бани автоматического аппарата не при $250 \text{ }^\circ\text{C}$, как предписано ГОСТ 2177–99, а раньше, чтобы реальное изменение температуры холодильника произошло в соответствии со стандартом, а не тогда, когда перегоняемая жидкость уже начала застывать в трубке холодильника.

Естественно, что чем выше инерционность бани, тем раньше надо запрограммировать изменение температуры. Например, у аппарата с малой инерционностью достаточно задать переключение при температуре паров $240 \text{ }^\circ\text{C}$, а у аппарата с большой инерционностью — при $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Критериями правильности запрограммированного переключения являются: наблюдаемая температура холодильника, отсутствие резких изменений скорости перегонки в момент смены температуры и соответствие данных, полученных с применением автоматического и ручного аппаратов.

В качестве иллюстрации этого явления можно привести данные табл. 2. Расхождение результатов, полученных на одном аппарате при разных скоростях перегонки, максимально в диапазоне температур $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ (когда происходит смена температуры бани холодильника). При температурах ниже и выше этой зоны расхождений в данных практически не наблюдается.

Следует регулярно проверять правильность показаний датчика температуры холодильника автоматического аппарата, чтобы исключить получение ложных результатов.

Температура приемного цилиндра

При проведении перегонки нефти с применением ручных аппаратов нередко приемный цилиндр не термостатируют, поэтому температура приемника меняется в процессе перегонки и зависит от температуры стекающей из холодильника жидкости и окружающего воздуха, что увеличивает неопределенность результатов анализа. Более низкая температура приемного цилиндра приводит к заниженным объемам отгона. Повышение температуры увеличивает наблюдаемый объем конденсата. Погружение приемного цилиндра в охлаждающую баню (что предписано ГОСТ 2177–99) несколько улучшает ситуацию. Значительно надежнее использование охлаждающей рубашки, температура в которой поддерживается термостатом.

В автоматических аппаратах температура приемного отделения задается в программе и поддержива-

ется постоянной в течение всего анализа, что, естественно, приводит к более стабильным результатам, не зависящим от внешних условий и навыков оператора. К сожалению, далеко не всегда программное обеспечение позволяет произвольно изменять температуру приемного отделения. Чаще температура приемного отделения жестко привязана к типу перегоняемого продукта. Например, для нефтепродуктов 1-й – 3-й групп температура приемного отделения — 13 – 18 °С, что соответствует требованиям ГОСТ 2177–99 и ASTM D-86-11. Для нефтепродуктов 4-й группы температуру приемного отделения задают по ASTM D-86-11 в диапазоне от 13 °С до температуры окружающей среды, в то время как по ГОСТ 2177–99 (метод А) температура приемного отделения должна находиться в диапазоне ± 3 °С от температуры загружаемой пробы.

В случае перегонки нефти по ГОСТ 2177–99 метод Б температура приемного отделения почему-то не регламентируется.

Температура пробы парафинистой нефти перед анализом должна составлять 30 ± 3 °С. Если температура начала кипения парафинистой нефти — 35 – 40 °С, то нефть в этом случае находится вблизи точки кипения и потеря легких фракций неизбежна! Температуру пробы нефти с низким содержанием парафина ГОСТ 2177–99 метод Б не регламентирует. Если оператор отнесет парафинистую нефть с температурой начала кипения менее 100 °С к группе 2 или 3 (в соответствии с методом А) и установит температуру приемного цилиндра 13 – 18 °С, то разность температур исходной пробы (30 ± 3 °С) и приемного цилиндра (13 – 18 °С) составит около 15 °С, что достаточно сильно уменьшит объем полученного конденсата.

С нашей точки зрения, температура пробы перед испытанием должна быть как можно ниже, но настолько, чтобы проба сохраняла высокую подвижность и однородность. Температура приемного цилиндра не должна существенно отличаться от температуры загружаемой пробы, но эта идея прямого подтверждения в тексте ГОСТ 2177–99 метод Б не находит.

Если пробу нефти перед началом анализа требуется подогреть, а температуру приемного цилиндра удерживать значительно более низкой, то было бы разумным загрузить в перегонную колбу пробу известной массы (соответствующей массе 100 мл пробы при температуре приемного цилиндра). В этом случае ошибка, связанная с разной плотностью пробы при разных температурах, была бы исключена. Заодно исключаются потери пробы на стенках цилиндра, которым отмеряли нефть перед загрузкой пробы в перегонную колбу. Но этот вариант также не соответствует тексту стандарта.

Поправка на барометрическое давление

Температура кипения зависит от атмосферного давления, поэтому результаты испытания должны

быть пересчитаны на нормальное атмосферное давление 760 мм рт. ст. (101,3 кПа). Формула пересчета в тексте ГОСТ 2177–99 заимствована из ASTM D-86-11 и приведена в методе А, но приведена неправильно!!! На эту же неверную формулу делается ссылка в методе Б, причем в качестве примера приведена таблица приблизительных поправок, рассчитанных по правильной формуле ASTM D-86-11. Следует отметить, что в тексте приложения А ГОСТ 2177–99 формула поправки на барометрическое давление приведена еще раз и соответствует ASTM D-86-11.

При перегонке нефти и нефтепродуктов с использованием ручных аппаратов следует вносить поправку на барометрическое давление по формуле приложения А ГОСТ 2177–99. При перегонке на импортных автоматических аппаратах правильная формула уже содержится в программе и оператору надо только проверить, включена ли поправка на барометрическое давление в используемом методе.

Как следует определять объем отгона при 300 °С?

Перегонку нефти завершают при температуре паров 300 °С. Во многих лабораториях после достижения этой температуры отключают нагрев, ждут, пока конденсат из холодильника стечет в приемный цилиндр, и только после стабилизации объема записывают показания. Типичный аргумент в пользу таких действий: «300 °С — конец перегонки нефти, поэтому регистрируем показания как при определении температуры конца кипения». Понять сторону, сдающую нефть, можно — при таком проведении анализа качество нефти будет выше (выше процент отгона), но насколько оправдан такой подход?

Во-первых, температура конца кипения — это максимальная температура паров в процессе перегонки. Она наблюдается при перегонке светлых нефтепродуктов, когда практически вся проба уже испарилась, поэтому обогрев термометра парами самопроизвольно резко снижается. В данном случае перегонка не закончилась самопроизвольно, а была прервана принудительно. После отключения нагрева колба еще остается горячей, и какое-то количество пробы будет дополнительно перегнано, а не только стечет со стенок конденсатора.

Во-вторых, даже при перегонке светлых нефтепродуктов отгон, соответствующий температуре конца кипения и процент отгона, наблюдаемый в конце перегонки — не одно и то же.

В-третьих, еще сравнительно недавно при приемосдаточных операциях определяли объем отгона при трех температурах: 200, 300 и 350 °С. Следовательно, объем отгона при 300 °С определяли так же, как при любой другой температуре, и температура 300 °С не была какой-то особенной точкой на кривой перегонки.

Мы считаем, что правильное определение отгона при 300 °С заключается в простом фиксировании объ-

Таблица 3. Результаты определения температур выпаривания стандартного образца газолена (Франция) с применением двух автоматических аппаратов NDI-450 Normalab

Объем выпаривания, мл	Температура, °С					
	Аттестованное значение	Допустимое отклонение единичного результата	Аппарат № 1		Аппарат № 2	
			Найденное значение	Отклонение от аттестованного значения	Найденное значение	Отклонение от аттестованного значения
Начало кипения	31,1 ± 1,8	±4,4	32,4	1,3	32,6	1,5
5	41,0 ± 1,0	±1,8	40,5	-0,5	40,8	-0,2
10	45,1 ± 1,1	±1,4	44,8	-0,3	45,1	0,0
20	51,1 ± 0,9	±1,4	51,2	0,1	51,6	0,5
30	58,1 ± 1,2	±2,8	58,0	-0,1	58,2	0,1
40	70,4 ± 1,1	±1,8	69,4	-1,0	69,6	-0,8
50	85,3 ± 1,0	±1,8	84,3	-1,0	84,5	-0,8
60	100,4 ± 1,0	±1,6	99,2	-1,2	99,5	-0,9
70	115,1 ± 1,0	±1,4	114,2	-0,9	114,3	-0,8
80	129,5 ± 0,8	±1,0	128,7	-0,8	129,0	-0,5
90	144,8 ± 0,9	±1,6	143,8	-1,0	144,1	-0,7
95	155,0 ± 1,5	±3,4	153,8	-1,2	154,6	-0,4
Конец кипения	177,3 ± 1,4	±4,0	174,7	-2,6	176,3	-1,0

Таблица 4. Результаты перегонки ГСО ФС-1 с применением автоматического аппарата NDI-450 ($n = 2$)

Отгон, %	Температура, °С					
	Аттестованное значение	Найденное значение	Повторяемость	Норма повторяемости	Точность	Норма точности
Начало кипения	34,0	32,6	1,7	3,0	-1,4	5,1
5	44,5	45,2	1,3	1,5	0,7	2,0
10	49,8	50,4	1,4	1,5	0,6	2,0
20	59,2	59,8	1,4	1,5	0,6	2,0
30	70,3	70,8	1,3	1,5	0,5	2,4
40	85,6	87,2	1,0	2,0	1,6	3,0
50	108,2	107,8	0,5	2,0	-0,4	3,0
60	123,9	125,6	0,5	1,5	1,7	2,7
70	137,4	138,8	0,7	1,5	1,4	2,7
80	151,3	152,8	0,6	2,0	1,5	3,8
90	169,9	171,0	0,4	2,5	1,1	4,1
95	187,7	188,7	2,1	3,0	1,0	5,5
Конец кипения	205,1	207,4	1,5	2,5	2,3	3,7

ема, находящегося в приемнике к тому моменту, когда температура паров достигнет 300 °С. После этого нагрев следует отключить и не принимать в расчет увеличившееся количество конденсата в приемнике.

Сравнение результатов, полученных на автоматических и ручных аппаратах

При перегонке светлых нефтепродуктов нет каких-либо существенных расхождений в требованиях ГОСТ 2177-99 и ASTM D-86-11, а недавно появившийся ГОСТ Р 53707-2009 совпадает с международными стандартами полностью (если не обращать внимания на шероховатости перевода). Программное обеспечение импортных автоматических аппаратов полностью соответствует требованиям ASTM D-86-11, поэтому не возникает проблем при проведении испытаний нефтепродуктов в соответствии с отечественными стандартами. В качестве иллюстрации можно привести данные о перегонке ГСО. Результаты,

полученные на автоматическом аппарате при перегонке ГСО газолена (Франция), как правило, практически совпадают с аттестованными характеристиками образца и не выходят за границы допустимых отклонений единичного результата (табл. 3). В табл. 4 приведены результаты определения фракционного состава отечественного ГСО ФС-1 (два параллельных определения на одном автоматическом аппарате). Результаты удовлетворительно совпадают с аттестованными значениями.

При перегонке нефти можно получить удовлетворительное совпадение результатов для автоматического и ручного аппаратов при соблюдении нескольких условий.

1. Прежде всего, необходимо запрограммировать автоматический аппарат так, чтобы его система измерения температуры паров имитировала показания термометра ASTM 8С.

2. Следует подобрать положение термометра сопротивления в колбе, при котором его показания наи-

Таблица 5. Результаты перегонки пробы нефти с использованием двух разных автоматических аппаратов NDI-440 и ручного аппарата ($n = 2$)

Температура, °С	Объем отгона, мл				
	NDI-440		Ручной аппарат	Разность показаний автоматических аппаратов	Разность показаний ручного аппарата и среднего результата автоматических аппаратов
	№ 1	№ 2			
Начало кипения	38,7	39,2	42,5	0,5	3,6
100	13,0	12,3	12,5	0,7	0,2
120	18,3	17,7	17,7	0,6	0,3
150	26,9	26,3	26,5	0,6	0,1
160	29,7	29,1	29,3	0,6	0,1
180	35,3	34,3	34,5	1,0	0,3
200	40,0	39,3	39,3	0,7	0,4
220	45,0	44,5	44,3	0,5	0,5
240	49,7	48,7	48,7	1,0	0,5
260	53,7	53,1	53,0	0,6	0,4
280	58,0	57,3	57,5	0,7	0,1
300	61,9	61,5	61,9	0,4	0,2

более близки к показаниям ртутного термометра. Обычно это положение совпадает с рекомендациями производителя.

3. Нужно убедиться, что включена функция внесения поправки на барометрическое давление.

4. Перегонку на ручном и автоматических аппаратах следует проводить в сходных условиях (температура нефти перед испытанием, температура приемного цилиндра, температура холодильника).

Если оговоренные условия соблюдены, результаты, полученные с применением автоматических и ручных аппаратов, значимо не отличаются (табл. 5).

В части достижения необходимой точности и воспроизводимости результатов дело обстоит не так хорошо. Поскольку текст ГОСТ 2177–99 нередко допускает произвольное толкование, а специалисты нефтяной отрасли не всегда придают значение важности использования термометра, регламентированного текстом ГОСТ, то нет никакой уверенности в том, что удастся воспроизвести результаты соседней лаборатории.

При проведении межлабораторных сравнительных испытаний успех или неудача конкретной лаборатории-участника будут связаны не с правильностью полученных в ней результатов анализа, а с тем, совпадают ли они с результатами большинства лабораторий в группе, участвующей в испытаниях.

Правильность измерений контролируют по ГСО, но проблема заключается в том, что ГСО аттестуют по результатам тех же межлабораторных сравнительных испытаний, и проблема вновь сводится к отсутствию единого мнения о правильном способе проведения анализа.

В качестве иллюстрации приведем следующий пример. Производитель X выпустил партию ГСО фракционного состава нефти. При перегонке этого образца на ручном и на автоматических аппаратах в одной лаборатории получены практически идентичные результаты (табл. 6). Требование ГОСТ 2177–99 о не-

Таблица 6. Результаты перегонки образца ГСО фракционного состава нефти (партия 286) с применением ручного аппарата ($n = 4$) и автоматического аппарата NDI-440 ($n = 8$)

T, °С	Объем отгона, мл, при заданной температуре		
	Аттестованное значение	Ручной аппарат	NDI-440
100	16,6	16,0	16,3
120	23,5	22,5	22,7
150	32,5	30,5	30,7
160	35,0	33,0	32,9
180	39,6	37,0	37,3
200	43,6	41,5	41,6
220	47,4	45,5	45,7
240	51,0	49,5	49,7
260	55,0	54,0	53,8
280	59,1	48,5	58,6
300	63,2	62,5	62,6

Примечание. Аттестованное значение температуры начала кипения 41,7 °С, 10 % отгона — 82,8 °С; полученные с применением ручного аппарата температуры начала кипения и 10 % отгона — 44,0 и 82,6 °С соответственно, а с использованием автоматического аппарата — 43,0 и 81,9 °С соответственно.

обходимости имитировать показания ручного аппарата выполнено. Проблема в другом: полученные результаты удовлетворительно совпадают с аттестованными характеристиками на начальном этапе (до 150 °С) и в конце (выше 220 °С) перегонки. Варьирование условий перегонки не привело к удовлетворительным результатам ни на ручном, ни на автоматическом аппаратах. Подобная ситуация наблюдалась для нескольких последовательно закупленных партий ГСО. После приобретения очередной партии ГСО фракционного состава нефти того же производителя X были получены вполне удовлетворительные результаты на всей кривой перегонки (табл. 7). При повторных перегонках ГСО предыдущей партии с помощью тех же аппаратов в тех же режимах вновь получены неудовлетворительные результаты, что однозначно ука-

Таблица 7. Результаты перегонки образца ГСО фракционного состава нефти (партия 379) с использованием автоматического аппарата NDI-440 ($n = 2$)

T, °C	Объем отгона, мл, при заданной температуре	
	Аттестованное значение	NDI-440
100	12,0	12,1
120	18,2	18,0
150	27,1	26,6
160	29,9	29,3
180	34,6	33,8
200	38,9	38,1
220	42,7	42,2
240	46,0	46,2
260	51,5	51,3
280	55,9	55,8
300	60,5	60,3

Примечание. Аттестованное значение температуры начала кипения и 10 % отгона — 40,2 и 92,8 °C соответственно; значения, полученные с использованием автоматического аппарата NDI-440, — 41,3 и 92,7 °C соответственно.

зывает на существующие проблемы при аттестации ГСО.

Таким образом, вопреки распространенному мнению, перегонка нефти на автоматических аппаратах может быть успешно осуществлена. Главная проблема заключается не самих аппаратах, а в нечетких формулировках ГОСТ 2177–99. Текст этого стандарта давно пора исправить.

До тех пор, пока действует существующий вариант ГОСТ 2177–99, требуется внимательно подходить к выбору автоматических аппаратов, используемых для определения фракционного состава нефти. Их программное обеспечение должно позволять адаптировать аппарат к требованиям отечественного стандарта. Так, например, ранние версии аппаратов определения фракционного состава NDI-440 (Normalab, Франция) адаптировать к требованиям российского стандарта было не так просто. Заложенный в про-

граммном обеспечении метод Gost В не проводил имитации ртутного термометра. Обвинять в этом производителя не стоит — текстом стандарта внесение поправок не предусмотрено и соответствующее уравнение не прописано! Поэтому приходилось создавать методы перегонки по шаблонам ASTM D-86-11, что нередко вызывало ненужные дискуссии с контролирующими организациями. Последняя версия программного обеспечения этого аппарата (ver. 7.3) была полностью адаптирована (в том числе, и по формальным признакам) к требованиям ГОСТ 2177–99. Получить эту версию программы можно у производителя аппарата и его официальных представителей. Новая версия аппарата NDI-450 имеет возможность произвольного изменения условий перегонки и может быть адаптирована к любому из действующих или вновь создаваемых национальных стандартов. Именно поэтому в качестве иллюстраций мы приводили результаты, полученные на аппаратах NDI-440 и NDI-450.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика. Т. 1. — Л.: Химия, 1966. С. 59.
2. ГОСТ 2177–99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. — М.: Изд-во стандартов, 1999.
3. ГОСТ Р 53707–2009. Нефтепродукты. Метод дистилляции при атмосферном давлении. — М.: Изд-во стандартов, 2009.
4. ASTM D–86-11. An American Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at atmospheric Pressure.

REFERENCES

1. Spravochnik Khimika [Reference Book of Chemist]. Vol. 1. — Leningrad: Khimiya, 1966. P. 59 [in Russian].
2. GOST 2177–99. Nefteprodukty. Metody opredeleniya fraktsionnogo sostava [Petroleum products. Standard test methods for determination of fraction compounds]. — Moscow: Izd.-vo standartov, 1999 [in Russian].
3. GOST R 53707–2009. Nefteprodukty. Metody distillyatsii pri atmosfernom davlenii [Petroleum products. Standard test method for distillation at atmospheric pressure]. — Moscow: Izd.-vo standartov, 2009 [in Russian].
4. ASTM D–86-11. An American Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at atmospheric Pressure.