

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья
УДК 665.6/7 : 542.78

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-143-153>



Оценка эквивалентности методов определения давления паров нефти и нефтепродуктов

А. А. Маркарян¹ , Е. Ю. Куделя¹ , И. Д. Макитрук¹ ,
Н. Ю. Пилявская¹ , Д. А. Вирки¹ , А. В. Булатов^{1,2}

¹ ООО «Петроаналитика», г. Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия

info@petroanalytica.ru

Аннотация: Действующие в России нормативные документы устанавливают для испытательных лабораторий необходимость определять такие показатели, как давление насыщенных паров по методу Рейда; давление насыщенных паров, содержащих воздух; полное давление паров сырой нефти. В аналитической практике для контроля качества измерений, валидации методов, установления метрологической прослеживаемости и других аналогичных целей применяются соответствующие стандартные образцы. Кроме того, расчет различных эквивалентов по корреляционным уравнениям (DVPE – эквивалентное давление сухого пара, RVPE – эквивалентное давление паров по Рейду и др.) регламентирован соответствующими методами определения давления паров.

Давление паров является метод-зависимой величиной, поэтому многие производители стандартных образцов в качестве способа установления аттестованного значения используют межлабораторный эксперимент, рискуя при этом неправильно интерпретировать полученные экспериментальные данные. Проблема заключается в том, что при проведении межлабораторного эксперимента в процессе аттестации стандартных образцов случается принимать давление насыщенных паров, содержащих воздух; полное давление паров и даже рассчитанные эквиваленты давления паров – за давление насыщенных паров по Рейду.

Намереваясь решить эту проблему, авторами в данной работе поставлена цель оценить эквивалентность методов определения давления паров нефти и нефтепродуктов, применяемых в испытательных лабораториях, чтобы выявить ключевые характеристики заявленных методов, оценить их эквивалентность.

С данной целью рассмотрены методы определения давления паров с использованием автоматической вакуумной камеры и бомбы Рейда. Проведены испытания различных матриц стандартных образцов (углеводороды, бензин, товарная нефть, газовый конденсат). По результатам испытаний получены расчетные эквиваленты давления паров и проведено их сравнение.

В итоге показано, что значения давления насыщенных паров, содержащих воздух; эквивалентного давления сухого пара, эквивалентного давления паров по Рейду и полного давления паров не следует представлять как значения давления насыщенных паров, установленных методом Рейда.

Сравнительная оценка методов определения давления паров нефти и нефтепродуктов, применяемых в испытательных лабораториях, может стать подспорьем для разработчиков нормативных документов на нефть, газовый конденсат и автомобильный бензин, проливая свет на необходимость разделения требований к показателям давления паров рассмотренных объектов анализа и давая для этого эмпирический материал.

Ключевые слова: давление паров, метод Рейда, стандартные образцы, нефть, нефтепродукты

Используемые сокращения: СО – стандартный образец; ДНП – давление насыщенных паров по методу Рейда; ASVP – давление насыщенных паров, содержащих воздух; DVPE – эквивалентное давление сухого пара; VPCR4 – полное давление паров сырой нефти; RVPE – эквивалентное давление паров по Рейду.

Ссылка при цитировании: Оценка эквивалентности методов определения давления паров нефти и нефтепродуктов / А. А. Маркарян [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 5. С. 143–153. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-143-153>

Статья поступила в редакцию 13.07.2023; одобрена после рецензирования 14.09.2023; принята к публикации 25.12.2023.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Assessment of the Equivalence of Methods for the Determination of the Vapor Pressure of Oil and Oil Products

Artur A. Markarian¹ , Evgeny Yu. Kudelya¹ , Ivan D. Makitruk¹ ,
Natalia Yu. Pilyavskaya¹ , Dmitry A. Virki¹ , Andrey V. Bulatov^{1,2}  

¹ LLC «Petroanalytica», Saint Petersburg, Russia

² Saint Petersburg State University Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia
 info@petroanalytica.ru

Abstract: Current regulatory documents in Russia establish the need for testing laboratories to determine such parameters as saturated vapor pressure using the Reid method, air saturated vapor pressure, total vapor pressure of crude oil. In analytical practice, appropriate reference materials are used for measurement quality control, method validation, metrological traceability establishment, and other purposes. In addition, the calculation of various vapor pressure equivalents using correlation equations (DVPE – dry vapor pressure equivalent, RVPE – Reid vapor pressure equivalent, etc.) is regulated by appropriate methods for determining vapor pressure.

Vapor pressure is a method-dependent parameter; so many producers of reference materials use interlaboratory experiment as a way to establish a certified value. Thus, when conducting an interlaboratory experiment in the process of certification of reference materials, it was revealed that laboratories can incorrectly interpret the obtained experimental data – consider values of the air saturated vapor pressure, total vapor pressure and even calculated vapor pressure equivalents as the Reid vapor pressure.

To solve this problem, the authors of this work set the goal of assessing the equivalence of methods for determining the vapor pressure of oil and oil products used in testing laboratories in order to identify the key characteristics of the stated methods and assess their equivalence.

The article discusses methods the vapor pressure determination using an automatic vacuum chamber and a Reid bomb. Various matrices of reference materials (hydrocarbons, gasoline, commercial oil, gas condensate) were investigated, and the calculated vapor pressure equivalents were obtained and compared. It was shown that the air saturated vapor pressure, dry vapor pressure equivalent, Reid vapor pressure equivalent, and total vapor pressure cannot be equated to the saturated vapor pressure values determined by the Reid method.

A comparative assessment of methods for determining the vapor pressure of oil and oil products used in testing laboratories can be of assistance to developers of regulatory documents for oil, gas condensate, and motor gasoline, revealing the need to separate the requirements for vapor pressure parameters of the considered objects of analysis and providing empirical material.

Keywords: vapor pressure, Reid method, reference material, oil, oil products

Abbreviations used: RM – reference material; RVP – Reid vapor pressure; ASVP – air saturated vapor pressure; DVPE – dry vapor pressure equivalent; VPCR4 – vapor pressure of crude oil; RVPE – Reid vapor pressure equivalent.

For citation: Markarian A. A., Kudelya E. Yu., Makitruk I. D., Pilyavskaya N. Yu., Virki D. A., Bulatov A. V. Assessment of the equivalence of methods for the determination of the vapor pressure of oil and oil products. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(5):143–153. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-143-153>

The article was submitted 13.07.2023; approved after reviewing 14.09.2023; accepted for publication 25.12.2023.

Введение

Одним из важных эксплуатационных и физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов является их испаряемость – способность перехода вещества из жидкой в газообразную фазу. При контроле качества нефти и нефтепродуктов для оценки их испаряемости определяют фракционный состав и давление (насыщенных и сухих) паров. Такие показатели отражены в нормативных документах на нефть (ГОСТ Р 51858–2002), моторные топлива (ГОСТ Р 51866–2002, ГОСТ 32513–2013) и топлива для реактивных двигателей (ГОСТ 10227–86).

Согласно ГОСТ 31874–2012, давление паров – это давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Этот показатель особенно важен для моторных и реактивных марок топлива. Определенное давление паров необходимо для обеспечения запуска двигателя, особенно в холодное время. Высокое значение этого показателя, связанное с большим содержанием в нефтепродукте легколетучих компонентов, может приводить к образованию паровых пробок в системе подачи топлива [1]. В свою очередь, давление паров нефти определяет потенциальные потери ее летучих фракций при транспортировке или перекачке в неконтролируемых условиях [2]. Кроме того, в соответствии с ГОСТ 2517–2012 условия отбора проб нефти и нефтепродуктов для их последующего анализа определяются, в том числе, и значением давления насыщенных паров.

Известно, что давление паров индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, зависит только от температуры. Однако характеристика давления паров нефти и нефтепродуктов зависит и от температуры, и от соотношения жидкой и паровой фаз [3]. Это связано с тем, что испарение наиболее летучих компонентов пробы нефти или нефтепродукта (смесь углеводородов и других соединений) приводит к изменению состава жидкой фазы. Следовательно, в состоянии насыщения пар находится в равновесии с жидкостью уже измененного состава. При варьировании температуры

и соотношения фаз максимальное давление такого пара будет отличаться, поэтому во всех методах измерений давления паров нефти и нефтепродуктов принято проводить испытания при температуре 37,8 °C (100,0 °F) и при соотношении фаз жидкость/пар 1:4.

В ряде работ предпринимались попытки установления корреляций между составом пробы (нефть [4–5], биотопливо [6], бензин [7–8]) и значением давления паров. Однако для установления таких корреляций требуется массив экспериментальных данных.

В испытательных лабораториях определяют такие показатели как давление насыщенных паров по методу Рейда (ДНП); давление насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP); эквивалентное давление сухого пара (DVPE); полное давление паров сырой нефти (VPCR4); эквивалентное давление паров по Рейду (RVPE) и его аналог, который в русскоязычной литературе называют ДНП R. При этом ряд показателей устанавливают экспериментально (ДНП, ASVP), а некоторые (DVPE, RVPE, ДНП R) – экспериментально-расчетным способом с использованием корреляционных уравнений (табл. 1).

Для проведения испытаний нефти и нефтепродуктов преимущественно используют два типа оборудования (табл. 1): бомбу Рейда (оснащена манометром) или автоматические анализаторы (типа MINIVAP, ERAVAP и др.). При проведении испытаний с помощью бомбы Рейда жидкостную камеру (рис. 1), соединенную с воздушной камерой, заполняют предварительно охлажденной пробой, после чего бомбу с пробой термостатируют при температуре $(37,8 \pm 0,1)$ °C до достижения постоянного давления (после встряхивания). Показания манометра принимают за «нескорректированное давление насыщенных паров» по Рейду. Этот метод является длительным и трудоемким, однако он регламентируется в нормативных документах на нефть (ГОСТ Р 51858–2002), моторные топлива (ГОСТ Р 51866–2002, ГОСТ 32513–2013) и топлива для реактивных двигателей (ГОСТ 10227–86).

Таблица 1. Показатели давления паров нефти и нефтепродуктов
Table 1. Parameters of vapor pressure of oil and oil products

Показатель	Название показателя на англ. языке	Способ определения (корреляционное уравнение)	Оборудование	Нормативный документ
Давление насыщенных паров по методу Рейда	Vapor pressure (Reid method)	экспериментальный	бомба Рейда	ГОСТ 1756–2000 ASTM D323–20a ГОСТ 31874–2012
Давление насыщенных паров, содержащих воздух	Air saturated vapor pressure (ASVP)	экспериментальный	автоматический анализатор	ГОСТ EN 13016-1-2013 ГОСТ Р EN 13016-1-2008 ГОСТ 33157–2014
Эквивалентное давление сухого пара	Dry vapor pressure equivalent (DVPE)	экспериментально-расчетный ($DVPE = 0,965 \cdot ASVP - 3,78$)	автоматический анализатор	ASTM D5191–20 ГОСТ 28781–90
Полное давление паров сырой нефти	Vapor pressure of crude oil ($VPCR_4$)	экспериментальный	автоматический анализатор	ГОСТ Р 52340–2005 ГОСТ 33361–2022 ASTM D6377–20
Эквивалентное давление паров по Рейду (ДНП R)	Reid vapor pressure equivalent (RVPE)	экспериментально-расчетный $(RVPE = 2,966 \cdot 10^{-3} \cdot VPCR_4^2 + 0,65578 \cdot VPCR_4 - 4,23)$ $(RVPE = 0,752 \cdot VPCR_4 + 6,07)$ $(RVPE = 0,915 \cdot VPCR_4)$	автоматический анализатор	ГОСТ 8.601-2010 (ДНП R) ГОСТ Р 52340–2005 ГОСТ 33361–2022 ASTM D6377–20

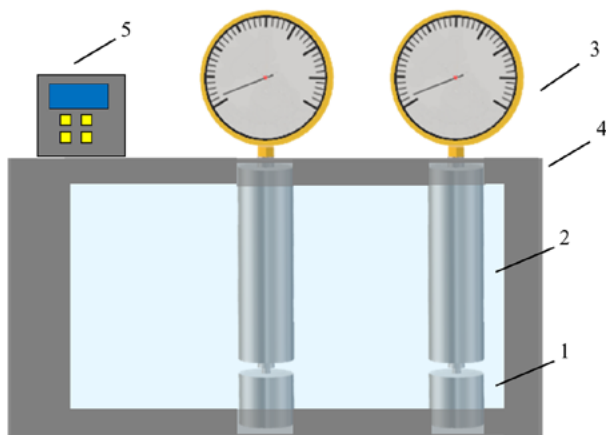


Рис. 1. Схематическое изображение установки для определения давления насыщенных паров по методу Рейда:
1 – топливная камера; 2 – воздушная камера; 3 – манометр;
4 – термостат; 5 – регулятор температуры

Fig. 1. A schematic representation of a Reid vapor pressure apparatus: 1 – fuel chamber; 2 – air chamber; 3 – manometer;
4 – thermostat; 5 – temperature controller

При определении давления паров с помощью автоматических анализаторов проба помещается (с помощью шприца или автоматический отбор) в вакуумную камеру, термостатируется, при подъеме поршня камеры создается пространство для паровой фазы (рис. 2). При этом в вакуумной камере обеспечивается соотношение фаз жидкость/пар 1:4. Автоматические анализаторы позволяют сократить трудозатраты, время анализа и количество образующихся отходов.

В аналитической практике для метрологического обеспечения методов и средств определения давления паров нефти и нефтепродуктов применяются соответствующие стандартные образцы (СО). Поскольку давление паров является метод-зависимой величиной, то для аттестации СО предпочтительным является способ межлабораторного эксперимента в соответствии с ГОСТ 8.532-2002.

Как положительный, так и отрицательный опыт применения способа межлабораторного эксперимента стал основой данной работы и сложился из многолетней

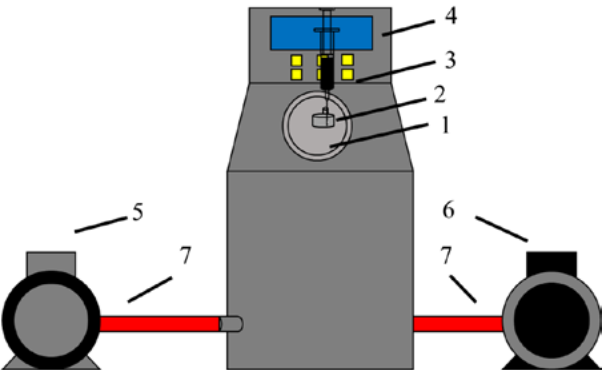


Рис. 2. Схематическое изображение автоматического анализатора для определения давления паров: 1 – вакуумная камера; 2 – крышка с чувствительной к давлению мембраной; 3 – шприц с пробой; 4 – дисплей прибора; 5 – вакуумный насос; 6 – продувочный насос; 7 – шланги

Fig. 2. A schematic representation of an automated vapor pressure apparatus: 1 – vacuum chamber; 2 – cover with a pressure-sensitive membrane; 3 – syringe with sample; 4 – display; 5 – vacuum pump; 6 – purge pump; 7 – tubes

практики ООО «Петроаналитика» в сфере производства СО свойств нефти и нефтепродуктов. В частности, участники межлабораторного эксперимента могут принимать давление насыщенных паров, содержащих воздух; полное давление паров и рассчитанные эквиваленты давления паров – за давление насыщенных паров по Рейду. Некорректная трактовка результатов определения давления паров возникает из-за большого разнообразия

СО различных производителей, при том что сам объект испытаний – давление паров нефти и нефтепродуктов – имеет широкий набор показателей. Представляется важным обратить внимание испытательных лабораторий на то, что не следует представлять как значения давления насыщенных паров, установленных методом Рейда, значения давления насыщенных паров, содержащих воздух; эквивалентного давления сухого пара, эквивалентного давления паров по Рейду и полного давления паров.

Настоящее исследование имеет цель оценить эквивалентность методов определения давления паров нефти и нефтепродуктов. Для достижения этой цели решались следующие задачи: а) провести испытания различных матриц стандартных образцов (углеводороды, бензин, товарная нефть, газовый конденсат); б) сравнить полученные результаты; в) выявить основные закономерности при определении давления паров нефти и нефтепродуктов.

Материалы и методы
Реактивы и материалы

Для проведения испытаний применяли ГСО 9817–2011 СО давления насыщенных паров нефтепродуктов (СО ДНП-ПА), ГСО 11381–2019 СО состава и свойств товарной нефти (СО СС-ТН-ПА-2), ГСО 11065–2018 СО свойств газового конденсата (СО ГК-ПА-1) и СО состава и свойств бензина (СО СС-Б-ПА). Метрологические характеристики СО представлены в табл. 2. Аттестованные значения СО были получены с помощью

Таблица 2. Стандартные образцы и их аттестованные характеристики ($P = 0,95$)
Table 2. Reference materials and their certified values ($P = 0.95$)

СО	Аттестованная характеристика, кПа						
	ДНП (ГОСТ 1756–2000)	ASVP (ГОСТ EN 13016–1–2013)	DVPE (ГОСТ EN 13016–1–2013)	VPCR4 (ГОСТ Р 52340–2005)	RVPE (ГОСТ Р 52340–2005)	RVPE (ГОСТ 33361–2022)	ДНП R (ГОСТ 8.601–2010)
ДНП-ПА (40)	36,5 ± 1,0	45,1 ± 0,5	39,7 ± 0,5	—	—	—	—
ДНП-ПА (60)	—	66,5 ± 0,5	60,4 ± 0,5	—	—	—	—
ДНП-ПА (100)	—	122,2 ± 1,0	104,4 ± 1,0	—	—	—	—
ГК-ПА-1 (5–35)	26,6 ± 0,5	—	—	—	—	—	—
ГК-ПА-1 (35–70)	52,9 ± 0,5	—	—	—	—	—	—
СС-Б-ПА	57,8 ± 1,0	63,5 ± 1,0	57,5 ± 1,0	—	—	—	—
СС-ТН-ПА-2 (35–50)	39,0 ± 1,0	44,9 ± 0,5	39,6 ± 0,5	44,9 ± 0,5	41,1 ± 0,5	39,9 ± 0,5	31,2 ± 0,5
СС-ТН-ПА-2 (50–70)	61,0 ± 1,0	69,4 ± 0,5	63,2 ± 0,5	69,4 ± 0,5	63,5 ± 0,5	58,3 ± 0,5	55,6 ± 0,5

способа межлабораторного эксперимента с использованием сети компетентных лабораторий и рассчитаны по ГОСТ 8.532-2002.

В соответствии с требованиями ГОСТ 1756-2000 и ГОСТ Р ЕН 13016-1-2008 флаконы с материалом СО были заполнены на 70–80 %. Перед испытанием флаконы с материалом СО выдерживали в жидкостном криостате LOIP «FT-211-25» (ЛОИП, Россия) в течение 30 мин при температуре 0 °С. Для проведения испытаний материал СО однократно отбирали из флакона.

Испытания СО по ГОСТ 1756-2000

Для определения давления насыщенных паров по ГОСТ 1756-2000 применяли бомбы Рейда «БР-010М» (ООО «Лабораторные технологии», Россия), манометры «МПТИ-У2» (ОАО «Манотомь», Россия), жидкостной термостат LOIP LT-820 (АО «ЛОИП», Россия). Температуру в термостате ($37,8 \pm 0,1$ °С) контролировали с помощью стеклянного термометра для испытаний нефтепродуктов («ТИН-12», ОАО «Термоприбор», Россия). После проведения испытаний в показатель «Нескорректированное давление насыщенных паров» вносили поправку на изменение давления атмосферного воздуха и насыщенных паров воды в воздушной камере, вызванное различием между исходной температурой и температурой водяной бани в соответствии с ГОСТ 1756-2000.

Испытания СО по ГОСТ EN13016-1-2013 и ГОСТ Р ЕН 13016-1-2008

При проведении испытаний в соответствии с ГОСТ EN13016-1-2013 применяли анализатор «АДНП СТБ» (ЗАО «БМЦ», Беларусь) и насосы: вакуумный VP2D (CPS Products, Inc., США) и продувочный LP-20 (RESUN, Китай). Непосредственно перед испытанием охлажденный материал СО трижды насыщали воздухом (открывали крышку флакона), после чего осуществляли ввод пробы в камеру анализатора с помощью шприца с номинальной вместимостью 5 см³ (Hamilton, США). Значение ASVP фиксировалось на дисплее анализатора.

Испытания СО по ГОСТ 2177-99 (метод Б)

Фракционный состав СО СС-ТН-ПА-2 устанавливали с помощью аппарата «АРН-ЛАБ-03» (АО «ЛОИП», Россия). Температуру в процессе перегонки измеряли с помощью стеклянного термометра для испытаний нефтепродуктов (ASTM 8С, ООО «Лабтех», Россия).

Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны материалы СО, которые по фракционному составу

и, следовательно, по давлению паров могут существенно отличаться. В работе проводили измерение давления паров СО, изготовленных на основе индивидуальных углеводородов (СО ДНП-ПА), бензина (СО СС-Б-ПА), газового конденсата (СО ГК-ПА-1) и товарной нефти (СО СС-ТН-ПА-2).

Для СО на основе индивидуальных углеводородов, бензина и газового конденсата экспериментально были установлены значения давления насыщенных паров по методу Рейда (ДНП) по ГОСТ 1756-2000 и давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP), по ГОСТ EN13016-1-2013. Для испытаний по ГОСТ 1756-2000 применяли бомбы Рейда, оснащенные манометрами. Для определения давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP), использовали автоматический анализатор. Эквивалентное давление сухого пара (DVPE) было рассчитано по корреляционному уравнению ($DVPE = 0,965 \cdot ASVP - 3,78$) на основании значения давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP).

Было показано, что значения давления насыщенных паров по методу Рейда (ДНП) и давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP), для всех исследуемых СО сильно отличаются (табл. 3). При этом максимальное расхождение достигает 11 кПа (для СО ДНП-ПА (100)). Все результаты определения давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP), выше, чем значения давления насыщенных паров по методу Рейда (ДНП). При определении давления насыщенных паров по ГОСТ 1756-2000 и ГОСТ EN13016-1-2013 пробоподготовка предполагает насыщение пробы атмосферным воздухом, в результате чего наблюдается увеличение давления паров. Кроме того, на основании полученных результатов была установлена корреляция между значениями ДНП и ASVP (рис. 3), на основании которой можно сделать вывод, что состав матрицы СО не оказывает существенного влияния на насыщение пробы атмосферным воздухом. Наличие свободного члена в корреляционном уравнении ($ДНП = 0,914 \cdot ASVP - 2,08$) позволяет утверждать о неравнозначности величин ДНП и ASVP. Аналогичный вывод можно сделать и о неравнозначности величин ДНП и DVPE, так как последний показатель рассчитывается на основании значения ASVP.

Из полученных результатов (табл. 3.) видно, что максимальное расхождение между полученными значениями давления насыщенных паров по Рейду (ДНП) и значениями эквивалентного давления сухого пара (DVPE) не превышает 4 кПа для всех представленных СО. При этом значения ДНП по Рейду могут быть меньше или больше значений DVPE и ASVP (рис. 4).

Таблица 3. Результаты определения давления паров материалов СО ДНП-ПА, СС-Б-ПА и ГК-ПА-1 ($n = 3, P = 0,95$)

Table 3. The results of measuring the vapor pressure of RM DNP-PA, SS-B-PA, and GK-PA-1 ($n = 3, P = 0.95$)

СО	Матрица СО	Аттестованное значение СО – давление насыщенных паров по Рейду, кПа	Результаты испытаний, кПа		
			ДНП	ASVP	DVPE
ДНП-ПА (40)	индивидуальный углеводород	$36,5 \pm 1,0$	$36,0 \pm 1,0$	$45,0 \pm 0,4$	$39,7 \pm 0,4$
ДНП-ПА (60)		—	$58,0 \pm 1,0$	$66,6 \pm 0,6$	$60,5 \pm 0,6$
ДНП-ПА (100)		—	$101,0 \pm 1,0$	$112,3 \pm 0,5$	$104,6 \pm 0,5$
СС-Б-ПА	бензин	$57,8 \pm 1,0$	$58,0 \pm 1,0$	$63,5 \pm 0,4$	$57,5 \pm 0,4$
ГК-ПА-1 (5–35)	стабилизированный газовый конденсат	$26,6 \pm 0,5$	$27,0 \pm 1,0$	$29,9 \pm 0,4$	$25,1 \pm 0,4$
ГК-ПА-1 (35–70)		$52,9 \pm 0,5$	$52,0 \pm 1,0$	$57,0 \pm 0,6$	$52,0 \pm 0,6$
СС-ТН-ПА-2 (35–50)	стабилизированная нефть	$39,0 \pm 1,0$	$39,0 \pm 1,0$	$45,1 \pm 0,3$	$39,7 \pm 0,3$
СС-ТН-ПА-2 (50–70)		$61,0 \pm 1,0$	$61,0 \pm 1,0$	$69,7 \pm 0,5$	$63,5 \pm 0,5$

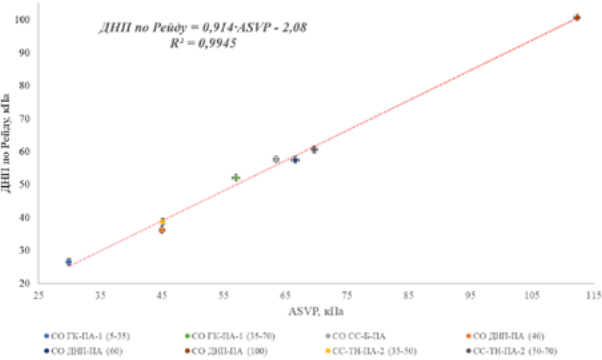


Рис. 3. Корреляция между значениями давления насыщенных паров по методу Рейда (ДНП) и давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP) ($n = 3$)

Fig. 3. Correlation between Reid vapor pressure (RVP) and air saturated vapor pressure (ASVP) ($n = 3$)

Значения расхождений не превышают пределов воспроизводимости по ГОСТ EN13016-1-2013 (2,75 кПа) и по ГОСТ 1756–2000 (2,4 кПа для 0–35 кПа и 4,9 кПа для 35–110 кПа). Предполагаем, что такие незначимые и непредсказуемые расхождения могли привести к неправильному толкованию эквивалентности методов по ГОСТ 1756–2000 (ДНП) и по ГОСТ EN13016-1-2013 (DVPE) в испытательных лабораториях. Так, при рассмотрении протоколов испытаний СО производства ООО «Петроаналитика», полученных от участников межлабораторных экспериментов, было выявлено, что давление насыщенных паров по методу Рейда (ДНП) в испытательных лабораториях оценивается на основании результата эквивалентного давления сухого пара (DVPE). В этом случае вместо бомб

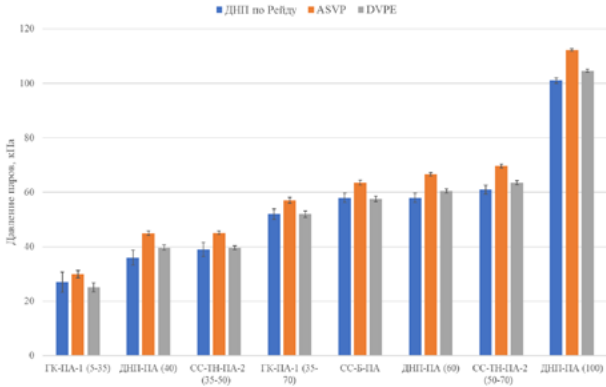


Рис. 4. Сравнение результатов определения давления паров материалов СО ДНП-ПА, СС-Б-ПА и ГК-ПА-1 ($n = 3, P = 0,95$)

Fig. 4. Comparison of vapor pressure determination results for RM DNP-PA, SS-B-PA, and GK-PA-1 ($n = 3, P = 0.95$)

Рейда применялись автоматические анализаторы для определения давления паров, которые имеют ряд существенных преимуществ (минимальные трудозатраты, экспрессность, экологичность).

Для СО СС-ТН-ПА-2 (товарная нефть) были экспериментально получены значения ДНП с помощью бомб Рейда по ГОСТ 1756–2000, а значения ASVP по ГОСТ EN13016-1-2013 и VPCR4 по ГОСТ Р 52340–2005 были установлены с помощью автоматического анализатора. Для исследований применяли две партии СО: с низким (температура начала кипения 41,0 °C) и высоким (температура начала кипения 34,0 °C) содержанием легколетучих компонентов в нефти. Предварительно устанавливали фракционный состав СО по ГОСТ 2177–99 (метод Б). Значения DVPE, RVPE

и ДНП R рассчитывали с помощью корреляционных уравнений, представленных в табл. 1.

Для СО СС-ТН-ПА-2 (35–50) с низким содержанием легколетучих компонентов было показано, что расчетные значения DVPE и RVPE достаточно близки к ДНП по Рейду (табл. 4). Однако при увеличении содержания легколетучих компонентов в нефти наблюдается существенное различие в значениях DVPE и RVPE и ДНП по Рейду. Для СО СС-ТН-ПА-2 (50–70) с высоким содержанием легколетучих компонентов максимальное расхождение между значениями DVPE и RVPE и ДНП по Рейду составляло 5,1 кПа.

На рис. 5. представлено сравнение результатов определения давления паров СО СС-ТН-ПА-2 двух партий. Как и следовало ожидать, максимальное расхождение наблюдается между ASVP и ДНП R и ДНП по Рейду. В свою очередь, близость результатов DVPE и RVPE и ДНП по Рейду может приводить к заблуждению об их эквивалентности при проведении характеристики метод-зависимой величины с использованием сети компетентных лабораторий или применении СО для целей контроля точности методов и результатов измерений.

Заключение

Оценивая и сравнивая между собой методы определения давления паров нефти и нефтепродуктов, применяемых в испытательных лабораториях, проведено испытание различных матриц стандартных образцов (углеводороды, бензин, товарная нефть, газовый конденсат), выполнено сравнение полученных результатов. В итоге установлено, что значения давления насыщенных паров,

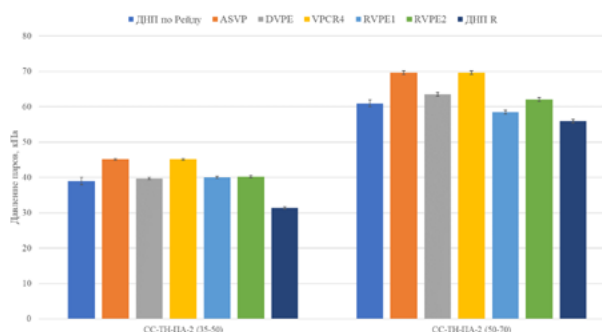


Рис 5. Сравнение результатов определения давления паров материалов СО СС-ТН-ПА-2 ($n = 3$) (RVPE1 рассчитано по ГОСТ Р 52340–2005, RVPE2 рассчитано по ГОСТ 33361–2022)

Fig. 5. Comparison of vapor pressure determination results for RM SS-TN-PA-2 ($n = 3$) (RVPE1 calculated based on GOST R52340–2005, RVPE2 calculated based on GOST 33361–2022)

содержащих воздух (ASVP); эквивалентного давления сухого пара (DVPE), эквивалентного давления паров по Рейду, полного давления паров ($VPCR_4$) не следует представлять как значения давления насыщенных паров, установленных методом Рейда. Экспериментально было показано, что для светлых нефтепродуктов существенные различия наблюдаются между значениями давления насыщенных паров по Рейду и давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP). В случае нефти проявляется эффект влияния содержания легколетучих компонентов. При увеличении содержания легколетучих компонентов в нефти наблюдается существенное различие в значениях DVPE и RVPE и ДНП по Рейду.

Таблица 4. Результаты определения давления паров материалов СО СС-ТН-ПА-2 ($n = 3$, $P = 0,95$)
Table 4. The results of measuring the vapor pressure of RM SS-TN-PA-2 ($n = 3$, $P = 0,95$)

Показатель (метод)	Результаты определения давления паров, кПа	
	СС-ТН-ПА-2 (35–50) (аттестованное значение ДНП по Рейду $(39,0 \pm 1,0)$ кПа)	СС-ТН-ПА-2 (50–70), (аттестованное значение ДНП по Рейду $(61,0 \pm 1,0)$ кПа)
ДНП по Рейду (ГОСТ 1756–2000)	$39,0 \pm 1,0$	$61,0 \pm 1,0$
ASVP (ГОСТ EN13016–1–2013)	$45,1 \pm 0,3$	$69,7 \pm 0,5$
DVPE (ГОСТ EN13016–1–2013)	$39,7 \pm 0,3$	$63,5 \pm 0,5$
VPCR4 (ГОСТ Р 52340–2005)	$45,1 \pm 0,3$	$69,7 \pm 0,5$
RVPE1 (ГОСТ Р 52340–2005)	$40,0 \pm 0,3$	$58,5 \pm 0,5$
RVPE2 (ГОСТ 33361–2022)	$40,2 \pm 0,3$	$62,1 \pm 0,5$
ДНП R (ГОСТ 8.601–2010)	$31,4 \pm 0,3$	$55,9 \pm 0,5$

Представленные выводы могут заинтересовать и оказаться полезными испытательным лабораториям в проведении межлабораторного эксперимента. А также авторы статьи акцентируют внимание разработчиков нормативных документов на нефть, газовый конденсат и автомобильный бензин о необходимости разделения требований к показателям давления паров рассмотренных объектов анализа.

Благодарности: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Acknowledgments: The research did not receive financial support in the form of a grant from any organization in the public, commercial or non-profit sectors.

Вклад соавторов: Маркарян А. А.— написание статьи, подготовка и создание визуальных материалов; Куделя Е. Ю.— проведение исследовательских работ;

Макитрук И. Д.— проведение исследовательских работ; Пилявская Н. Ю.— руководство научно-исследовательской работой, проверка и редакция текста статьи; Вирки Д. А.— руководство научно-исследовательской работой; Булатов А. В.— разработка концепции исследования, проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Markarian A. A. — writing a draft of the article, preparation and creation of visual materials; Kudelya E. Yu.— conducting research; Makitruk I. D.— conducting research; Pilyavskaya N. Yu.— management of research work, revision of the text; Virki D. A.— management of research work; Bulatov A. V.— development of the research concept, revision of the text.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с содержанием настоящей статьи.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Чечкенов И. В. Автомобильные топлива: химмотология. Эксплуатационные свойства. СПб.: НПИКЦ, 2002. 264 с.
2. Подвинцев И. Б. Нефтепереработка: практический вводный курс. 2-е изд., перераб. и доп. Долгопрудный: Интеллект, 2015. 160 с.
3. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. 5-е изд. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 2002. 888 с.
4. Determination of flash point and Reid vapor pressure in petroleum from HTGC and DHA associated with chemometrics / M. H. C. Nascimento [et al.] // *Fuel*. 2018. Vol. 234. P. 643–649. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.050>
5. Issa H. M., Albarzanji A. A. Quantitative prediction of Reid vapor pressure for a light crude oil using a simplified and proper correlation // *Petroleum Science and Technology*. 2020. Vol. 38. P. 745–753. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1776731>
6. Landera A., Mac N., George A. Development of robust models for the prediction of Reid vapor pressure (RVP) in fuel blends and their application to oxygenated biofuels using the SAFT-γ approach // *Fuel*. 2021. Vol. 283, № 75. P. 118624. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118624>
7. Mendes G., Aleme H. G., Barbeira P. J. S. Reid vapor pressure prediction of automotive gasoline using distillation curves and multivariate calibration // *Fuel*. 2017. Vol. 187. P. 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.046>
8. Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates / D. J. Gaspar [et al.] // *Fuel*. 2019. Vol. 243, № 3. P. 630–644. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.137>

REFERENCE

1. Safonov A. S., Ushakov A. I., Chechkenev I. V. Automotive fuels: Himmotology. Operational properties. Saint Petersburg: NPIKC; 2002. 264 p. (In Russ.).
2. Podvintsev I. B. Oil refining: Practical introductory course. 2th ed. Dolgoprudnyi: Intellect; 2015. 160 p. (In Russ.).
3. Rybak B. M. Analysis of petroleum crude and products. 5th ed. Moscow: Gostoptekhizdat; 2002. 888 p. (In Russ.).
4. Nascimento M. H. C., Oliveira B. P., Rainha K. P., Castro E. V. R., Silva S. R. C., Filgueiras P. R. Determination of flash point and Reid vapor pressure in petroleum from HTGC and DHA associated with chemometrics. *Fuel*. 2018;234:643–649. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.050>
5. Issa H. M., Albarzanji A. A. Quantitative prediction of Reid vapor pressure for a light crude oil using a simplified and proper correlation. *Petroleum Science and Technology*. 2020;38:745–753. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1776731>
6. Landera A., Mac N., George A. Development of robust models for the prediction of Reid vapor pressure (RVP) in fuel blends and their application to oxygenated biofuels using the SAFT-γ approach. *Fuel*. 2021;283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118624>
7. Mendes G., Aleme H. G., Barbeira P. J. S. Reid vapor pressure prediction of automotive gasoline using distillation curves and multivariate calibration. *Fuel*. 2017;187:167–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.046>

8. Gaspar D. J., Phillips S. D., Polikarpov E., Albrecht K. O. Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates. *Fuel*. 2019;243:630–644. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.137>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM D323–20a Standard test method for vapor pressure of petroleum products (Reid Method). Available at: <https://doi.org/10.1520/D0323–20A> (Accessed: 15.07.2023).

ASTM D5191–20 Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products and Liquid Fuels (Mini Method). Available at: <https://doi.org/10.1520/D5191–20> (Accessed: 15.07.2023).

ASTM D6377–20 Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCRx (Expansion Method). Available at: <https://doi.org/10.1520/D6377–20> (Accessed: 15.07.2023).

ГОСТ 10227–86 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия = Jetfuels. Specifications. М.: Стандартинформ, 2005.

ГОСТ 1756–2000 Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров = Petroleum products. Determination of saturated vapours pressure. М.: Стандартинформ, 2005.

ГОСТ 2084–77 Бензины автомобильные. Технические условия = Motor petrols. Specifications. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

ГОСТ 2177–99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. Метод Б = Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics. Method B. М.: ФГУ РСТ, 2021.

ГОСТ 2517–2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб = Petroleum and petroleum products. Methods of sampling. М.: Стандартинформ, 2018.

ГОСТ 28781–90 Нефть и нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров на аппарате с механическим диспергированием = Petroleum and petroleum products. Method for determination of saturated vapours pressure by mechanical dispersing. М.: Издательство стандартов, 1991.

ГОСТ 31874–2012 Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда = Crude oil and petroleum products. Determination of vapour pressure by Reid method. М.: Стандартинформ, 2013.

ГОСТ 32513–2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия = Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications. М.: Стандартинформ, 2019.

ГОСТ 33157–2014 Нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров (мини-метод) = Petroleum products. Test method for vapor pressure of petroleum products (mini method). М.: Стандартинформ, 2019.

ГОСТ 33361–2022 Нефть. Определение давления паров методом расширения = Crude oil. Determination of vapor pressure by expansion method. М.: ФГУ РСТ, 2022.

ГОСТ 8.532-2002 Стандартные образцы состава веществ и материалов межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ = State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and order of works. М.: Стандартинформ, 2008.

ГОСТ 8.601-2010 Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов. Методика измерений = State system for ensuring the uniformity of measurements. Saturated vapours pressure of petroleum and petroleum products. Measurement procedure. М.: Стандартинформ, 2019.

ГОСТ EN13016-1-2013 Нефтепродукты жидкие. Часть 1. Определение давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP), и расчет эквивалентного давления сухих паров (DVPE) = Liquid petroleum products. Part 1. Determination of air saturated vapour pressure (ASVP) and calculated dry vapour pressure equivalent (DVPE). М.: Стандартинформ, 2019.

ГОСТ Р 51858–2002 Нефть. Общие технические условия = Crude petroleum. General specifications. М.: Стандартинформ, 2020.

ГОСТ Р 51866–2002 (ЕН 228–2004) Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия = Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications. М.: Стандартинформ, 2009.

ГОСТ Р 52340–2005 Нефть. Определение давления паров методом расширения = Crude oil. Determination of vapour pressure with expansion method. М.: Стандартинформ, 2005.

ГОСТ Р ЕН 13016-1-2008 Нефтепродукты жидкие. Часть 1. Определение давления насыщенных паров, содержащих воздух (ASVP) = Liquid petroleum products. Part 1. Determination of air saturated vapour pressure (ASVP). М.: Стандартинформ, 2008.

ГСО 11065–2018 Стандартный образец свойств газового конденсата (СО ГК-ПА-1) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/812253> (Дата обращения: 15.07.2023).

ГСО 11381–2019 Стандартный образец состава и свойств нефти (СО СС-ТН-ПА-2) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/812253> (Дата обращения: 15.07.2023).

ГСО 9817–2011 Стандартный образец давления насыщенных паров нефтепродуктов (СО ДНП-ПА) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390367> (Дата обращения: 15.07.2023).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маркарян Артур Ашотович – химик-лаборант ООО «Петроаналитика»
Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А
e-mail: a.markaryan@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6839-3881>

Куделя Евгений Юрьевич – химик-лаборант ООО «Петроаналитика»
Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А
e-mail: e.kudelya@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4802-4729>

Макитрук Иван Дмитриевич – старший химик-лаборант ООО «Петроаналитика»
Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А
e-mail: ivan.makitruk@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-7762-9517>

Пилявская Наталья Юрьевна – начальник производства ООО «Петроаналитика». Специалист в области внутрилабораторного контроля, производства стандартных образцов, методов анализа нефти и нефтепродуктов
Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А
e-mail: n.pilyavskaya@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7055-9457>

Вирки Дмитрий Анатольевич – генеральный директор ООО «Петроаналитика»
Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А
e-mail: d.virki@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2405-8500>

Булатов Андрей Васильевич – д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, профессор РАН, научный сотрудник ООО «Петроаналитика»
Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский проспект, д. 26
e-mail: a.bulatov@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0526-1424>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artur A. Markarian – Chemical Laboratory Assistant, LLC «Petroanalytica»
17 Bumazhnaya str. liter A, St. Petersburg, 190020, Russia
e-mail: a.markaryan@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6839-3881>

Evgeny Yu. Kudelya – Chemical Laboratory Assistant, LLC «Petroanalytica»
17 Bumazhnaya str. liter A, St. Petersburg, 190020, Russia
e-mail: e.kudelya@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4802-4729>

Ivan D. Makitruk – Senior Chemical Laboratory Assistant, LLC «Petroanalytica»
17 Bumazhnaya str. liter A, St. Petersburg, 190020, Russia
e-mail: ivan.makitruk@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-7762-9517>

Natalia Yu. Pilyavskaya – Production Manager, LLC «Petroanalytica». Expert in the field of intra-laboratory control, reference materials, test-methods of oil and petroleum products
17 Bumazhnaya str. liter A, St. Petersburg, 190020, Russia
e-mail: n.pilyavskaya@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7055-9457>

Dmitry A. Virki – General Director, LLC «Petroanalytica»
17 Bumazhnaya str. liter A, St. Petersburg, 190020, Russia
e-mail: d.virki@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7055-9457>

Andrey V. Bulatov – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Saint Petersburg State University Institute of Chemistry, Professor of the Russian Academy of Sciences; Researcher, LLC «Petroanalytica»
26 Universitetskii ave., St. Petersburg, 198504, Russia
e-mail: a.bulatov@petroanalytica.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2405-8500>