

**Проблемы определения фракционного состава нефти на автоматических аппаратах (типа Minidist) и способы их преодоления.
Коляда С.А., Кириллова Л.Б., Коляда А.С.**

Реферат

К настоящему времени 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 обсуждаются возможные причины ошибочных результатов и даются 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, сходимость, воспроизводимость, ГОСТ 2177-99, ASTM-D86-11.

By present time steaded opinion that automatic apparatus don't suitable for determination of distillation characteristics of petroleum, but may apply only for analyses of light petroleum products. Reason of this mistake, first of all, is in errors in the text of GOST 2177-99. At the present work discuss possible reasons of erroneous results and offer recommendation to tuning of automatic apparatus at the determinate of distillation characteristics petroleum and petroleum products.

Key words: petroleum, distillation characteristics, automatic apparatuses, manual apparatuses, state standard sample, initial boiling point, end boiling point, emulate the emergent stem error of a mercury-in-glass thermometer, repeatability, reproducibility, GOST 2177-99, ASTM -D86-11.

Для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов всё чаще применяют автоматические аппараты. Автоматические аппараты освобождают лаборантов от рутинной работы, повышают производительность труда, позволяют чётко документировать полученные данные. Тем не менее, многие российские специалисты, занимающиеся перегонкой нефтепродуктов, не вполне доверяют автоматическим аппаратам, а большинство нефтяников уверены, что для перегонки нефти автоматические аппараты не подходят в принципе. Такая ситуация кажется странной: геометрия перегонной колбы, конструкция отделения, в котором расположена перегонная колба и нагревательный элемент, форма и размеры конденсаторной трубки, условия перегонки жестко регламентированы стандартами и идентичны для автоматических и ручных аппаратов. В текстах стандартов содержатся приложения (справочные) в которых сопоставлены данные, полученные на ручных и автоматических аппаратах, причём эти данные свидетельствуют об идентичности показаний автоматических и ручных аппаратов. Почему же тогда на практике на ручных и автоматических аппаратах получают разные результаты? Почему на ручном аппарате можно перегонять нефть и нефтепродукты, а на автоматическом - только нефтепродукты?

Мы убеждены, что нет никаких принципиальных препятствий для использования автоматических аппаратов для перегонки нефти, в том числе и по формальным признакам. Текст ГОСТ 2177-99 (метод Б) допускает использовать «...другие типы аппаратов, обеспечивающие получение результатов в соответствии с точностью метода...».

Мы попытались проанализировать факторы и типичные ошибки, влияющие на результаты определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов, как на ручных, так и на автоматических аппаратах, и дать рекомендации по настройке автоматических аппаратов.

1. Ошибки, связанные с выбором термометра.

При определении фракционного состава светлых нефтепродуктов должны использоваться термометры ASTM 7C (для нефтепродуктов 1, 2 и 3 групп), ASTM 8C (для нефтепродуктов 4 группы) или их российские аналоги. Для определения фракционного состава нефти должен применяться термометр ТН-7. В тексте ГОСТ 2177-99 прописано, что указанные термометры калибруются при полном погружении, но, к сожалению, не указано чётко, что значения температуры при проведении испытаний снимаются как есть, без введения каких-либо поправок.

При проведении испытаний пары перегоняемой жидкости обогревают только нижнюю часть термометра. Верхняя часть термометра находится при температуре, близкой к комнатной. При прямом считывании показаний температуры возникает погрешность, известная как поправка на выступающий столбик. Величина этой поправки Δ может быть вычислена, 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 D86-11. Для термометра ASTM 7C при температурах выше 20°C зависимость показаний термометра T_{elr} от реальной температуры в колбе T_t описывается уравнением:

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

Для термометра ASTM 8C при температурах выше 35°C зависимость показаний термометра T_{elr} от реальной температуры в колбе T_t описывается уравнением:

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

В текстах ASTM D86-11, ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-07 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 формуле (1), приняв коэффициент $\alpha=0,000158$ [1], количество делений термометра под пробкой $n = T_t - 50$, T_{air} – температуре на середине шкалы термометра (от 25°C в начале перегонки до 40°C в конце перегонки при температуре паров порядка 350 °C - определяли экспериментально):

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

Таблица 1. Зависимость показаний термометров ASTM 7C, ASTM 8C и ТН-7 от реально измеряемой температуры в соответствии с расчетом по формулам 2, 3, 4. (* Реальный ртутный термометр ASTM 7C не может измерять температуру выше 300°C, но программа автоматического аппарата выполнит перерасчет показаний термодатчика в соответствии с уравнением 2 при более высокой температуре)

Истинная температура, °C	Показания		Поправка на выступающий столбик		
	ASTM 7C	ASTM 8C	ASTM 7C	ASTM 8C	ТН-7
50	49,9	50,0	0,1	0,0	0,0
100	99,0	99,4	1,0	0,6	0,6
150	147,3	148,3	2,7	1,7	1,9
200	194,8	196,4	5,2	3,6	4,0
250	241,4	243,9	8,6	6,1	6,8
300	287,3	290,8	12,7	9,2	10,5
350	332,4 *	337,0	17,6 *	13,0	14,9
400	376,6 *	382,5	23,4 *	17,5	20,0

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 (табл.1). То, что показания ртутного термометра существенно ниже реальной температуры паров и зависят от конструкции термометра, ГОСТ 2177-99 прямо не говорит. Есть лишь предупреждение, что термометр опасно перегревать (примечание к табл.2), а реальная температура ртутного шарика может быть выше показаний термометра без описания причин и важности этого явления. Российские специалисты, как правило, не знают этого и нередко используют тот термометр, который есть под рукой, а не тот, который прописан в стандарте. Зачастую с термометром ТН-7, предназначенным только для перегонки нефти, перегоняют светлые нефтепродукты, или наоборот, перегоняют нефть с термометром ASTM 7C или ASTM 8C, либо используют любой другой имеющийся в лаборатории термометр.

В нашей практике был случай, когда при перегонке образца ГСО фракционного состава не удавалось получить результаты, близкие к аттестованным значениям, как на ручном, так и на автоматическом аппарате. Образец имел температуру начала кипения 149°C и температуру конца кипения 266°C, поэтому, в соответствии с ГОСТ 2177-99, был отнесен нами к четвёртой группе нефтепродуктов, и для перегонки мы применяли (или

имитировали на автоматическом аппарате) термометр ASTM 8C. После замены этого термометра на термометр ASTM 7 C мы получили результаты очень близкие к паспортным. Вероятно, производитель ГСО решил, что для этого образца можно использовать термометр ASTM 7C (со шкалой до 300°C), поскольку шкалы термометра 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 на ручных и автоматических аппаратах, в показания автоматических необходимо вносить поправки, имитирующих ошибку ртутных термометров (поправка на выступающий столбик в соответствие с приведёнными выше уравнениями). Наличие системы поправок для системы обработки результатов автоматических аппаратов – обязательное требование ASTM D86-11. 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 всём стандарте и мало кто обращает на это внимание. К тому – же нет никаких рекомендаций или уравнений, описывающих процедуру внесения поправок.

Импортные аппараты определения фракционного состава уже имеют в программном обеспечении систему поправок для термометров ASTM 7C или ASTM 8C. Оператор перед началом анализа или должен указать тип имитируемого термометра, или указать 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 знать, 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°C.

С нашей точки зрения именно ошибки, связанные с выбором термометра (или способом имитации показаний ртутного термометра) являются наиболее существенными при определении фракционного состава и являются основной причиной, по которой применение автоматических аппаратов для перегонки нефти не получило должного распространения.

Система, имитирующая поправку на выступающий столбик, хорошо работает для светлых нефтепродуктов (данные приведены в конце статьи), но при перегонке нефти возникает вопрос – как имитировать поправки термометра ТН-7? В стандарте об этом ни слова! Указано лишь, что могут использоваться 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°C шкалы термометров практически совпадают и поправки на выступающий столбик должны быть близкими. То же показывает расчёт (см. таблицу 1). При более низких температурах величина поправки не так высока и сближается у термометров разных моделей (см. таблицу 1) и при температуре отгоняемых паров ниже 300°C разница в показаниях ТН-7 и ASTM 8C, не должна превышать 1 градуса, следовательно, не может быть обнаружена экспериментально. Поэтому замена термометра ТН-7 на термометр ASTM 8C не должна приводить к заметным искажениям результатов анализа. Ниже будет показано, что результаты определения фракционного состава нефти на автоматических аппаратах, имитирующих показания термометра ASTM 8C, практически не отличаются от результатов, полученных ручным методом с термометром ТН-7.

2. 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 обеспечивать возможность вносить поправку в показания датчика температуры Pt-100, имитирующие разную инерционность термометров. Делается это следующим образом: перегоняют нефть или нефтепродукт несколько раз на автоматическом аппарате и определяют среднее значение температуры кипения через каждый миллилитр отгона. Затем производят несколько раз перегонку на ручном аппарате (с ртутным термометром, соответствующим методу). Сравнивают полученные кривые. Если расхождение между автоматическим и ручным аппаратом значимо, то высчитывают поправки к показаниям автоматического аппарата через каждый миллилитр отгона. После проведения этой процедуры и внесения поправок, фактически, учитываются все различия между ручным и автоматическим аппаратом. 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 производят перегонку по той же программе, которая использовалась в автоматическом режиме. Объём при этом регистрируют по показаниям прибора, а показания температуры снимают с ртутного термометра.

Необходимо отметить, что разность в показаниях термометра зависит от скорости нагрева и равномерности проведения перегонки, поэтому для различных проб (бензин, дизельное топливо, нефть) может быть различна.

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

3. Режим нагрева и скорость дистилляции

Во время перегонки на автоматических аппаратах режим нагрева регулируется автоматически. Управление нагревателем осуществляется в зависимости от скорости дистилляции. Если скорость дистилляции ниже заданной, то нагрев увеличивается и наоборот. Строго говоря, управление нагревом подчиняется более сложным алгоритмом ПИД-регулирования, но для оператора, работающего с прибором, важно знать не закон регулирования, а 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 термометру более тяжёлые 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 снижать 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. Абсолютная величина скорости перегонки влияет на результат гораздо меньше, чем её колебания. Так, результаты перегонки нефти со скоростью 4-5 мл/мин мало отличаются от результатов, полученных на скорости 2-2,5 мл/мин (см таблицу 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 её 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 перегонки, и удержать их одинаковыми даже при перегонки одной и той же пробы достаточно проблематично. Именно поэтому нормативы повторяемости и воспроизводимости результатов по температурам начала и конца кипения, приведённые 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 ещё до начала перегонки. Обычно, программа предусматривает двух- или трёхступенчатую программу нагрева. На первой стадии проба разогревается практически до кипения, на второй (или третьей) стадии выставляется режим нагрева, обеспечивающий стабилизацию скорости кипения уже на первых 4-5 мл отгона. Далее автоматический аппарат, определив скорость перегонки, плавно поддерживает заданную скорость. Режим первоначального нагрева подбирают для каждого вида проб (бензин, дизельное топливо, разные сорта нефти) 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 группе ASTM D86-11 точка начала кипения должна наблюдаться в интервале 5-10 минут от начала перегонки, а время от падения первой капли до 5% отгона должно укладываться в интервал 60-100 секунд. При перегонке нефти по ГОСТ 2177-99 точка начала кипения должна наблюдаться в интервале 5-10 минут от начала перегонки.
5. Температура конца кипения зависит от режима нагрева ещё 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 счёт передачи лучистой энергии и конвекции. При слишком слабом нагреве пары конденсируются ниже термометра, и он быстро остывает, показывая нереально низкую температуру конца кипения. Регулировка мощности нагревателя в конце перегонки у автоматических аппаратов сводится к заданию объёма отгона, при котором прекращается регулирование нагрева колбы. Например, при перегонке проб дизельного топлива, обычно, перегоняется максимум 98% пробы. Тогда, в соответствии с текстом ASTM D86-11 скорость перегонки поддерживается 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 86-11: скорость перегонки светлых нефтепродуктов в средней части процесса перегонки 4-5 мл/минуту.

Текст метода Б регламентирует скорость перегонки нефти достаточно невнятно: «При перегонке нефти скорость отгона вначале должна быть 2—5 см³ в минуту, а затем 2—2,5 см³...». Когда наступает это «затем», не указано. Нечёткость формулировки, формально, позволяет перегонять нефть на автоматических аппаратах программам, соответствующим ASTM D 86-11 (такие программы есть в любом импортном приборе). Вначале скорость перегонки 4-5 мл/мин, а когда лёгкие фракции выкипают, скорость кипения самопроизвольно падает – наступает то самое «затем». Полученные результаты и формально, и фактически (см. таблицу 2) следует признать достоверными, но следует оговориться, что это справедливо только для сравнительно лёгкой нефти. При перегонке нефти с малым содержанием лёгких фракций обеспечить скорость перегонки 4-5 мл/мин на начальной стадии зачастую просто невозможно, а «затем», вследствие перегрева, происходит разложение и бурное вскипание, нередко сопровождающееся выбросом. То же самое относится к пробам нефти, склонным к разложению или вспениванию. В таких случаях не следует поднимать скорость перегонки выше 2,5 мл/мин на протяжении всего процесса перегонки. К сожалению, далеко не все автоматические аппараты позволяют задать в программе скорость перегонки 2-2,5 мл/мин.

Таблица 2. Средние (из четырёх параллельных определений) объёмы отгона одной пробы нефти, полученные на одном аппарате и одинаковых параметрах работы за исключением скорости перегонки. V1 – объём отгона при скорости перегонки 2-2,5мл/мин. V2 – объём отгона при скорости перегонки 4-5 мл/мин.

T, °C	50	100	120	150	160	180	200	220	240	260	280	300	320
V1, 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
V2, 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
V1-V2	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

3. 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.

Величина динамической задержки может быть существенной при перегонке нефти при температурах паров выше 200°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°C при температуре отгоняемых паров 250°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°C, как предписано ГОСТ 2177-99, а раньше, чтобы реальное изменение температуры холодильника произошло в соответствие 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°C, а у аппарата с большой инерционностью - при температуре паров 220°C. Критериями правильности запрограммированного переключения являются: наблюдаемая температура холодильника, отсутствие резких изменений скорости перегонки в момент смены температуры и соответствие данных, полученных на автоматическом и ручном аппарате.

В качестве иллюстрации этого явления можно привести данные из таблицы 2. Расхождения в результатах, полученном на одном аппарате при разных скоростях перегонки максимально в диапазоне температур 200-250 °С (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.

4. Температура приемного цилиндра

При проведении перегонки нефти на ручных аппаратах, нередко, приёмный цилиндр не термостатируют, поэтому температура приемника меняется в процессе перегонки и зависит от температуры жидкости, стекающей из холодильника, и температуры окружающего воздуха, что увеличивает неопределённость результатов анализа. Более низкая температура приемного цилиндра приводит к заниженным результатам объемам отгона. Повышение температуры повышает наблюдаемый объём конденсата. Погружение приемного цилиндра в охлаждающую баню (что предписано ГОСТ 2177-99) несколько улучшает ситуацию. Значительно надёжнее использование охлаждающей рубашки, температура в которой поддерживается термостатом.

В автоматических аппаратах температура приемного отделения задается в программе и поддерживается 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 1-3 группы температура приемного отделения 13-18°C, что соответствует требованиям ГОСТ 2177-99 и ASTM D86-11. Для нефтепродуктов 4 группы температура

приемного отделения задается либо в диапазоне $\pm 3^{\circ}\text{C}$ от температуры загружаемой пробы по ASTM D86-11 и ГОСТ2177-99 метод А.

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

Температуры пробы парафинистой нефти перед анализом должна быть $30\pm 3^{\circ}\text{C}$. Если температура начала кипения парафинистой нефти составляет $35-40^{\circ}\text{C}$, 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°C к группе 2 или 3 (в соответствии с методом А) и установит температуру приемного цилиндра $13-18^{\circ}\text{C}$, то разность температур исходной пробы ($30\pm 3^{\circ}\text{C}$) и температуры приёмного цилиндра ($13-18^{\circ}\text{C}$) составит около 15°C , что достаточно сильно уменьшит объём 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 при значительно более низкой температуре, то было бы разумным загрузить в перегонную колбу известную массу пробы (соответствующую массе 100мл пробы при температуре приёмного цилиндра). В этом случае ошибка, связанная с разной плотностью пробы при разных температурах была бы исключена. Заодно исключаются потери пробы на стенках цилиндра, которым отмерялась нефть перед загрузкой пробы в перегонную колбу. Но этот вариант так же не соответствует тексту стандарта.

5. Поправка на барометрическое давление

Температура кипения зависит от атмосферного давления, поэтому результаты испытания должны быть пересчитаны на нормальное атмосферное давление 760мм.рт.ст. (101,3 кПа). Формула пересчёта в тексте ГОСТ 2177-99 заимствована из ASTM D86-11, 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 D86-11. Следует отметить, что в тексте приложения А ГОСТ 2177-99 формула поправки на барометрическое давление приведена ещё раз и соответствует ASTM D86-11.

При перегонке нефти и нефтепродуктов на ручных аппаратах 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.

6. Как следует определять объём отгона при 300°C ?

Перегонку нефти завершают при температуре паров 300°C . Во многих лабораториях после достижения этой температуры отключают нагрев, дожидаясь, пока

конденсат из холодильника сольётся в приёмный цилиндр, и только после стабилизации объёма 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 максимально наблюдаемая 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 ещё 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, ещё сравнительно недавно при приемо-сдаточных операциях определяли объём отгона при трёх температурах: 200, 300 и 350°С. Следовательно, объём отгона при 300°С определяли так же, как отгон при любой другой температуре и температура 300°С не была какой-то особенной точкой на кривой перегонки.

Мы считаем, что правильное определение объёма отгона при 300°С заключается в простом фиксировании объёма, находящегося в приёмнике к тому моменту, как температура паров достигнет 300°С. После этого нагрев следует отключить и не принимать в расчёт увеличившееся количество конденсата в приёмнике.

7. Колба для перегонки.

При перегонке нефти тёмных нефтепродуктов (метод Б) ГОСТ 2177-99 предусматривает перегонную колбу типа КРН объёмом 100мл. Те немногочисленные лаборатории, которые следуют этим требованиям, неизбежно получают выбросы, особенно вначале перегонки (неудивительно для попытки довести до кипения 100мл жидкости в колбе объёмом 100мл). Выброс нефти в приёмный цилиндр приводит к недостоверным результатам. Велика вероятность того, что выброс приведёт к возгоранию аппарата. Здесь ГОСТ 2177-99 требуется изменить, тем более, что ГОСТ 25336-82, на который ссылается этот стандарт не предусматривает колбы объёмом 100мл. В нём описаны колбы типа КРН объёмом 125 и 250мл. Применение стандартных колб объёмом 125 мл решает проблему выбросов.

8. Сравнение результатов, полученных на автоматических и ручных аппаратах.

При перегонке светлых нефтепродуктов не существует каких-либо существенных расхождений в требованиях ГОСТ 2177-99 и ASTM D86-11, 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 D86-11, поэтому не возникает проблем при проведении испытаний нефтепродуктов в соответствие с

отечественными стандартами. В качестве иллюстрации можно привести данные о результатах перегонки ГСО. Результаты, полученные на автоматическом аппарате при перегонке ГСО газаolina (Франция), как правило, практически совпадают аттестованным характеристикам ГСО и не выходят за границы допустимых отклонений единичного результата (таблица 3). В таблице 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 автоматического и ручного аппарата при соблюдении нескольких условий:

1. Прежде всего, необходимо запрограммировать автоматический аппарат так, чтобы его система измерения температуры паров имитировала показания термометра ASTM 8С.
2. Необходимо подобрать положение термометра сопротивления в колбе, при котором показания ртутного термометра и термометра сопротивления наиболее близки. Обычно, это положение совпадает с рекомендациями производителя.
3. Убедиться, что включена функция внесения поправки на барометрическое давление.
4. Проводить перегонку на ручном и автоматических аппаратах в сходных условиях (температура нефти перед испытанием, температура приёмного цилиндра, температура холодильника).

Если оговоренные условия соблюдены, результаты, полученные на автоматических и ручных аппаратах, значимо не отличаются (таблица 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 значения 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 будет связана не с правильностью проведения анализа в этой лаборатории, а с тем, совпадают ли методы её работы с большинством 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 приведём 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 (таблица 6). Требование ГОСТ 2177-99 необходимости имитировать показания ручного аппарата выполнено. Проблема в другом – полученные результаты удовлетворительно совпадают с аттестованными характеристиками на начальном этапе (до 15°C) и в конце (выше 220°C) перегонки. Варьирование условий перегонки не привело к удовлетворительным результатам ни на ручном, ни на автоматическом аппаратах. Подобная ситуация наблюдалась в нескольких последовательно закупленных партиях ГСО. После приобретения очередной партии ГСО фракционного состава нефти то же производителя X были получены вполне удовлетворительные результаты на всей кривой перегонки (таблица 7).

Таким образом, вопреки распространённому мнению, перегонка нефти на автоматических аппаратах может быть успешно осуществлена. Главная проблема заключается не самих аппаратах, а в нечётких 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, если они будут использованы для определения фракционного состава нефти. Программное обеспечение этих аппаратов 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 программном обеспечении метод Gost B не производил 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 D86-11, 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.

Таблица 3. Результаты определения температур выпаривания стандартного образца gasoline (Франция) на двух автоматических аппаратах определения фракционного состава NDI-450 Normalab.

Объёмы выпаривания мл	Температура, °C					
	Аттестов.	Допуст. откл. ед рез.	Аппарат №1		Аппарат №2	
			Определ.	Откл.	Определ.	Откл.
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. Результат определения фракционного состава ГСО ФС-1 на автоматическом аппарате NDI-450.

	Температура, °C							
	Аттест.	X1	X2	повтор	норма повт	среднее	точность	норма точности
Начало кипения	34,0	33,4	31,7	1,7	3,0	32,6	- 1,4	5,1
5% отгон	44,5	45,8	44,5	1,3	1,5	45,2	0,7	2,0
10% отгон	49,8	51,1	49,7	1,4	1,5	50,4	0,6	2,0
20% отгон	59,2	60,5	59,1	1,4	1,5	59,8	0,6	2,0
30% отгон	70,3	71,4	70,1	1,3	1,5	70,8	0,5	2,4
40% отгон	85,6	87,7	86,7	1,0	2,0	87,2	1,6	3,0
50% отгон	108,2	108,1	107,6	0,5	2,0	107,8	- 0,4	3,0
60% отгон	123,9	125,9	125,3	0,5	1,5	125,6	1,7	2,7
70% отгон	137,4	139,1	138,4	0,7	1,5	138,8	1,4	2,7
80% отгон	151,3	153,1	152,5	0,6	2,0	152,8	1,5	3,8
90% отгон	169,9	170,8	171,2	0,4	2,5	171,0	1,1	4,1
95% отгон	187,7	187,7	189,8	2,1	3,0	188,7	1,0	5,5
Конец кипения	205,1	208,1	206,6	1,5	2,5	207,4	2,3	3,7

Таблица 5. Результаты перегонки пробы нефти на двух разных автоматических аппаратах NDI-440 и ручном аппарате определения фракционного состава. В таблице приведены средние данные из двух параллельных определений на каждом аппарате.

Температура, °С	Объёмы отгона, мл				
	Автомат NDI-440 №1	Автомат NDI-440 №2	Ручной аппарат	Разность показаний автоматов	Разность показаний ручного аппарата и среднего результата автоматов
Н.к.°С	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

Таблица 6. Результаты разгонки образца ГСО фракционного состава нефти (партия 286) на ручном аппарате (среднее из четырёх параллельных определений) и автоматическом аппарате NDI-440 (среднее из восьми параллельных определений).

	Температура, °С		Объём отгона (мл) при заданной температуре										
	Н.к.	10%	100	120	150	160	180	200	220	240	260	280	300
Аттестов	41,7	82,8	16,6	23,5	32,5	35,0	39,6	43,6	47,4	51,0	55,0	59,1	63,2
Ручной	44,0	82,6	16,0	22,5	30,5	33,0	37,0	41,5	45,5	49,5	54,0	58,5	62,5
NDI-440	43,0	81,9	16,3	22,7	30,7	32,9	37,3	41,6	45,7	49,7	53,8	58,6	62,6

Таблица 7. Результаты разгонки образца ГСО фракционного состава нефти (партия 379) на автоматическом аппарате NDI-440 (среднее из двух параллельных определений).

	Температура, °С		Объём отгона (мл) при заданной температуре										
	Н.к.	10%	100	120	150	160	180	200	220	240	260	280	300
Аттестов	40,2	92,8	12,0	18,2	27,1	29,9	34,6	38,9	42,7	46,0	51,5	55,9	60,5
NDI-440	41,3	92,7	12,1	18,0	26,6	29,3	33,8	38,1	42,2	46,2	51,3	55,8	60,3

Список литературы

1. Справочник химика, т.1, из-во «Химия», Ленингр. отд., 1966, стр. 59.
2. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. Издательство стандартов, 1999.
3. ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-2007 Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении.
4. ASTM D-86-11. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at atmospheric Pressure.
5. ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

Информация об авторах:

1. Коляда Сергей Анатольевич.

Адрес: г. Астрахань, ул. Татищева, д.16 «З», кв. 118, контактный телефон: 89171874369. e-mail:kolyada@avrora-lab.com.

2. Кириллова Лариса Борисовна.

Адрес: г. Астрахань, ул. Анри Барбюса, д. 30, кв. 13, контактный телефон: 89171900215. e-mail:larisa_kirillova@lenta.ru.

3. Коляда Анна Сергеевна.

Адрес: г. Астрахань, ул. Татищева 16, кор. «з», кв. 118, контактный телефон: 89608650423. e-mail: hisper7@rambler.ru.