



Валиев Хуршедхон Джамолович, Магистрант,
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

Духневич Леонид Николаевич,
Доцент, кандидат технических наук,
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОТЕРЬ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ИСПАРЕНИЯ В РЕЗЕРВУАРАХ

Аннотация: Летучий характер нефти является основной причиной разного рода потерь, возникающих в процессе транспорта, хранения. Постоянное хранение, выброс паров углеводорода происходит в спокойном состоянии из резервуара хранения бензина. Оценка потери дыхания имеет жизненно важное значение, поскольку она происходит бесконечно и, следовательно, влияет на окружающую среду и экономику страны. В работе исследования предлагается проанализировать методы сокращения потерь углеводородов для дальнейшей оценки и рекомендации по уменьшению потерь легкой нефти в резервуарах.

Ключевые слова: потери углеводородов от испарения, константы фазового равновесия, резервуар, нефть, загрязнение воздуха.

В процессе подготовки скважинной продукции с использованием негерметичной системы, нефть подвергается отстаиванию в вертикальных стальных резервуарах (РВС) [1]. В этих резервуарах имеется дыхательный клапан, который открывается при достижении определенного давления, что приводит к улетучиванию части углеводородов, находящихся в газовой фазе. Из-за этого процесса испарения могут возникать значительные потери нефти. Однако до сих пор не существует универсального метода расчета таких потерь.



Применяемые эмпирические и полуэмпирические методики, основанные на изменении углеводородного состава нефти после испарения, не обеспечивают достаточной точности в расчете объема потерь. Проблема заключается в том, что основной исходной информацией для расчета является компонентный состав нефти, определенный с использованием хроматографического метода до и после процесса отстаивания в РВС. Однако применение этого метода приводит к значительным погрешностям при низких концентрациях углеводородов.

Проанализируем пример расчета потерь по предлагаемой методике. Исходными данными для расчета послужил компонентный состав нефти до РВС Холмогорского месторождения ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз

СН₄ – 0,019 %, С₂Н₆ – 0,034 %, С₃Н₈ – 0,369 %, изо-С₄Н₁₀ – 0,318 %, н-С₄Н₁₀ – 1,024 %, изо-С₅Н₁₂ – 0,751 %, цикло-С₅Н₁₂ – 0,183 %, н-С₅Н₁₂ – 1,237 %, изо-С₆Н₁₄ – 0,992 %, цикло-С₆Н₁₄ – 1,155 %, н-С₆Н₁₄ – 1,194 %, изо-С₇Н₁₆ – 1,517 %, цикло-С₇Н₁₆ – 1,149 %, н-С₇Н₁₆ – 1,124 %, С₈Н₁₈ – 3,829 %, остаток – 85,105 %.

Предполагается, что процесс испарения происходит при температуре 20 °С и атмосферном давлении. Константы фазового равновесия были определены с использованием методики из работы [2]. Затем был выполнен расчет процесса испарения, результаты которого представлены в таблице.

Компонент смеси	Мольная доля компонента в нефти до испарения	K_i	Мольная доля компонента в нефти после испарения	Разница в мольных составах жидкостей до и после испарения
СН ₄	0,000779039	232,8	0,000757955	0,0000210833
С ₂ Н ₆	0,000887135	37,21	0,000883297	0,0000038381
С ₃ Н ₈	0,026477063	8,33	0,026453795	0,0000232688
изо-С ₄ Н ₁₀	0,012169404	3,94	0,012165112	0,0000042919
н-С ₄ Н ₁₀	0,026718416	2,79	0,026712678	0,0000057379
изо-С ₅ Н ₁₂	0,014865358	0,756	0,014865793	-0,0000004353
цикло-С ₅ Н ₁₂	0,003622318	0,377	0,003622588	-0,0000002708
н-С ₅ Н ₁₂	0,024485284	0,558	0,024486582	-0,0000012988
изо-С ₆ Н ₁₄	0,013242703	0,226	0,013243934	-0,0000012301
цикло-С ₆ Н ₁₄	0,015418672	0,325	0,015419921	-0,0000012490
н-С ₆ Н ₁₄	0,015939302	0,16	0,015940909	-0,0000016068
изо-С ₇ Н ₁₆	0,017416024	0,068	0,017417972	-0,0000019480
цикло-С ₇ Н ₁₆	0,013191174	0,253	0,013192357	-0,0000011826
н-С ₇ Н ₁₆	0,01290416	0,047	0,012905636	-0,0000014759
С ₈ Н ₁₈	0,038560615	0,014	0,038565178	-0,0000045630
Остаток	0,763323333	0	0,763414943	-0,0000916098



Результаты расчета показывают, что мольная доля отгона e' равна 0,00012, что означает, что при заданных условиях из резервуара может испариться максимум 0,012 % от общего количества углеводородов. Как видно из таблицы, концентрация компонентов пентана и выше увеличивается, что свидетельствует о перераспределении компонентов между паровой и жидкой фазами за счет испарения более легких фракций. Исходя из этого можно сделать вывод, что испарение компонентов C1-C4 происходит более интенсивно, чем у компонентов C5+. Согласно методике [3], фракцию C1-C4 необходимо исключить из расчета потерь нефти от испарения. Однако при расчете общих потерь углеводородов в процессе их хранения фракцию C1-C4 следует учитывать. Таким образом, предложенная методика существенно упрощает расчет потерь углеводородов от испарения в резервуарах, позволяя повысить точность расчетов при проектировании резервуарного парка и упростить процесс сбора исходных данных, поскольку достаточно знать только компонентный состав углеводородов, поступающих на хранение в резервуары.

В другом исследовании была разработана и опубликована обобщенная корреляционная модель для оценки потерь бензина при дыхании в подземном резервуаре для хранения нефти, а также в наземном резервуаре в различных погодных условиях на ежедневной основе[4].

Методика эксперимента по оценке потерь на дыхание образцов бензина различных марок следующая. Первоначально для данного исследования были спроектированы резервуары из нержавеющей стали размерами 28,9x10x10 см вместимостью 2350см³, имитирующие размеры подземного резервуара хранения (ПРХ). В эти резервуары отбираются разные количества проб бензина каждой марки и выдерживаются как на НРХ, так и в ПРХ в различных погодных условиях в течение пятнадцати дней. Максимальная и минимальная температура изо дня в день регистрируются на протяжении всего исследования.

Основные характеристики образцов бензина различных марок показывают, что все они соответствуют требуемым предельным значениям



плотности, характеристикам перегонки и давлению паров по Рейду (RVP) Евро II и Евро III соответственно. Наблюдаемое давление паров по Рейду показало значительную зависимость от углеводородного состава этих бензинов. Выявлено, что разные марки образцов бензина отличаются по своему углеводородному составу. Концентрация углеводородов C4 и C5 различается и составляет порядка 3,33–15,04 мас.%. Низкая температура кипения и высокое давление паров легких углеводородов играют важную роль в потере.

В ходе данного имитационного исследования было замечено, что разница между температурой окружающей среды и температурой поверхности резервуара (ΔT) составляет $\pm 1,5^\circ\text{C}$ для условий ПРХ. Наблюдается, что в холодном климате ΔT составляет $1,5^\circ\text{C}$, тогда как в летнем климате ΔT составляет $1,5^\circ\text{C}$. В условиях НРХ эта разница наблюдается незначительной, поэтому считается равной нулю, поскольку температура поверхности и температура окружающей среды одинаковы для НРХ. Экспериментально установлено, что потери дыхания в условиях НРХ сравнительно выше, чем потери дыхания в ПРХ через 15 дней. Точно так же потери, наблюдаемые летом, выше, чем потери зимой. Другие параметры, такие как RVP (Pr), соотношение между емкостью бака и количеством бензина в этом баке (U_L) и средней температурой за пятнадцать дней (T), имеют прямое влияние на потерю дыхания. Средняя температура (T) рассчитывается путем получения среднего значения максимальной и минимальной температуры каждого дня в течение 15 дней.

Таблица 1

Основные характеристики разных марок бензина (для вывода уравнения)

Образцы	Плотность (кг/м ³)	E-70 (об.%)	E-100 (об.%)	E-180 (об.%)	FVP (C)	RVP (кПа)
MS-1	771.0	25	51	96	185.6	50.4
MS-2	761.4	27	51	96	188.4	58.6
MS-3	761.4	29	58	*	166.2	58.6
MS-4	761.4	23	59.5	*	165.5	58.8
MS-5	771.0	20	45	95.5	202.1	50.4
MS-6	739.1	25	51	96	185.6	57.7
MS-7	738.8	27	51	96	188.4	57.8
MS-8	763.1	30	62	*	173.9	52.4
MS-9	763.1	30	62	*	173.9	52.4
MS-10	760.1	22	60	*	169.9	53.3
MS-11	753.8	29	63	*	171.6	59.3
MS-12	752.1	33	60	*	166.8	59.5
MS-13	743.6	32	54	*	186.5	60.0
MS-14	743.9	32	54	*	185.4	60.6
MS-15	761.4	23	59.5	*	165.5	58.8
Specification	720–775	0–45	40–70	Min 90	215	35–60

FVP достигал до 180 C.

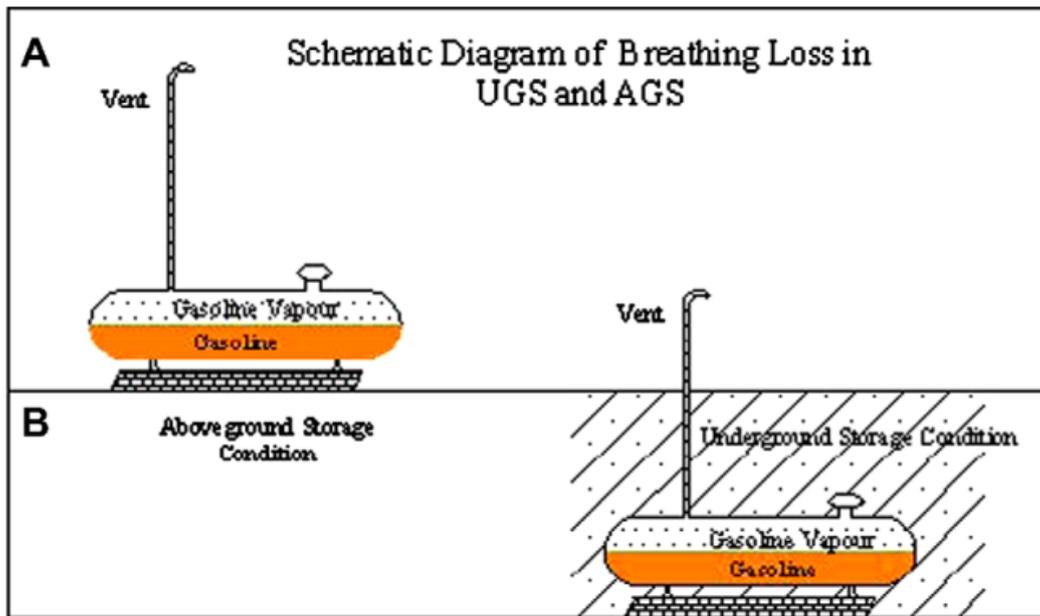


Рис. 1. (А и Б). Надземные и подземные резервуары для хранения[4].

Потери при дыхании – это потери, возникающие в резервуаре-накопителе из-за сжатия и расширения жидкости из-за колебаний дневной и ночной температуры [6]. Резервуар для хранения бензина имеет вентиляционную трубу (рис. 1А), которая выходит в атмосферу. Эти баки частично заполнены летучей жидкостью (бензином). Первоначально жидкость и пары находились бы в равновесии, т. е. парциальное давление паров было бы равно давлению пара насыщения. Теперь из-за изменения климатических условий изменятся и температура, и атмосферное давление. В конечном итоге повлияет парциальное давление паров. Если это парциальное давление выше, чем атмосферное давление, произойдет потеря дыхания. Обычно при повышении температуры атмосферное давление снижается, а парциальное давление увеличивается, что приводит к остановке дыхания. Следовательно, сжатие и расширение паров углеводородов напрямую зависит от изменения температуры, поскольку это влияет на парциальное давление этих паров и, в конечном итоге, вызывает потерю дыхания. RVP рассматривается как еще один ответственный фактор, поскольку он напрямую связан с истинным давлением паров летучей жидкости. Более высокое значение RVP вызовет более высокую потерю дыхания. Разница



между температурой воздуха и температурой поверхности резервуара-накопителя (ΔT) также частично влияет на потерю дыхания, так как это тоже своего рода изменение температуры. Замечено, что потеря дыхания в НРХ является логарифмической линейностью по отношению к количеству дней для всех марок бензина. Тенденции потери дыхания одинаковы для ПРХ и НРХ, потому что три переменные имеют одинаковое влияние на ПРХ, за исключением четвертой, то есть ΔT , которая может влиять на величину, но не на тенденцию. Запись потери дыхания по количеству дней в ПРХ невозможна. Таким образом, для разработки эмпирической корреляционной модели для прогнозирования потерь при дыхании следует понимать, что тенденция потерь при дыхании в ПХГ и НРХ будет оставаться одинаковой для разных сортов бензина в любой среде.

Модель (уравнение) представляет собой комбинацию двух частей. Один линейный, а другой логарифмический. Линейная часть модели получена из экспериментальных данных на основе метода множественной линейной регрессии (MLR) с использованием программного обеспечения SYSTAT. Линейное уравнение имеет коэффициент регрессии $R^2 = 0,93$ и стандартную ошибку оценки $= 0,028$. Из экспериментальных данных видно, что потеря дыхания не является линейной функцией взятых параметров. В течение дня тенденция потери дыхания является логарифмической, а не линейной. Таким образом, логарифмический коэффициент создается на основе экспериментальных данных о дыхании в течение дня для бензина разного качества. Потеря дыхания может быть рассчитана с помощью следующей логарифмически-линейной модели для любого количества дней[4].

$$L_b = [(0.033 \times \Delta T) + (0.00272 \times T) + (0.0154 \times P_r) + (0.056 \times U_L) - 0.866] \times [0.85 \times \text{Log}(N + 1)]$$

где L_b — потери при дыхании, ΔT — разница между атмосферной температурой и температурой поверхности резервуара, а T — средняя температура за пятнадцать дней.



$$T = \frac{1}{15} [(T_{L1} + T_{X1})/2 + (T_{L2} + T_{X2})/2 + \dots + (T_{L15} + T_{X15})/2]$$

где T_{L1} и T_{X1} — максимальная и минимальная температура соответствующие дни.

P_r — давление паров по Рейду, U_L — отношение вместимости бака к объему жидкости, находящейся в баке, $U_L = T_V/V_V$, где T_V — общая вместимость бака, а V_V — объем жидкости, находящейся в этом баке. N - количество дней.

Стандартная ошибка оценки для предложенной логарифмически-линейной модели составляет 0,024 мас.%. для всех 15 марок бензинов, использованных при выводе уравнения (табл. 3). Стандартная ошибка оценки говорит нам, насколько разбросаны оценки по отношению к их прогнозируемым значениям. Чтобы понять тенденцию потери дыхания, экспериментальные результаты первой серии экспериментов были нанесены на график (рис. 2) в сравнении со значениями, полученными из предложенного логарифмически-линейного уравнения на основе дней. На этом графике нанесены средние значения потерь на дыхание всех марок бензина как для экспериментальных, так и для прогнозируемых. Первоначально потеря дыхания следует линейной тенденции, позже, по прошествии дней, величина потери дыхания уменьшается и, наконец, приближается к логарифмическому наклону. Это можно объяснить тем, что низкокипящие компоненты, которые являются мерой потери при дыхании, быстро испаряются из-за колебаний температуры, и, следовательно, потери при дыхании преобладают из-за RVP. Как только эта переменная становится менее значимой, другие переменные, такие как U_L и T , становятся более важными и, следовательно, смещают тенденцию к логарифмической. Эта эмпирическая модель является лучшим подходом, чем более ранние исследователи [5], поскольку все параметры, взятые здесь, легко доступны для компаний, занимающихся сбытом нефти, и для конечных пользователей.

Применимость этого уравнения была дополнительно проверена экспериментально измеренной потерей дыхания, выполненной в другой серии



экспериментов с использованием различных марок бензина (MS 16 и MS 17) и подтверждены данные за семь дней в AGS. Рис. 3А и 3Б показывают очень близкое соответствие с расчетными и экспериментально полученными результатами. Стандартные ошибки оценок составляют 0,028 и 0,030 мас.% соответственно.

Таблица 2

Переменные для оценки потери дыхания

Sample no.	L_b (wt%)	ΔT (°C)	T (°C)	RVP (P_r) (kPa)	(U_L)
MS-1	0.08	0.0	13.37	50.4	2.66
MS-2	0.22	0.0	15.12	58.6	2.25
MS-3	0.15	-1.5	17.75	58.6	2.50
MS-4	0.17	-1.5	17.75	58.8	2.48
MS-5	0.07	-1.5	17.75	50.4	2.52
MS-6	0.17	-1.5	13.62	57.7	2.53
MS-7	0.17	-1.5	16.62	57.8	2.66
MS-8	0.17	1.5	25.50	52.4	1.77
MS-9	0.19	1.5	27.12	52.4	2.00
MS-10	0.14	1.5	25.50	53.3	1.57
MS-11	0.26	0.0	25.87	59.3	3.04
MS-12	0.31	0.0	25.87	59.5	3.99
MS-13	0.38	0.0	25.87	60.0	3.54
MS-14	0.34	0.0	25.87	60.6	3.33
MS-15	0.22	0.0	15.62	58.8	2.44

Эти данные за пятнадцать дней.

Таблица 3

Экспериментальные данные с ключевыми характеристиками образцов бензина (для применимости уравнения)

Characteristics	MS-16	MS-17
L_b (wt%)	0.49	0.53
ΔT (°C)	0.0	0.0
T (°C)	20.63	20.63
RVP(P_r) (kPa)	63.9	52.6
U_L	4.10	6.30
Density (kg/m ³)	734.3	751.2
E-70 (vol%)	35	18
E-100 (vol%)	58	40
E-180 (vol%)	96	96
FBP (°C)	190.0	199.0
RVP (kPa)	63.9	52.6
n-Butane	1.69	0.99
t-Butane	0.00	0.00
Butane	0.98	0.40
Pentane	9.20	12.26
Total (C ₄ + C ₅)	13.65	11.87

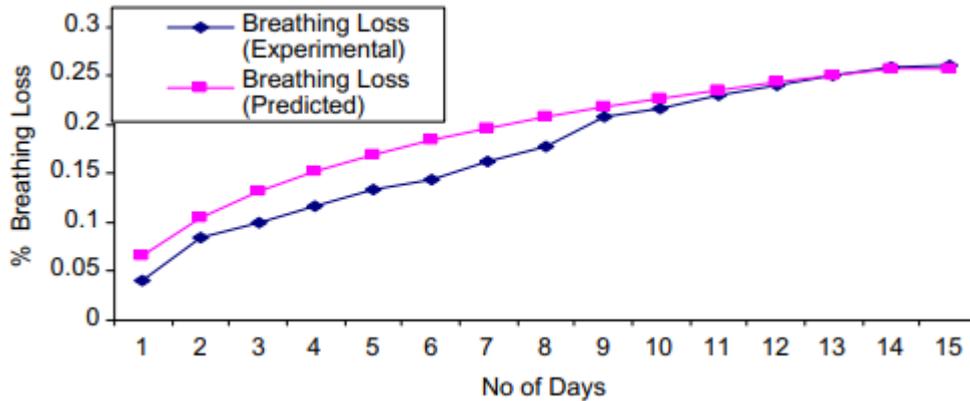


Рис. 2. Тренд средней потери дыхания за 15 дней для МС 1 до МС 15 (состояние НРХ)

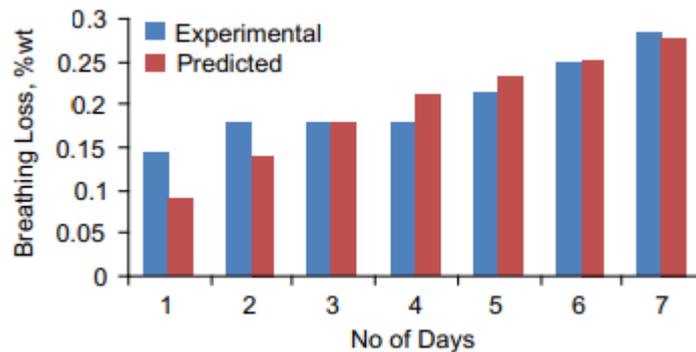


Рис. 3А. Потеря дыхания MS-17 по сравнению с днями

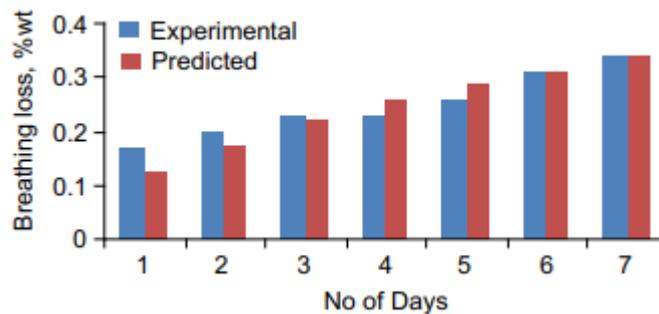


Рис. 3Б. Потеря дыхания MS-16 по сравнению с днями

Вывод

Предложенная логарифмически-линейная модель обеспечивает удобный для пользователя подход, помогающий компаниям, занимающимся сбытом нефти, и розничным торговым точкам оценивать потери на ежедневной основе.



Параметрами, необходимыми для оценки потери дыхания, являются температура поверхности резервуара, давление паров по Рейду и количество дней, минимальные и максимальные колебания температуры и незаполненный объем резервуаров, которые легко доступны для пользователей. Применимость заявленной модели проверена на двух независимых бензинах. Стандартные ошибки оценок составляют 0,028 и 0,030 мас.% соответственно. Данные по углеводородному составу показывают, что чем выше концентрация н-бутана и изопентана, тем выше потери при дыхании. Это исследование также будет полезным для агентств по контролю за загрязнением окружающей среды.

Список литературы:

1. О.В. Фоминых, С.А. Леонтьев, Л.Н. Духневич. Методика расчета потерь углеводородов от испарения в резервуарах//Нефтяное хозяйство.-2010,- № 3. – С. 109
2. Леонтьев С.А., Фоминых О.В. Определение констант фазового равновесия по данным разгазирования глубинных проб нефти//Известия вузов. Нефть и газ. – 2009. – № 4. – С. 84-87
3. РД 153-39-019-97. Методические указания по определению технологических потерь нефти на предприятиях нефтяных компаний Российской Федерации
4. Sharma Y.K. et al. Stock loss studies on breathing loss of gasoline // Fuel. 2010. Vol. 89, № 7. P. 1695–1699. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.006>
5. Draft summary of the analysis of tife emission report in 1999 NEI for stage I and stage II operations at gasoline service stations (draft v2.0), Prepared for the U.S. Environmental Service, Inc, RTP. N.C, September 2002