

УДК 546.22.002.61:665.6

## РАСЧЕТНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В СЫРЬЕ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ<sup>1</sup>

© 2010 И.И. Занозина, А.В. Костиков, Л.А. Онучак,<sup>2</sup> М.В. Бабинцева, И.Ю. Занозин<sup>3</sup>

Изучена зависимость между значениями содержания серы в исходной нефтесмеси (сырье АВТ) и, соответственно, в сырьевой фракции гидроочистки (Л24/6-2). Установлено наличие корреляционной зависимости, и выведено уравнение для расчета содержания серы в прямогонной дизельной фракции. Показано, что в первом приближении предлагаемое уравнение может быть использовано для расчетного прогнозирования содержания серы в сырье процесса гидроочистки дизельной фракции сразу же после экспериментального определения содержания серы в сырьевой нефтесмеси НПЗ, поступающей на первичную переработку.

**Ключевые слова:** рентгено-флуоресцентная спектроскопия, дизельная фракция, хемометрические методы.

Производство экологически чистых, конкурентоспособных моторных топлив (Технический регламент от 27.02.08 г., Постановление Правительства РФ № 118) — глобальная проблема отечественной нефтепереработки, в первую очередь, это касается дизельного топлива. Основным требованием к качеству автомобильных дизельных топлив является содержание серы, которое в соответствии с нормами ЕВРО-4 и ЕВРО-5 составляет 0,0050 и 0,0010 % соответственно.

В условиях переработки сернистых нефтей, что характерно для НПЗ Самарского региона, особое значение приобретает экспрессный мониторинг содержания серы в прямогонной дизельной фракции — сырье установки гидроочистки.

Несмотря на то что метод рентгено-флуоресцентной спектроскопии позволяет получить результат общего содержания серы (ГОСТ 51947) в нефти менее, чем за час, с учетом времени отбора проб, доставки в лабораторию и выполнения эксперимента для анализа прямогонной дизельной фракции предпочтительнее экспресс-вариант расчетного прогнозирования [1–3]. Разработка последнего относится к области хемометрических методов анализа продуктов нефтепереработки [4].

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

<sup>2</sup>Занозина Ирина Интерновна (zanozinaII@svniinp.ru), Костиков Андрей Владимирович (xushuk.KostikovAV@yandex.ru), Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), кафедра физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

<sup>3</sup>Бабинцева Марина Витальевна (BabintsevaMV@svniinp.yu), Занозин Илья Юрьевич (ZanozinIY@svniinp.ru), ОАО "Средневожский НИИ по нефтепереработки", г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1.

В предыдущих работах показано, что на основе многолетней базы данных создано уравнение расчетного определения содержания серы во фракции 180–360 °С:

$$S_{180-360} = 4,2271 - 5,9566 \cdot \rho_4^{20} + 1,0630 \cdot S_{\text{общ}} + 0,0094 \cdot V_{180-360},$$

где  $\rho_4^{20}$  — плотность нефти при 20 °С, г/см<sup>3</sup>;  $S_{\text{общ}}$  — содержание общей серы в нефти в % масс.;  $V_{180-360}$  — выход фракции 180–360 °С в % масс.

Однако, несмотря на высокую точность получаемых данных, использование указанного уравнения требует дополнительного определения плотности и выхода фракции, что исключает экспрессность, к тому же фракционный состав сырья гидроочистки отличается от интервала 180–360 °С. Поэтому среди хемометрических методов использования много- и одномерных данных предпочтение было отдано последнему варианту.

## Экспериментальная часть

Для проверки наличия корреляционной зависимости между значениями содержания серы в исходной нефтесмеси (сырье АВТ) и, соответственно, в сырьевой фракции гидроочистки (Л24/6-2) образцы нефтесмесей и полученных из них дизельных фракций были изучены по следующим показателям: содержание общей серы, плотность, фракционный состав.

Определение содержания общей серы проводилось на рентгено-флуоресцентном спектрометре "Спектроскан — МАКС — GV" производства НПО "Спектрон" (Россия) по ГОСТ 51947. Измерение плотности осуществлялось набором ареометров по ГОСТ 3900. Фракционный состав определялся на приборе АРН-ЛАБ-1 производства ЗАО "Лабораторное оборудование и приборы (Россия) по ГОСТ 2177 (метод А).

## Обсуждение результатов

На основе полученной базы данных (табл. 1) построен график (рис. 1), подтверждающий наличие корреляционной зависимости (прямые линии соответствуют линейному приближению).

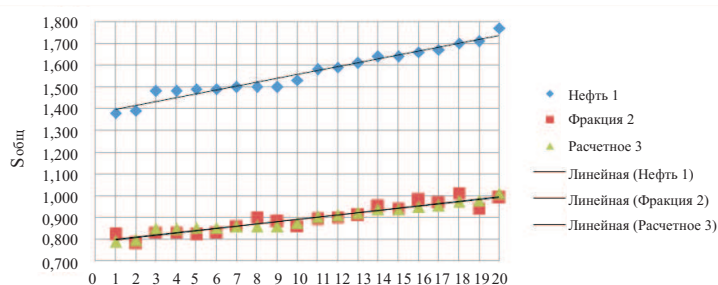


Рис. 1. Корреляционная зависимость между содержанием серы в нефтесмеси и прямогонной дизельной фракции

Статистическая и математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила получить следующее уравнение для расчета  $Y_S$  содержания серы в прямогонной фракции 170–360 °С:

$$Y_S = 0,5703 \cdot S + 0,0017,$$

где  $S$  — содержание общей серы в сырьевой нефтесмеси, % масс.

Таблица 1

**Характеристика изучаемых объектов**

| №<br>п/п | Нефть                    | Прямогонная дизельная фракция |           |                    |      |
|----------|--------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------|------|
|          | Содержание S,<br>% масс. | Содержание S,<br>% масс.      | Плотность | Фракционный состав |      |
|          |                          |                               |           | н.к.               | к.к. |
| 1        | 1,380                    | 0,820                         | 844       | 170                | 360  |
| 2        | 1,390                    | 0,780                         | 844       | 172                | 355  |
| 3        | 1,480                    | 0,830                         | 838       | 172                | 359  |
| 4        | 1,480                    | 0,830                         | 830       | 172                | 360  |
| 5        | 1,490                    | 0,820                         | 841       | 170                | 360  |
| 6        | 1,490                    | 0,830                         | 843       | 172                | 357  |
| 7        | 1,500                    | 0,860                         | 844       | 172                | 356  |
| 8        | 1,500                    | 0,900                         | 840       | 170                | 358  |
| 9        | 1,500                    | 0,880                         | 839       | 170                | 352  |
| 10       | 1,530                    | 0,860                         | 837       | 170                | 359  |
| 11       | 1,580                    | 0,890                         | 838       | 172                | 358  |
| 12       | 1,590                    | 0,900                         | 842       | 170                | 358  |
| 13       | 1,610                    | 0,910                         | 844       | 171                | 359  |
| 14       | 1,640                    | 0,950                         | 844       | 170                | 355  |
| 15       | 1,640                    | 0,940                         | 840       | 172                | 355  |
| 16       | 1,660                    | 0,980                         | 839       | 172                | 360  |
| 17       | 1,670                    | 0,970                         | 842       | 172                | 360  |
| 18       | 1,700                    | 1,010                         | 844       | 172                | 360  |
| 19       | 1,710                    | 0,940                         | 844       | 172                | 358  |
| 20       | 1,770                    | 0,990                         | 840       | 172                | 357  |

В табл. 2 приводятся экспериментальные и расчетные значения содержания серы в дизельной фракции. Значения расхождения (% отн.) не превышают 5,0 % отн., что свидетельствует о достаточной степени точности расчетного определения. Значение коэффициента корреляции 0,932, что ниже желаемого — 0,95, и может быть объяснено неполным совпадением фракционного состава, а, соответственно, и плотности прямогонных дизельных фракций.

Таким образом, в первом приближении предлагаемое уравнение может быть использовано для расчетного прогнозирования содержания серы в сырье процесса гидроочистки дизельной фракции сразу же после экспериментального определения содержания серы в сырьевой нефтесмеси НПЗ, поступающей на первичную переработку.

Таблица 2

## Результат статистической обработки базы данных

| №<br>п/п | Прямогонная дизельная фракция |           |                     |
|----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
|          | Эксперимент                   | Расчетное | Расхождение, % отн. |
| 1        | 0,820                         | 0,789     | 3,82                |
| 2        | 0,780                         | 0,794     | -1,85               |
| 3        | 0,830                         | 0,846     | -1,90               |
| 4        | 0,830                         | 0,846     | -1,90               |
| 5        | 0,820                         | 0,851     | -3,83               |
| 6        | 0,830                         | 0,851     | -2,58               |
| 7        | 0,860                         | 0,857     | 0,33                |
| 8        | 0,900                         | 0,857     | 4,76                |
| 9        | 0,880                         | 0,857     | 2,60                |
| 10       | 0,860                         | 0,874     | -1,66               |
| 11       | 0,890                         | 0,903     | -1,43               |
| 12       | 0,900                         | 0,908     | -0,94               |
| 13       | 0,910                         | 0,920     | -1,09               |
| 14       | 0,950                         | 0,937     | 1,37                |
| 15       | 0,940                         | 0,937     | 0,32                |
| 16       | 0,980                         | 0,948     | 3,23                |
| 17       | 0,970                         | 0,954     | 1,64                |
| 18       | 1,010                         | 0,971     | 3,84                |
| 19       | 0,940                         | 0,977     | -3,93               |
| 20       | 0,990                         | 1,011     | -2,13               |

## Литература

- [1] Прогнозирование содержания серы в нефтяных светлых фракциях / Т.Н. Шабалина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 9. С. 29.
- [2] Занозин И.Ю. Интегрированные информационно-измерительные системы ускоренной оценки качества нефти и нефтепродуктов: дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2004. 165 с.
- [3] Бабинцева М.В. Исследование состава сера-, хлор-, азотсодержащих соединений в нефти и прямогонных нефтяных дистиллятах, перерабатываемых на НПЗ "НК "Роснефть": автореферат дис. ... канд. хим. наук: защищена 24.06.2008. Самара: СамГТУ, 2008. 24 с.
- [4] Филатов В.М., Сафиева Р.З. Хемометрические методы анализа продукции нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 9. С. 33–38.

Поступила в редакцию 22/VIII/2010;  
в окончательном варианте — 22/VIII/2010.

## CALCULATED FORECASTING OF THE MAINTENANCE OF SULFUR IN RAW MATERIALS OF INSTALLATION OF HYDROFINING OF DIESEL FRACTIONS

© 2010 I.I. Zanozina, A.V. Kostikov, L.A. Onuchak,<sup>4</sup> M.V. Babintseva, I.Yu. Zanozin<sup>5</sup>

Dependence between values of the maintenance of sulphur in an initial petromix (raw materials AVT) and, accordingly, in raw fraction of hydrofining (L24/6-2) is studied. Presence of correlation dependence is established, and the equation for calculation of the maintenance of sulfur in diesel fraction is deduced. It is shown that as a first approximation offered equation can be used for calculated forecasting of the maintenance of sulfur in raw materials of process of hydrofining of diesel fraction at once after the experimental definition of the maintenance of sulfur in the raw petromix ORF arriving for primary processing.

**Key words:** X-ray-fluorescent spectroscopy, diesel fraction, chemometrics methods.

Paper received 22/VIII/2010.

Paper accepted 22/VIII/2010.

---

<sup>4</sup>Zanozina Irina Internovna (ZanozinaII@svniinp.ru), Kostikov Andrey Vladimirovich (xumuk.KostikovAV@yandex.ru), Onuchak Lyudmila Artemovna (onuchak@ssu.samara.ru), the Dept. of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

<sup>5</sup>Babintseva Marina Vitalievna (BabintsevaMV@svniinp.yu), Zanozin Ilya Yurievich (ZanozinIY@svniinp.ru), Srednevoljskii NIINP, Novokuibyshevsk, Russian Federation.