

**POTŘEBUJEME PSEUDOSLOŽKY?****EGON ECKERT**

Ústav chemického inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: eckert@vscht.cz

Došlo dne 7.IX.2000

---

 Klíčová slova: ropa, ropné frakce, charakterizace
 

---

**Úvod**

Ropa a ropné frakce jsou velmi složité směsi mnoha různých uhlovodíků a dalších organických i anorganických látek. Počet uhlíkových atomů ve složce se může pohybovat od jednoho až po více než padesát, takže složky mohou vykazovat normální bod varu v rozsahu od  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ , přičemž počet různých složek, které vykazují velmi malé rozdíly v bodech varu, se velmi zvyšuje s rostoucím bodem varu. Např. 16 z 18 oktanových izomerů vře v rozmezí pouze  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Destilační chování těchto směsí se nejčastěji charakterizuje laboratorními destilačními testy: ASTM D 86 (obdoba diferenciální destilace za atmosférického tlaku), ASTM D 1160 (vakuová obdoba diferenciální destilace), TBP (True Boiling Point – vakuová nebo atmosférická vsádková rektifikace s velkou hodnotou refluxního poměru v mnohapatrové koloně), EFV (Equilibrium Flash Vapour – rovnovážná jednostupňová destilace za různých tlaků). Vesměs se jedná o závislost teploty měřené v některém místě experimentálního zařízení na objemovém oddestilovaném podílu.

**Teoretická část**

Test ASTM D 86 je jako jediný standardizován a vzhledem k jednoduchosti svého provedení a reprodukovatelnosti je často používán, ačkoliv jím získaná data mají malý teoretický význam<sup>1</sup>. Tento názor by mohl ovšem doznat změny, pokud se ukáže, že matematický model tohoto komplexního procesu navržený Greenfieldem a spol.<sup>2</sup> je dostatečně věrohodný.

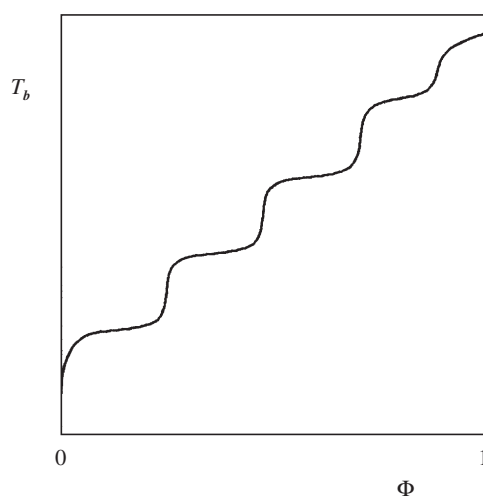
Data získaná pomocí TBP testu vytvářejí již daleko lepší teoretický základ k charakterizaci složité směsi. Skládá-li se směs ze složek s výraznými rozdíly v bodech varu, má TBP křivka „schodovitý“ tvar (obr. 1). Jestliže jsou ve směsi přítomny složky s blízkým bodem varu (např. izomery), „schodovitost“ se ovšem vytrácí (obr. 2). Tento tvar je typický právě pro ropné frakce.

Nejobtížněji proveditelný, a proto také nejméně používaný, je třetí základní charakterizační test EFV. K získání kompletní křivky je třeba provést celou sérii pokusů, protože jeden pokus poskytne pouze jeden bod.

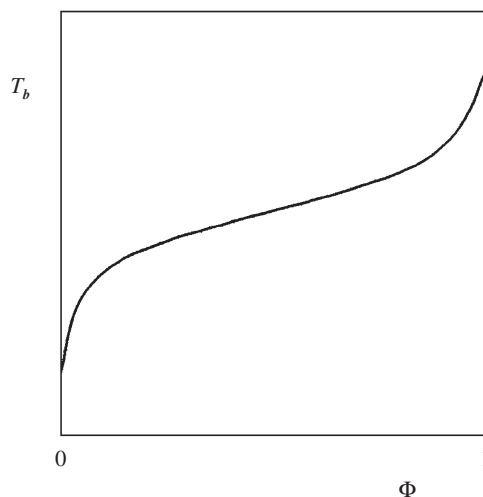
Protože jsou všechny charakterizační testy více či méně náročné, provádí se zpravidla pouze jeden z nich a zbývající se dopočítávají pomocí empirických regresních vztahů, kterých je v literatuře uvedena celá řada. Že je třeba přistupovat k takto získaným charakterizačním testům velmi obezřetně, je vzhle-

dem k pravděpodobným chybám používaných přepočtových vztahů zřejmé.

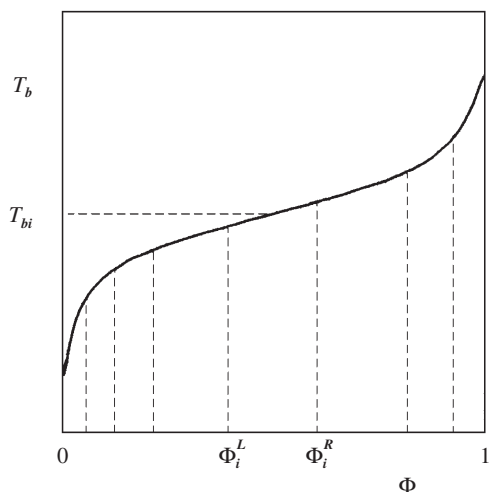
Pro návrhy destilačních kolon zpracovávajících ropu a ropné frakce byla v minulosti vyvinuta celá řada empirických metod, z nichž mnohé vyžadují velkou praktickou zkušenost. V poslední době se pro tento účel používá výhradně standardních simulačních programů (ASPEN PLUS, HYSYS, PRO II atd.), které při kvantitativním popisu destilačního chování ropné směsi na tzv. „lehkém konci“ vycházejí z aktuálních reálných složek (obvykle do  $\text{C}_5$ ) a pro výše vroucí podíly používají představu pseudosložek. Tato náhradní směs se obvykle skládá z několika reálných složek a maximálně čtyřiceti pseudosložek. Při zavedení pseudosložek se vychází z TBP křivky (naměřené nebo získané přepočtením z jiné charakterizační křivky), která se „rozřeže“ (obvykle ekvidistantně nebo ekvidistantně po částech, s krokem asi  $25\text{ K}$ ) ve směru teploty na požadovaný počet dílů – pseudosložek (obr. 3). Každý rozdíl  $\Phi_i^R - \Phi_i^L$  pak představuje objemový zlomek příslušné pseudosložky ve směsi. Pro příslušnou pseu-



Obr. 1. Křivka TBP pro směs složek s výrazně odlišným bodem varu



Obr. 2. Křivka TBP pro mnohosložkovou směs (např. ropnou frakci) obsahující složky s blízkým bodem varu



Obr. 3. K definici pseudosložek

dosložku se pak stanoví střední normální bod varu buď jako aritmetický střed mezi krajními hodnotami „řezu“ nebo správněji podle věty o integrální střední hodnotě

$$T_{bi} = \frac{1}{\Phi_i^R - \Phi_i^L} \int_{\Phi_i^L}^{\Phi_i^R} T_b(\Phi) d\Phi \quad i = 1, \dots, I \quad (1)$$

Na základě středního normálního bodu varu  $T_{bi}$  a specifické hustoty  $S_i$ , což je hustota příslušné pseudosložky při 288,8 K dělená hustotou vody při téže teplotě

$$S_i = \rho_i / 999,024 \quad (2)$$

Ize pak podle různých empirických vztahů odhadnout molární hmotnost pseudosložky a veličiny potřebné k odhadu jejího rovnovážného chování jako jsou kritická teplota a tlak a acentrický faktor. Nejčastěji se používají vztahy navržené Keslerem a Leem

$$M = -12272,6 + 9486,4S + (4,6523 - 3,3287S)T_b^R + \\ + (1 - 0,77084S - 0,02058S^2)(1,3437 - 720,79 / \\ T_b^R)10^7 / T_b^R + (1 - 0,80882S + 0,02226S^2) \\ (1,8828 - 181,98 / T_b^R)(10^4 / T_b^R)^3 \quad (3)$$

$$T_c = (341,7 + 811S + (0,4244 + 0,1174S)T_b^R + \\ + (0,4669 - 3,2623S)10^5 / T_b^R) / 1,8 \quad (4)$$

$$P_c = (\exp(8,3634 - 0,0566 / S - (0,24244 + \\ + 2,2898 / S + 0,11857 / S^2)10^{-3} T_b^R + \\ + (1,4685 + 3,648 / S + 0,47227 / S^2)10^{-7} (T_b^R)^2 - \\ - (0,42019 + 1,6977 / S^2)10^{-10} T_b^R^3)).6894,8 \quad (5)$$

$$\omega = (-\ln(P_c / 101325) - 5,92714 + 6,09648 / T_{b,r} + \\ + 1,28862 \ln(T_{b,r}) - 0,169347 T_{b,r}^6) / (15,2518 - \\ - 15,6875 / T_{b,r} - 13,4721 \ln(T_{b,r}) + 0,43577 T_{b,r}^6) \\ T_{b,r} \leq 0,8 \quad (6)$$

nebo

$$\omega = -7,904 + (0,1352 - 0,007465 K_w) K_w + \\ + 8,359 T_{b,r} + (1,408 - 0,01063 K_w) / T_{b,r} \\ T_{b,r} > 0,8 \quad (7)$$

kde

$$T_{b,r} = T_b / T_c \quad (8)$$

$$K_w = 1,21644 (T_b)^{1/3} / S \quad (9)$$

Alternativou ke vztahům (6) a (7) je vztah navržený Edmisterem<sup>4</sup>

$$\omega = 3/7 \log(P_c / 101325) / (1/T_{b,r} - 1) - 1 \quad (10)$$

Další vztahy navrhl Riazi a Daubert<sup>5</sup>

$$M = 4,5673 \cdot 10^{-5} (T_b^R)^{2,1962} S^{-1,0164} \quad (11)$$

$$T_c = 24,2787 (T_b^R)^{0,58848} S^{0,3596} / 1,8 \quad (12)$$

$$P_c = 3,12281 \cdot 10^9 (T_b^R)^{-2,3125} S^{2,3201} \cdot 6894,8 \quad (13)$$

Oblíbeným je i Winnův nomogram, který do rovnicové podoby převedli Sim a Daubert<sup>6</sup>

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} (T_b)^{2,3776} S^{-0,9371} \quad (14)$$

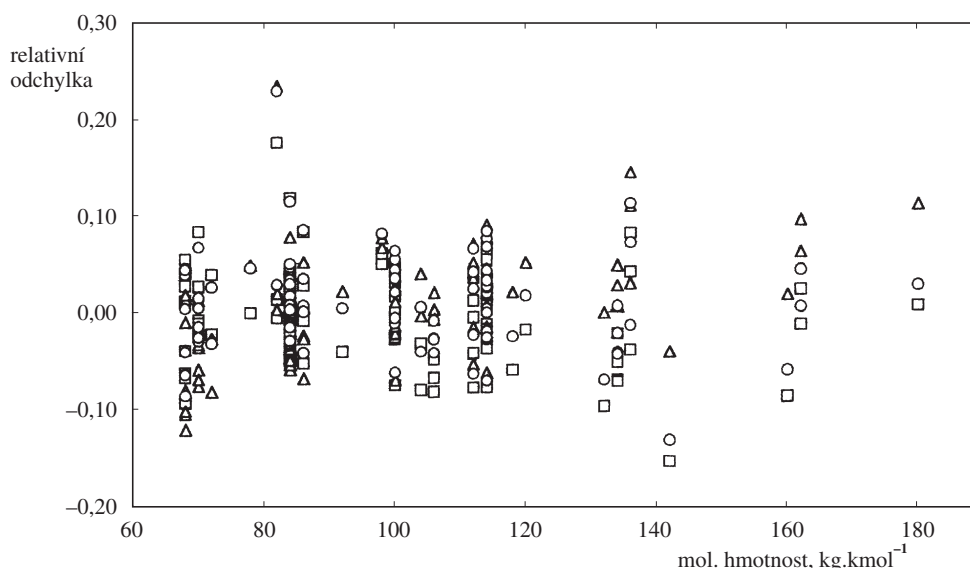
$$T_c = \exp(4,2009 (T_b)^{0,08615} S^{0,04614}) / 1,8 \quad (15)$$

$$P_c = 6,1483 \cdot 10^{12} (T_b)^{-2,3177} S^{2,4853} \quad (16)$$

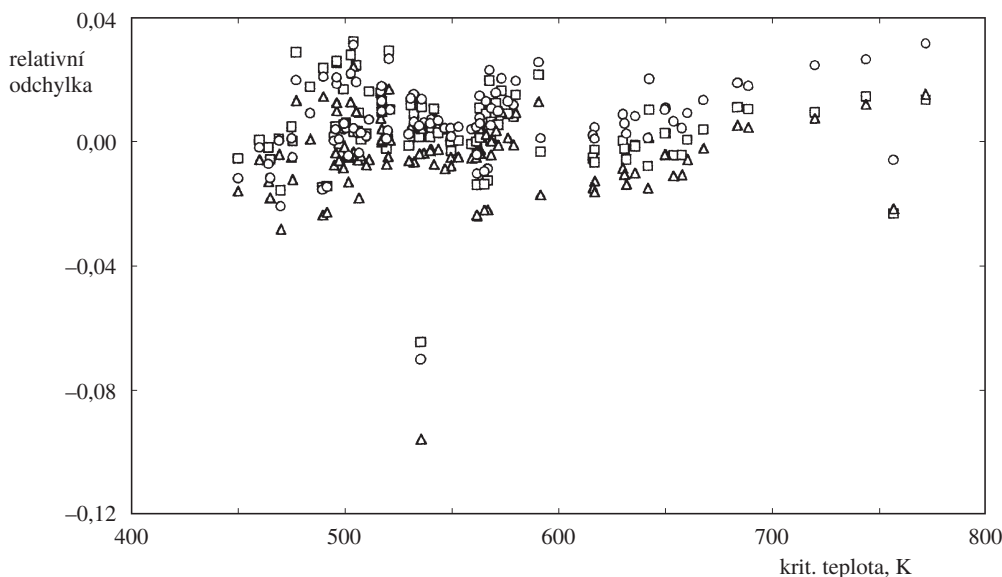
Všechny vztahy jsou uvedeny tak, aby je bylo možno snadno porovnat s původními literárními zdroji, a proto nebyly přepočítávací koeficienty do soustavy jednotek SI zahrnuty do násobných konstant.

## Výsledky a diskuse

Riazi a Daubert<sup>5</sup> testovali rovnice (11)–(13) na více než 100 složkách a uvádějí jejich průměrnou relativní odchylku 1,3–3,1 %. Maximální hodnota této odchylky činí dle autorů 11,8 %. Protože je toto otestování s použitím výpočetní techniky a databáze čistých složek poměrně snadné, bylo pro účely této práce provedeno znovu. Byla použita databáze čistých složek programu HYSYS (cit.<sup>7</sup>), ze které byly testovány všechny uhlovodíky s normálním bodem varu vyšším než 288,8 K. Jedinou další omezující podmínkou bylo, aby tato



Obr. 4. Porovnání skutečných a vypočtených molárních hmotností podle vztahů (3) – □, (11) – Δ a (14) – ○

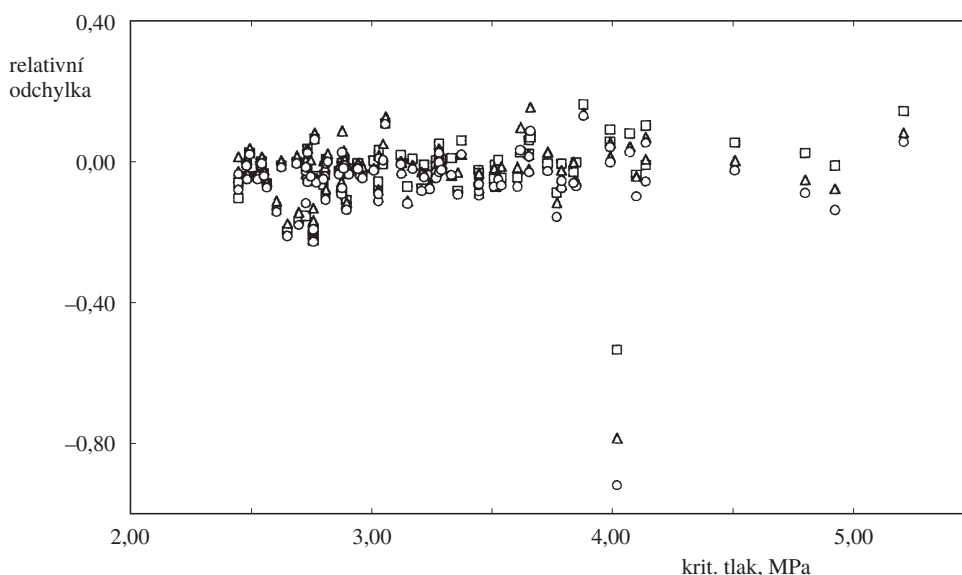


Obr. 5. Porovnání skutečných a vypočtených kritických teplot podle vztahů (4) – □, (12) – Δ a (15) – ○

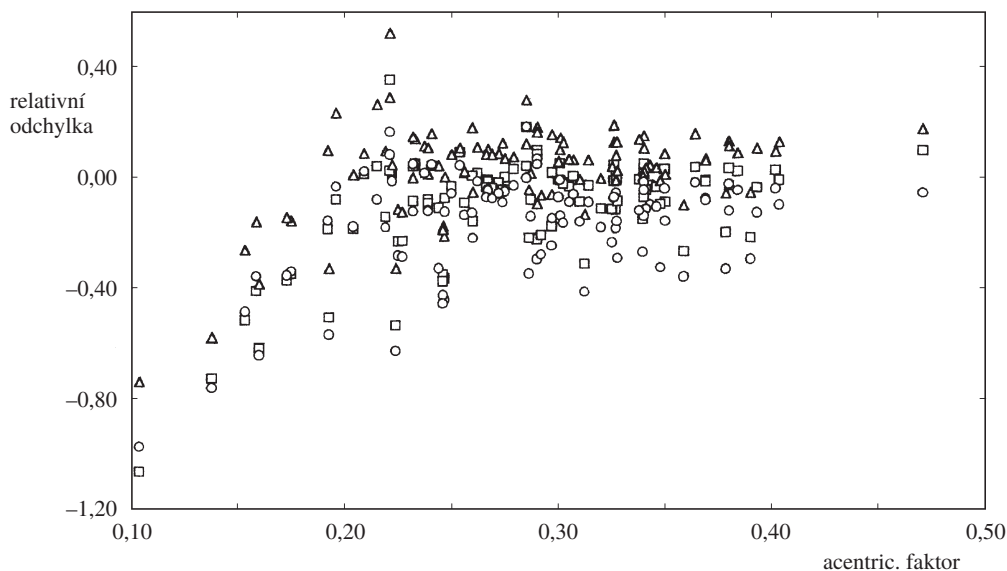
teplota byla v rozsahu teplot přípustných pro výpočet tenze čisté složky podle vztahu a z konstant, které jsou v databázi programu HYSYS. Tenze čisté složky je potřeba k výpočtu hustoty kapaliny  $\rho$  při 288,8 K, která byla počítána podle metody Hankinsona, Brobsta a Thompsona<sup>8</sup>. Uvedeným podmínkám vyhovovalo 98 složek. Získané výsledky jsou ukázány na obrázcích 4–8.

Na obr. 4–6 jsou znázorněny relativní odchylky vypočtených hodnot molárních hmotností, kritických teplot a kritických tlaků podle uvedených metod různých autorů od tabulovaných hodnot těchto veličin pro 98 složek. Je zřejmé, že v případě mnoha testovaných složek shoda vypočítaných parametrů se skutečností není zdaleka tak dobrá, jak uvádějí Riazi a Daubert<sup>5</sup>. Nejpřesnější hodnoty poskytují vztahy pro

výpočet kritické teploty, kde maximální relativní odchylka, odhlédneme-li od vypočtené hodnoty pro 3-methyl-cyklopenten, činí asi 3 %. U molárních hmotností je to již více než 10 % a u kritických tlaků asi 20 % (u již zmíněného 3-methyl-cyklopentenu je to ovšem ještě daleko více). Zajímavé výsledky ukazují obr. 7–8. Zde bylo při porovnání vypočtených hodnot acentrického faktoru podle vztahů (6), (7) resp. (10) použito i počítaných hodnot kritické teploty a kritického tlaku podle různých autorů a nikoliv správných hodnot pro příslušné složky. Je zřejmé, že chyby v odhadech těchto veličin se v konečné vypočtené hodnotě acentrického faktoru nekompensují, ale spíše násobí, takže běžná relativní odchylka je již 40 %, přičemž maximální pro 1,4-pentadien je asi 110 %! Vzhledem k těmto poměrně velkým chybám se naskytá otázka, proč



Obr. 6. Porovnání skutečných a vypočtených kritických tlaků podle vztahů (5) – □, (13) – Δ a (16) – ○



Obr. 7. Porovnání skutečných a vypočtených acentrických faktorů podle vztahů (6)–(7) s alternativním použitím vztahů (4)–(5) – □, (12)–(13) – Δ, (15)–(16) – ○

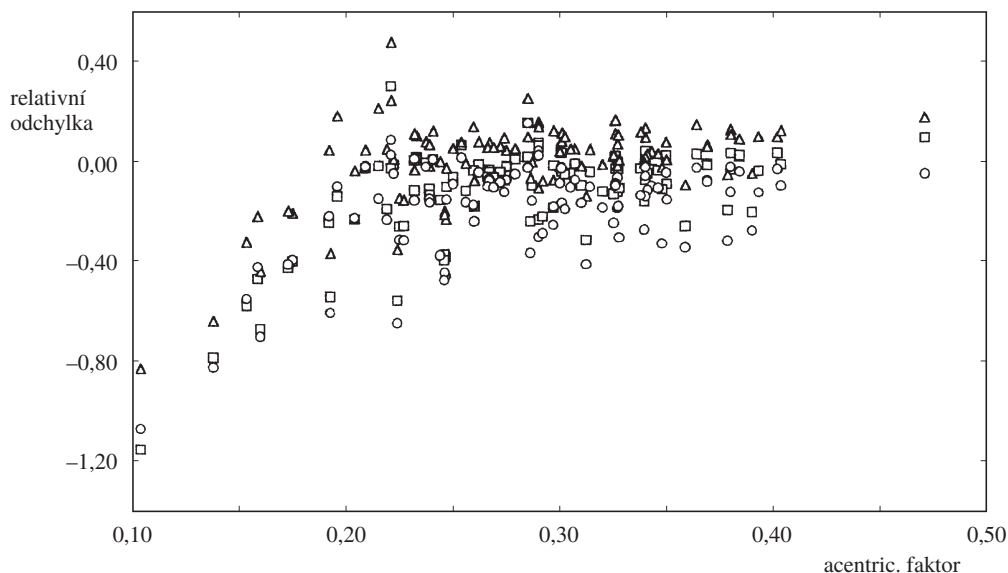
nepoužít při vytváření náhradní reprezentativní směsi místo pseudosložek reálné složky, pro něž jsou obvykle všechny termodynamické a transportní parametry již známy s velkou přesností, takže by bylo možno se obejít bez všech odhadovacích výše uvedených metod. Další výhodou tohoto přístupu by byla skutečnost, že uživatel by do seznamu složek mohl zahrnout složky, které jsou z hlediska jeho zájmu resp. z hlediska chování směsi významné (např. polární složky, převážně parafinické nebo naopak aromatické složky atd.). Úspěšné použití tohoto přístupu pro případ charakterizačního testu EFV bylo již ukázáno<sup>9,10</sup>. Analogického přístupu, který rovněž vychází z matematického modelování procesu provádění charakterizačního testu, by bylo možno použít i v případě testu ASTM D86, pokud se podaří nalézt jeho věrohodný

matematický model. Velkou nadějí v tomto směru je již zmíněná práce Greenfielda a spol.<sup>2</sup>

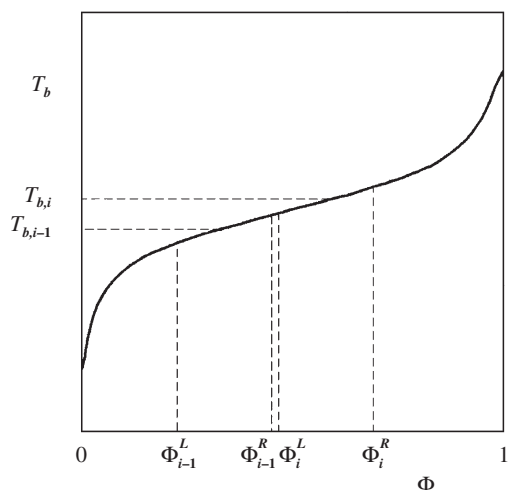
Matematický model procesu získávání charakterizační křivky nepotřebujeme v případě, rozhodneme-li se charakterizovat skutečnou směs, pro niž je známa TBP křivka, náhradní směsí reálných složek. V tomto případě jsou body varu zvolených reprezentativních složek buď zadány, nebo se dají snadno pro pracovní tlak vypočítat (obr. 9).

Objemové oddestilované podíly složek  $\Phi_i^R - \Phi_i^L$ ,  $i = 1, \dots, I$  pak můžeme hledat např. minimalizací vztahu

$$F(\Phi^L, \Phi^R) = \sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2 = \min \quad (17)$$



Obr. 8. Porovnání skutečných a vypočtených acentrických faktorů podle vztahu (10) s alternativním použitím vztahů (4)–(5) – □, (12)–(13) – Δ, (15)–(16) – ○



Obr. 9. K charakterizaci směsi vybranými reálnými složkami pomocí TBP křivky

přičemž musí být splněno (1) a platí  $\Phi_0^R = 0$ ,  $\Phi_{I+1}^L = 1$ . Je patrné, že minimalizace nemusí poskytnout tyto podíly tak, aby platilo

$$\sum_{i=1}^I (\Phi_i^R - \Phi_i^L) = 1 \quad (18)$$

což ale lze napravit normováním a objemové zlomky jednotlivých složek pak získat podle vztahu

$$x_{V,j} = (\Phi_j^R - \Phi_j^L) / \sum_{i=1}^I (\Phi_i^R - \Phi_i^L) \quad j = 1, \dots, I \quad (19)$$

Podrobné analýze tohoto přístupu bude věnováno další sdělení<sup>11</sup>.

Z výše uvedeného se zdá, že odpověď na otázku v nadpisu této práce je NE. Je samozřejmé, že navrhované netradiční přístupy byly umožněny až mocným rozvojem výpočetních prostředků a metod, které mohly nahradit dřívější, z dnešního hlediska velmi skromné nástroje inženýra – milimetrový papír, logaritmické pravítko případně kalkulačku. Současně lze ale očekávat, že vstup těchto netradičních přístupů do praxe nebude snadný, pokud se ho vůbec podaří prosadit.

#### Seznam symbolů

- $F$  funkce
- $I$  celkový počet složek
- $K_w$  Watsonův faktor,  $K^{1/3}$
- $M$  molární hmotnost,  $\text{kg.kmol}^{-1}$
- $P$  tlak, Pa
- $S$  specifická hustota
- $T$  teplota, K nebo R (je-li horní index R)
- $x_V$  objemový zlomek
- $\omega$  acentrický faktor
- $\Phi$  objemový oddestilovaný podíl
- $\rho$  hustota,  $\text{kg.m}^{-3}$

#### Dolní indexy

- $b$  při bodu varu
- $c$  kritická veličina
- $i, j$  složka  $i, j$
- $r$  redukovaná veličina

#### Horní indexy

- $L$  levý okraj intervalu
- $R$  pravý okraj intervalu

Práce byla vykonána s podporou fondu MSM 223400007.

## LITERATURA

1. Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York 1997.
2. Greenfield M. L., Lavoie G. A., Smith C. S., Curtis E. W.: SAE paper 982724 (1998).
3. Kesler M. G., Lee B. I.: *Hydrocarbon Process.* (3), 153 (1976).
4. Edmister W. C.: *Petroleum Refiner* (4), 173 (1958).
5. Riazi M. R., Daubert T. E.: *Hydrocarbon Process.* (3), 115 (1980).
6. Sim W. J., Daubert T. E.: *IEC Proc. Des. Dev.* (3), 386 (1980).
7. HYSYS.Plant 2.1 Documentation, Hyprotech Ltd., Calgary, 1998.
8. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York 1986.
9. Eckert E.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 571 (1999).
10. Eckert E., Královec K., Vaněk T.: *14<sup>th</sup> Int. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2000, P3.11, Praha, 27.–31. srpen 2000.*
11. Eckert E., Královec K., Vaněk T.: *3<sup>rd</sup> European Congress of Chemical Engineering, Nürnberg, 26.–28. červen 2001.*

**E. Eckert** (*Department of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Do We Need Pseudocomponents?**

A comparison of computation results for molecular weight, critical temperature, critical pressure and the acentric factor for 98 pure components using different methods frequently utilised for pseudocomponents characterising crude oil and petroleum fractions was made. It is shown that these methods mostly afford the estimated parameters with large errors. On the example of the true boiling point characterisation test, the possibility to use real components instead of pseudocomponents is shown. For real components, all thermodynamic characteristics are known with high accuracy. In addition, by the choice of real components, the user can take into account some specificities in the composition of the studied mixture.