

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ
И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и обработки энергоносителей

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 662.99:669.013;669.04(073)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева, А.А. Бойцова*, СПб, 2019. 103 с.

Изложены цели и задачи дисциплины «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Даны краткие теоретические сведения по оптическим методам анализа, представлены основные расчетные формулы.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Научный редактор проф. *М.К. Рогачев*

Рецензент проф. *Н.А. Чарыков* (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет))

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» относится к вариативной части ОПОП по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Целью дисциплины является получение будущим специалистом знаний в области химической технологии. Для исследования исходных продуктов необходимо изучить и установить состав исходного и конечного материала, полученного в ходе технологической переработки. В данной дисциплине рассматриваются приборы для контроля состава различного сырья.

В результате изучения данной дисциплины и выполнения лабораторных занятий студент должен

знать:

-методы исследования и способы переработки углеводородного сырья;

-технологические схемы, основные параметры процессов, материальные балансы установок первичной переработки и глубокой переработки нефтяного сырья, а также твердых горючих ископаемых

уметь:

-анализировать информацию, выдвигать обоснованные гипотезы и предположения;

-выполнять расчеты материальных и тепловых балансов установок;

-основы теории процесса в химическом реакторе, методику выбора реактора и расчета процесса в нем; основные реакционные процессы и реакторы химической и нефтехимической технологии.

I. ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНАЯ МАССА НЕФТЕПРОДУКТОВ

I.1. Плотность

Плотность является одной из важнейших физических величин для всех веществ, в том числе и для нефти и нефтепродуктов. В системе СИ единицей плотности является килограмм на кубический метр ($\text{кг}/\text{м}^3$). На практике чаще применяют относительную плотность.

Для жидкого нефтепродукта относительная плотность - это безразмерная величина. Определяется она отношением истинной плотности к плотности дистиллированной воды взятой при определенной температуре. Обозначается она ρ_4^t , где t_1 - температура воды, $^{\circ}\text{C}$ (К), t_2 - температура нефтепродукта, $^{\circ}\text{C}$ (К). В России стандартными были приняты температуры для воды 4°C , для нефтепродукта 20°C .

В США, Англии и других странах были приняты температуры для воды и нефтепродукта равные 15°C .

С ростом температуры плотность уменьшается. Для большинства нефтей и нефтяных фракций данная зависимость носит линейный характер и определяется с помощью формулы Д.И. Менделеева:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20) \quad (1.1)$$

где ρ_4^t - относительная плотность при температуре t ; ρ_4^{20} - относительная плотность при температуре 20°C ; α - средняя температурная поправка относительной плотности на один градус. Значения температурной поправки приведены в таблице 1.

Данную формулу можно применять для нефтепродуктов в узком интервале температур от 0 до 50°C . В основном в этих нефтепродуктах содержится относительно небольшое количество твердых парафинов и ароматических углеводородов. При высоких температурах плотность нефтепродуктов можно определить с помощью графика (рис.1) или номограммы (рис.2 и рис.3). Эти номограммы дают хорошие результаты при давлении до $1,5$ МПа.

В некоторые формулы, применяемые в практических расчетах нефтезаводских процессов входит значение плотности ρ_{15}^{15} . Пересчитать ее можно следующим образом:

$$\rho_4^{20} = \rho_{15}^{15} - 5\alpha \quad (1.2)$$

Плотность является аддитивным свойством, поэтому при смешении различных нефтепродуктов смеси может быть легко определена. В зависимости от способа выражения состава смеси для расчета применяются следующие уравнения:

- По заданным массам компонентов:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{m}{\sum(\frac{m_i}{\rho_i})} \quad (1.3)$$

- По массовым долям:

-

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{\sum(\frac{x_i}{\rho_i})} \quad (1.4)$$

- По объемным долям:

-

$$\rho_{\text{см}} = \sum x_{Vi} \rho_i \quad (1.5)$$

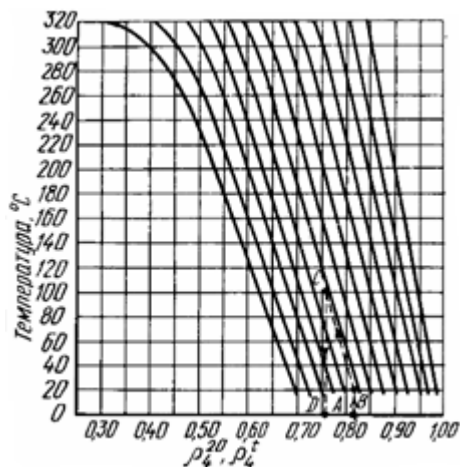


Рис. 1. Зависимость относительной плотности жидких нефтепродуктов от температуры

Таблица 1.

Средняя температурная поправка относительной плотности

Плотность, г/см ³	α	Плотность, г/см ³	α
0,6900 – 0,6999	0,000910	0,8500 – 0,8599	0,000699
0,7000 – 0,7099	0,000897	0,8600 – 0,8699	0,000686
0,7100 – 0,7199	0,000884	0,8700 – 0,8799	0,000673
0,7200 – 0,7299	0,000870	0,8800 – 0,8899	0,000660
0,7300 – 0,7399	0,000857	0,8900 – 0,8999	0,000647
0,7400 – 0,7499	0,000844	0,9000 – 0,9099	0,000633
0,7500 – 0,7599	0,000831	0,9100 – 0,9199	0,000620
0,7600 – 0,7699	0,000818	0,9200 – 0,9299	0,000607
0,7700 – 0,7799	0,000805	0,9300 – 0,9399	0,000594
0,7800 – 0,7899	0,000792	0,9400 – 0,9499	0,000581
0,7900 – 0,7999	0,000778	0,9500 – 0,9599	0,000567
0,8000 – 0,8099	0,000765	0,9600 – 0,9699	0,000554
0,8100 – 0,8199	0,000752	0,9700 – 0,9799	0,000541
0,8200 – 0,8299	0,000738	0,9800 – 0,9899	0,000522
0,8300 – 0,8399	0,000725	0,9900 – 0,9999	0,000515
0,8400 – 0,8499	0,000712		

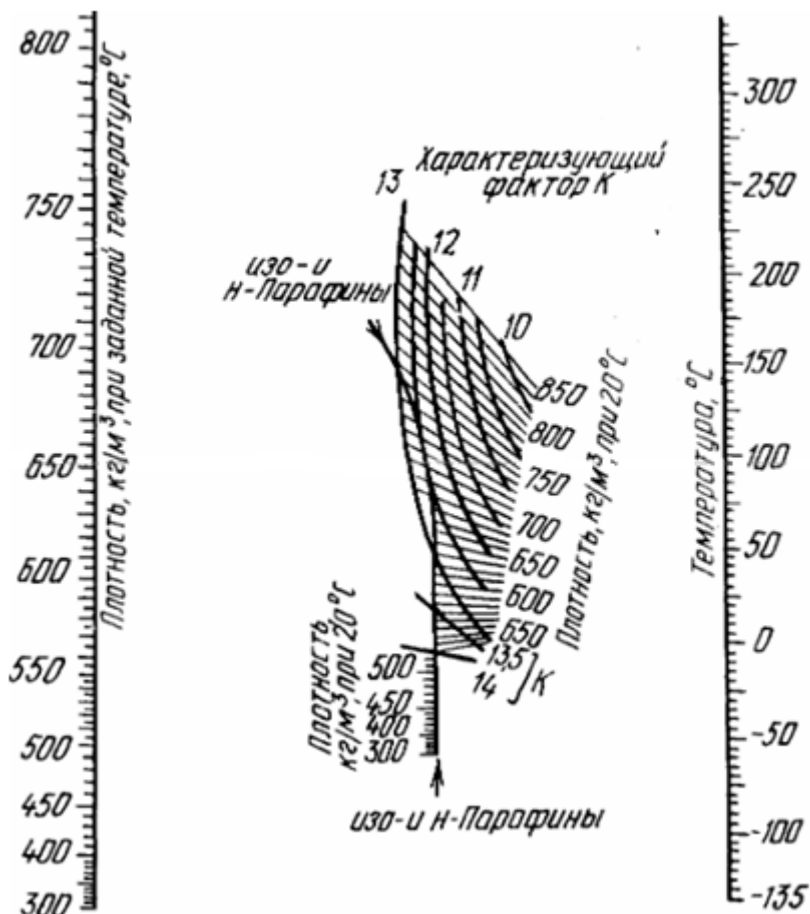


Рис.2 Зависимость плотность - температура для жидких нефтяных фракций при постоянном давлении (область низких температур)

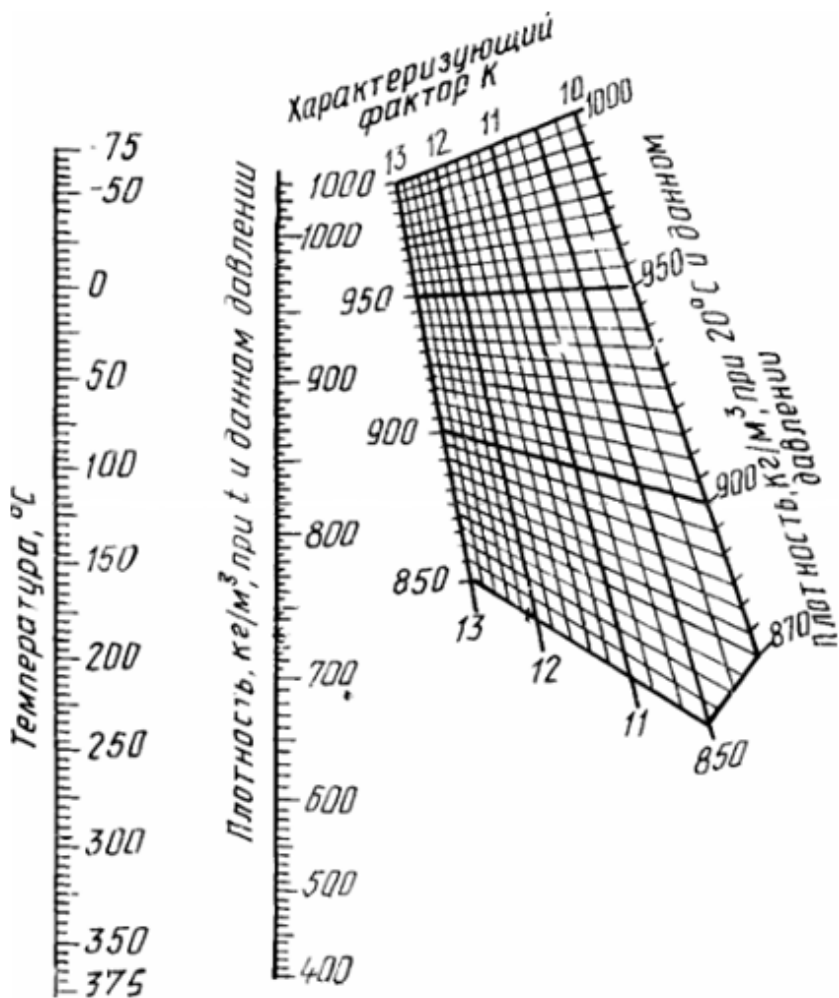


Рис.3 Зависимость - температура для жидких нефтяных фракций при постоянном давлении (область высоких температур)

1.2 Молярная масса

В СИ необходимо четко различать безразмерную величину — молярную массу M с единицей СИ - килограмм на моль (кг/моль)

и дольными единицами. Численные значения относительной молекулярной массы и молярной массы, выраженной в граммах на моль (килограммах на киломоль), совпадают. В нефтезаводских расчетах обычно используют единицу измерения молярной массы килограмм на киломоль (кг/кмоль).

Для нефти, нефтяных фракций и нефтепродуктов под понятием “молярная масса” подразумевается ее среднее значение, которое находится экспериментально или расчетом по эмпирическим зависимостям.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций молярная масса растет. Эта закономерность лежит в основе формулы Б.М.Воинова [2, 3] для определения молярной массы M нефтяной фракции.

Для парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций она записывается в виде

$$M = 60 + 0,3t_{\text{ср.м.}} + 0,001t_{\text{ср.м.}}^2 \quad (1.6)$$

или

$$M = 52,63 - 0,246T_{\text{ср.м.}} + 0,001T_{\text{ср.м.}}^2 \quad (1.7)$$

Более точные результаты дает эта формула с учетом характеризующего фактора K :

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04)t_{\text{ср.м.}} + (0,0003K - 0,00245)t_{\text{ср.м.}}^2 \quad (1.8)$$

или

$$M = (40,28K - 411,66) + (2,0977 - 0,208K)T_{\text{ср.м.}} + (0,0003K - 0,00245)T_{\text{ср.м.}}^2 \quad (1.9)$$

По формуле (9) можно определить молярную массу фракций, выкипающих до 350°C со средней относительной ошибкой 5%.

Пример 1.1 В качестве сырья каталитического риформинга для получения ксилолов используется узкая бензиновая фракция 120-140°C плотность $\rho_4^{20} = 0,7513$. Известно содержание (в молярных долях) в сырье 5-градусных фракций: 120-125 °C – 0,20; 125-130 °C – 0,24; 130-135°C – 0,30; 135-140°C – 0,26.

Найти среднюю молярную массу сырья.

Решение. Вначале определим средние арифметические температуры кипения 5-градусных фракций:

$$t_1 = \frac{120+125}{2} = 122,5 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_2 = \frac{120+130}{2} = 127,5 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$t_3 = 132,5 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_4 = 137,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Найдем среднюю молярную температуру кипения сырья:

$$t_{\text{ср.м}} = \sum x_i t_i = 0,20 \cdot 122,5 + 0,24 \cdot 127,5 + 0,230 \cdot 132,5 + 0,26 \cdot 137,5 = 10,6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Пересчитаем ρ_4^{20} на ρ_{15}^{15} (формула 1.2):

$$\rho_{15}^{15} = 0,7513 + 5 \cdot 0,000813 = 0,7554.$$

Определим характеризующий фактор:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{130,6 + 273}}{0,7554} = 11,9$$

Теперь можно подсчитать среднюю молярную массу сырья по формуле (1.8):

$$M = (7 \cdot 11,9 - 21,5) \cdot (0,76 - 0,04 \cdot 11,9) \cdot 130,6 + (0,0003 \cdot 11,9 - 0,00245) \cdot 130,6^2$$

$$= 117,99 \approx 118 \text{ кг/моль}.$$

Зависимость между молярной массой и плотностью выражает формула Крэга:

$$M = \frac{44,29\rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}.$$

Молярную массу смеси рассчитывают по правилу аддитивности исходя из известного состава и молярных масс компонентов,

$$M = \sum M_i x_i, \quad M = \frac{1}{\sum (x_i/M_i)}.$$

Пример 1.2 Смешали 27 кг масляной фракции I ($\rho_4^{20} = 0,8647$) и 63 кг масляной фракции II ($\rho_4^{20} = 0,8795$). Определить молярную массу смеси.

Решение. Найдем плотность для фракции I:

$$\rho_{15}^{15} = 0,8647 + 5 \cdot 0,000686 = 0,8681,$$

для фракции II

$$\rho_{15}^{15} = 0,8795 + 5 \cdot 0,00067 = 0,8829.$$

По формуле (1.4) определим молярную массу каждой фракции:

$$M_1 = \frac{44,29 \cdot 0,8681}{1,03 - 0,8681} = 237,5 \text{ кг/моль};$$

$$M_2 = \frac{44,29 \cdot 0,8829}{1,03 - 0,8829} = 265,8 \text{ кг/моль}.$$

Зная количество фракций, определим их массовые доли:

$$x_1 = \frac{27}{27 + 63} = 0,3; \quad x_2 = \frac{63}{27 + 63} = 0,7.$$

Молярная масса смеси

$$M = \frac{1}{\frac{0,3}{237,5} + \frac{0,7}{265,8}} = 256,6 \text{ кг/моль.}$$

ЗАДАЧИ

1.1 Нефть находится в резервуаре при температуре 12 °С. Определить ее плотность (относительную) в данных условиях, если $\rho_4^{20} = 0,8675$.

1.2 При перекачке нефти по нефтепроводу ее температура изменяется от 8 до 15 °С. Найти относительную плотность нефти в начальной и конечной точках транспортировки, если ее $\rho_4^{20} = 0,851$.

1.3 Нефть закачали в резервуар при температуре 15°С; плотность, определенная нефтенденсиметром, составила 0,845. На следующий день температура нефти поднялась до 25 °С. Определить ее плотность при этой температуре.

1.4 Дизельная фракция 180-230 °С на выходе из холодильника атмосферно-вакуумной трубчатки (установка АВТ) имеет температуру 30°С. Найти ее относительную плотность при этой температуре, $\rho_4^{20} = 0,8364$.

1.5 Самотлорская нефть имеет плотность при 20 °С 852,5 кг/м³. Определить ее относительную плотность ρ_{15}^{15} .

1.6 Плотность керосинового дистиллята (фракция 120-230°С) при температуре 27 °С равна 805 кг/м³. Найти $\rho_4^{20} = 0,8364$.

1.7 Бензиновая фракция ($\rho_4^{20} = 0,7486$) нагревается в теплообменнике от 30 до 52 °С. Определить изменение относительной плотности этой фракции.

1.8 В топливный бак автомобиля залили при температуре 5 °С 30 л бензина А-76 ($\rho_4^{20} = 0,7650$). Определить массу заправленного в этих условиях бензина.

1.9 Средняя молярная температура кипения легкой нефтяной фракции равна 97°С, характеризующий фактор - 12,3. Определить ее относительную плотность ρ_4^{20} .

1.10 Температура 50%-го отгона нефтепродукта равна 145°C. Найти его ρ_{15}^{15} если $K=11,3$.

1.11 Мазут выходит из колонны К-2 атмосферной трубчатки (установка АТ) с температурой 330°C. Определить его плотность при этой температуре, если известны $\rho_4^{20} = 0,961$ и $K=10,1$.

1.12 Дизельная фракция ($\rho_4^{20} = 0,845$, $K = 11,3$) нагревается в промежуточном теплообменнике до 210°C. Найти ее плотность при этой температуре.

1.13 Для проведения испытаний приготовили пробу бензина, состоящего из 5 кг прямогонной бензиновой фракции ($\rho_4^{20} = 0,769$) и 15 кг бензина каталитического крекинга ($\rho_4^{20} = 0,7623$). Определить относительную плотность (ρ_4^{20}) полученной смеси.

1.14 Для получения товарного масла смешивают две масляные фракции в соотношении 1:3 (по объему). Их относительные плотности (ρ_4^{20}) равны соответственно 0,8793 и 0,8576. Найти ρ_4^{20} смеси.

1.15 Найти молярные массы прямогонных бензиновых фракций, если их средние температуры кипения $t_{ср.м}$ равны 115 °С и 132°C.

1.16 Компонент дизельного топлива имеет среднюю молярную температуру кипения 274 °С, его характеризующий фактор 10,8. Рассчитать молярную массу компонента.

1.17 Бензин-растворитель БР-1 "Галоша" характеризуется $t_{ср.м} = 97$ °С и $K=12,5$. Какова его молярная масса?

1.18 Плотность авиакеросина при 20 °С составляет 776 кг/м³. Определить его среднюю молярную массу.

1.19 Для летнего дизельного топлива $\rho_4^{20} = 0,8546$. Какова его молярная масса?

1.20 Эталонная смесь приготовлена из изооктана и *n*-гептана, взятых в отношении 9:1 по массам. Найти среднюю молярную массу смеси.

1.21 Проба товарного бензина состоит из следующих компонентов:

	Число молей	Молярная масса, кг/кмоль
Прямогонная фракция	21	108
Бензин каталитического крекинга	46	131
Алкилат	33	119

Определить среднюю молярную массу бензина.

II. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ. КРИТИЧЕСКИЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ. ФУГИТИВНОСТЬ

II.1 Давление насыщенных паров.

Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре. При проведении практических расчетов исходя из допущения, что при испарении узкой нефтяной фракции состав паровой и жидкой фаз существенно не меняется, т.е. давление насыщенных паров зависит только от температуры. На этом базируются различные формулы [1], из которых чаще других используется формула Ашворта:

$$\lg(p_n - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68f(T)}{f(T_0)}, \quad (2.1)$$

где p_n - давление насыщенных паров при температуре T , Па; T_0 - средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, К.

Функции температур $f(T)$ и $f(T_0)$ выражается уравнением

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6} - 1. \quad (2.2)$$

Значения функции при различных температурах даны в [2,3].

Формула Ашворта дает достаточно хорошие результаты, однако применима только при атмосферном давлении.

Пример 2.1 Определить давление насыщенных паров узкой бензиновой фракции при 150 °С, если средняя температура кипения этой фракции составляет 95 °С.

Решение. Для подсчета давления насыщенных паров воспользуемся формулой Ашворта (2.1).

Определим вначале значение функции $f(T)$ и $f(T_0)$ для температур 150 °С и 95 °С, причем для температуры 95 °С с помощью интерполяции: $f(T)=4,48$ и $f(T_0)=5,73$.

Найденные значения подставляем в формулу (2.1):

$$\lg(\rho_{n_i} - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68 \cdot 4,48}{5,73} = 5,576;$$

$$\lg(\rho_{n_i} - 3158) = 5,576.$$

По таблицам антилогарифмов или с помощью микрокалькулятора определяем:

$$\rho_{n_i} - 3158 = 376704;$$

$$\rho_{n_i} = 376704 + 3158 = 379862 \text{ Па.}$$

При необходимости пересчета давления насыщенных паров с одной температуры на другую или средней температуры кипения нефтепродукта при изменении давления используют номограммы [2,3]. Номограмма известна также как график Кокса, применимый для узких нефтяных фракций.

Пример 2.2 Средняя температура кипения узкой бензиновой фракции при атмосферном давлении ($\approx 1 \cdot 10^5$ Па) составляет 127 °С. Найти ее температуру кипения при давлении $2 \cdot 10^5$ Па.

Решение. На графике Кокса [2,3] находим точку с координатами 10^5 Па и 127 °С (400 К). Из найденной точки проводим равноудаленную от двух соседних лучей прямую до пересечения с вертикалью, соответствующей давлению $2 \cdot 10^5$ Па. Из полученной точки проводим горизонталь, параллельную оси абсцисс, до пересечения с осью ординат, на которой получим точку, соответствующую темпе-

ратуре 151 °С (424 К). Эта температура и является температурой кипения фракции при давлении $2 \cdot 10^5$ Па.

Пример 2.3 При вакуумной разгонке нефтяного остатка в стандартном аппарате АРН-2 при давлении 133,3 Па была получена фракция 196-213°С. Каковы пределы выкипания этой фракции при атмосферном давлении?

Решение. Воспользуемся номограммой [2,3]. На правой шкале отметим остаточное давление 133,3 Па (1 мм рт.ст.), на левой - температуры начала и конца кипения фракции при данном давлении. Тогда на средней шкале получим точки, соответствующие температурам кипения при атмосферном давлении: 400 °С и 420 °С. Таким образом, искомая фракция выкипает в пределах 400-420 °С при атмосферном давлении.

II.2 Критические и приведенные параметры

При определенных значениях температуры и давления двухфазная система (жидкость - пар) может переходить в однофазную (пар), которая характеризует критическое состояние вещества. Температуру и давление, соответствующие этому состоянию, называют **критическими**. Для многих индивидуальных углеводородов они известны и приведены в различных литературных источниках [4, 5]. Приблизительно критические параметры нефтяных фракций определяют с помощью графика (рис. 1.2) по известным молярным массам, средним температурам кипения и относительной плотности.

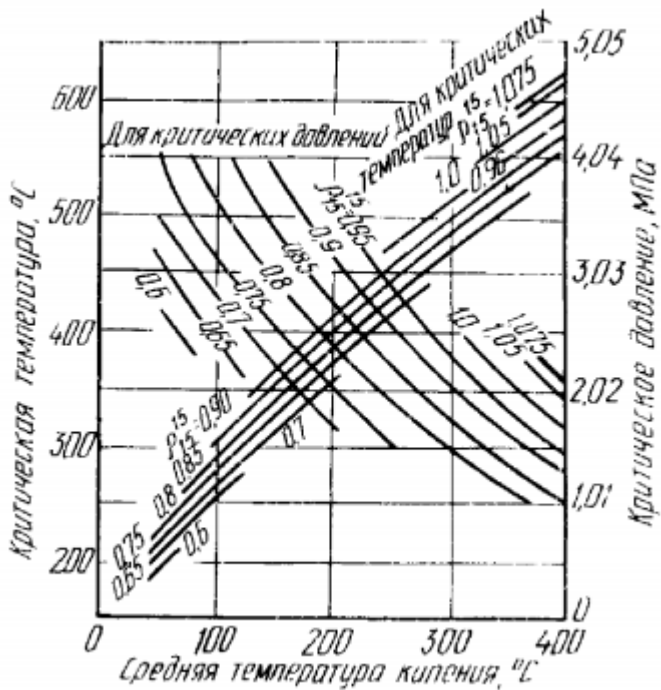


Рис.4 График для определения критических температур и давлений нефтепродуктов разной плотности

Более точно критическую температуру $T_{кр}$ (в кельвинах) и давление $P_{кр}$ (в паскалях) можно найти по уравнениям:

$$T_{кр} = 355 + 0,97a + 0,00049a^2; \quad (2.3)$$

$$P_{кр} = k_p \frac{T_{кр} \cdot 10^5}{M}. \quad (2.4)$$

Константы a и k_p , входящие в уравнения (2.3) и (2.4), рассчитываются по формулам:

$$a = (1,8T_{ср.м} - 359) \rho_{15}^{15}; \quad (2.5)$$

$$k_{cp} = 5,53 + 0,855 \frac{t_{70} - t_{10}}{60}, \quad (2.6)$$

где t_{10} , t_{70} - температуры отгона 10% и 70% нефтепродукта по ГОСТ 2177-82, °С.

Константа k_p имеет численные значения для парафиновых углеводородов 5,0-5,3; нафтеновых 6,0; ароматических 6,5-7,0; нефтепродуктов прямой перегонки 6,3-6,4 [2]. При определении константы вместо средней молярной температуры кипения нефтяной фракции приближенно можно взять температуру ее 5%-го отгона. Последняя также входит в упрощенную формулу подсчета критической температуры [1]:

$$T_{кр} = 1,05T_{кр} + 146. \quad (2.7)$$

При расчете тепловых и некоторых других свойств нефтепродуктов применяют так называемые приведенные температуру и давление.

Приведенная температура ($T_{пр}$) представляет отношение температуры нефтепродукта (T , К) в заданных условиях его критической температуре ($T_{кр}$, К):

$$T_{пр} = T/T_{кр} \quad (2.8)$$

Приведенное давление ($p_{пр}$) - это отношение давления в системе (p , Па), в которой находится нефтепродукт, к его критическому давлению ($p_{кр}$, Па):

$$p_{пр} = p/p_{кр} \quad (2.9)$$

Пример 2.4 Керосиновый дистиллят самотлорской нефти имеет фракционный состав: 10% - 132 °С, 50% - 180 °С, 70% - 203 °С. Его плотность $\rho_4^{20} = 0,7945$, молярная масса $M=156$ кг/кмоль. Рассчитать критическую температуру и давление дистиллята.

Решение. Критическую температуру находим по формуле (1.2), предварительно подсчитав ρ_{15}^{15} и константу a .

$$\rho_{15}^{15} = 0,7945 + 5 \cdot 0,000778 = 0,7984.$$

Примем вместо $T_{\text{ср.м}}$ температуру 50%-го отгона, выразив ее в кельвинах. Тогда $a = (1,8 \cdot 453 - 359) \cdot 0,7984 = 364,4$ и $T_{\text{кр}} = 355 + 0,97 \cdot 364,4 - 0,00049 \cdot 364,4 = 643,4$ К. Критическое давление найдем по формуле (2.4), определив вначале константу k_p .

$$k_p = 5,53 + 0,855 \cdot \frac{203 - 132}{60} = 6,54;$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{6,54 \cdot 643,4 \cdot 10^5}{156} = 2697331 \text{ Па} \approx 2,7 \text{ МПа}$$

Пример 2.5 Определив приведенные температуру и давление для бензиновой фракции ($\rho_{15}^{15} = 0,75$; $t_{\text{ср.м}} = 100$ °С) при 150 °С и 2 МПа.

Решение. Найдем вначале по графику (см. рис. 4) критические параметры бензиновой фракции:

$$t_{\text{кр}} = 275 \text{ °С}; p_{\text{кр}} = 3,16 \text{ МПа}.$$

По формулам (2.3) и (2.4) определим приведенные параметры:

$$T_{\text{пр}} = \frac{150 + 273}{275 + 273} = 0,77; \quad P_{\text{пр}} = \frac{2}{3,16} = 0,63.$$

II.3 Фугитивность.

Нефтепродукты и их пары не всегда являются идеальными системами. При невысоких давлениях и повышенных температурах они подчиняются законам Рауля и Дальтона

$$p_{n_i} x'_i = p y'_i \quad (2.10)$$

$$\frac{y'_i}{x'_i} = \frac{P_{n_i}}{p} = k_i, \quad (2.11)$$

где x'_i, y'_i ; - молярная доля i -го компонента в жидкой и паровой фазе; P_{n_i} ; - давление насыщенных паров i -го компонента, Па; p - общее давление в системе, Па; k_i ; - константа фазового равновесия.

Большие давления и низкие температуры вызывают более или менее значительное отклонение от идеального состояния, и в расчетные формулы необходимо вводить поправки. В этих случаях выражение для константы фазового равновесия (1.20) можно записать в виде

$$k_i = f_i^{жс} / f_i^n \quad (2.12)$$

или

$$f_i^{жс} x'_i = f_i^n y'_i. \quad (2.13)$$

Здесь величины $f_i^{жс}$ и f_i^n представляют собой **фугитивность** жидкости и ее паров. Фугитивность измеряется в тех же единицах, что и давление, и заменяет его в уравнениях идеального состояния. Это позволяет использовать последние для реальных газов и жидкостей.

В общем случае фугитивность является функцией приведенных температуры и давления. Для практических целей фугитивность находят по графикам [1,2,6,7], один из которых приведен на рис. 5.

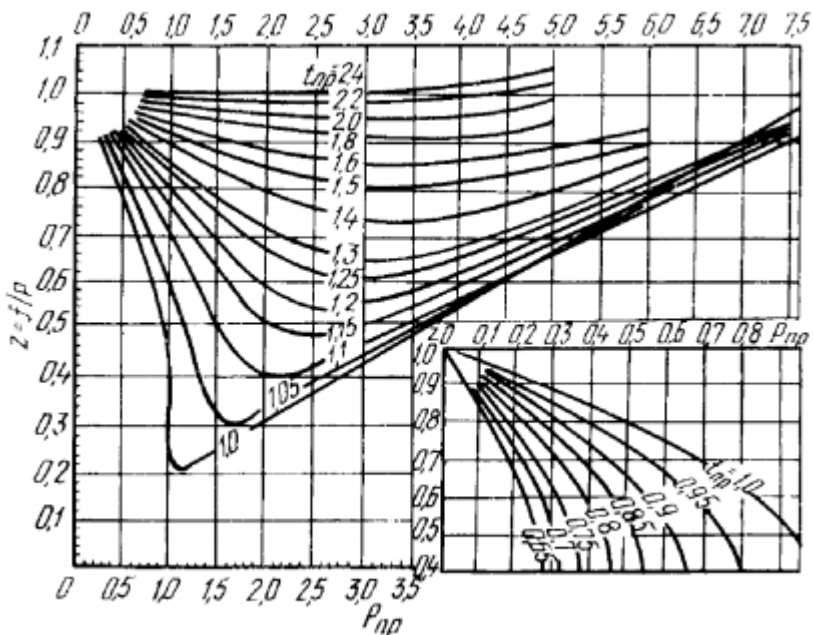


Рис. 5 График для определения коэффициента фугитивности (сжимаемости) нефтепродуктов

Ось ординат этого графика представляет собой отношение фугитивности к реальному давлению:

$$z = f/p. \tag{2.14}$$

Безразмерная величина z носит название коэффициента фугитивности. Иногда его называют коэффициентом сжимаемости [7]. Хотя коэффициент сжимаемости имеет несколько иной физический смысл, при проведении приближенных расчетов можно допустить равенство названных коэффициентов.

Пример 2.6 Найти фугитивность фракции 62-85 °С при 220 °С и 2,5 МПа. Критические параметры $t_{кр}=247$ °С и $p_{кр}=3,56$ МПа.

Решение. Определим приведенные температуру и давление:

$$T_{\text{пр}} = \frac{220 + 273}{247 + 273} = 0,95; \quad p_{\text{пр}} = \frac{2,5}{3,56} = 0,7.$$

По графику (см. рис. 5) находим коэффициент сжимаемости $z=0,57$. По формуле (2.14) фугитивность равна $f=zp=1,43$ МПа.

Пример 2.7 Определить константу фазового равновесия k для n -пентана при 115 °С и $1,2$ МПа. Его критические параметры: $p_{\text{кр}}=3,34$ МПа; $t_{\text{кр}}=197,2$ °С.

Решение. Найдем фугитивность для паровой фазы n -пентана. Приведенные параметры

$$T_{\text{пр}} = \frac{115 + 273}{197,2 + 273} = 0,82; \quad p_{\text{пр}} = \frac{1,2}{3,34} = 0,36.$$

По графику (см. рис. 5) определим $z = 0,76$ и $f = 0,76 \cdot 1,2 = 0,91$ МПа. Жидкая фаза находится при той же температуре, но под давлением собственных насыщенных паров p_n , которое определим по графику Кокса [2,3]: $p_n = 0,8$ МПа. Приведенное давление в этом случае

$$p_{\text{пр}} = \frac{p_n}{p_{\text{кр}}} = \frac{0,8}{3,34} = 0,24.$$

Коэффициент сжимаемости для жидкой фазы $z = 0,81$, фугитивность жидкой фазы $f^{\text{жс}} = 0,81 \cdot 0,8 = 0,65$ МПа. Константа фазового равновесия определится как отношение фугитивностей

$$k = \frac{f^{\text{жс}}}{f^n} = \frac{0,65}{0,91} = 0,71.$$

Кроме рассмотренного способа, константу фазового равновесия можно находить по номограммам [2,3].

ЗАДАЧИ

2.1 Сырье каталитического риформинга имеет температурные пределы выкипания 120-140°C. Найти давление его насыщенных паров при 240°C.

2.2 Бензин-растворитель БР-1 имеет среднюю температуру кипения 98°C. Каково давление его насыщенных паров при 25°C?

2.3 В соответствии с нормами давление насыщенных паров товарного бензина АИ-93 при 38°C равно 66 660 Па. Каким будет это давление при 25°C?

2.4 Давление насыщенных паров нефтяной фракции при 20°C составляет 4950 Па. Каким оно станет, если фракцию нагреть до 62°C?

2.5 Температура отбора бокового масляного нагона вакуумной колонны составляет 275°C при остаточном давлении 5333 Па. Какая температура будет соответствовать атмосферному давлению?

2.6 Определить критические температуру и давление бензиновой фракции лугинецкой нефти, если известны ее плотность $\rho_4^{20} = 0,7485$ и фракционный состав: 10% - 55°C; 50% - 108°C и 70% - 129°C.

2.7 Найти приведенные температуру и давление масляной фракции при 400°C и 15 МПа. Характеристика фракции: $t_{ср.м}=410^\circ\text{C}$, $\rho_4^{20} = 0,8711$, $M=315\text{кг/кмоль}$, константа $k_p=6,4$.

2.8 Определить фугитивность паров узкой бензиновой фракции при 240°C и 2,1 МПа, если ее критические параметры $t_{кр}=269^\circ\text{C}$ и $P_{кр}=2,75\text{ МПа}$.

2.9 Узкая бензиновая фракция характеризуется следующими показателями: $t_{ср.м}=130^\circ\text{C}$, $\rho_4^{20} = 0,7538$, $M=114\text{ кг/моль}$, $k_p=6,3$. Определить фугитивность ее жидкой и паровой фаз при $t=220^\circ\text{C}$ и $p=1,6\text{ МПа}$.

2.10 Критическая температура *n*-бутана равна 152°C, критическое давление - 3,5 МПа. Найти фугитивность его паров при 200°C и 4 МПа.

2.11 Используя графики (см. рис.4, 5), определить константу фазового равновесия *n*-гептана при 190°C и 1,1 МПа.

2.12 Сверху отбензинивающей колонны ($t=120^{\circ}\text{C}$, $p=0,5$ МПа) отбирается головная бензиновая фракция, средняя молярная температура кипения которой равна 92°C . Найти константу фазового равновесия бензина, если его критические температура и давление составляют 252°C и $2,9$ МПа.

III. ВЯЗКОСТЬ

Вязкость жидкости. Это свойство оказывать сопротивление движению. В нефтепереработке различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Динамическая вязкость μ характеризует внутреннее трение жидкости и входит в известное уравнение Ньютона [8]. Единица измерения динамической вязкости в СИ - паскаль на секунду (Па·с). В технологических расчетах чаще используется **кинематическая вязкость** ν , представляющая собой отношение динамической вязкости к плотности при одной и той же температуре: $\nu=\mu/\rho$. Единицей кинематической вязкости в СИ является квадратный метр на секунду ($\text{м}^2/\text{с}$). Дольная единица квадратный миллиметр на секунду ($\text{мм}^2/\text{с}$) соответствует одному сантистоксу. Для характеристики вязких нефтепродуктов иногда применяют **условную вязкость** (ВУ). Она выражается отношением времени истечения 200 мл нефтепродукта из стандартного вискозиметра при температуре испытания к времени истечения такого же количества дистиллированной воды при 20°C . Условная вязкость измеряется в градусах ВУ.

Вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. При необходимости вязкость несложно пересчитать с одной температуры на другую с помощью номограммы [2,3]. Номограмма дает возможность по двум известным величинам вязкости при любых температурах методом интер- или экстраполяции найти вязкость того же нефтепродукта для заданной температуры.

Пример 3.1 Условная вязкость масляной фракции при 100 и 50°C равна соответственно $2,6$ и 20°ВУ . Найти ее условную вязкость при 70°C .

Решение. Для нахождения неизвестной вязкости воспользуемся номограммой [2,3]. На координатной сетке номограммы обозначим две точки с координатами $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,6\text{ }^{\circ}\text{ВУ}$ и $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{ВУ}$. Через найденные точки A и B проведем прямую. Отметим точку C , где прямая пересечет вертикаль, соответствующую $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проецируя точку C на ось ординат, получим значение условной вязкости при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\text{ВУ}_{70}=7,1$.

Качество масел зависит от степени изменения вязкости с повышением температуры. Оценка вязкостно-температурных свойств производится по показателю, который называют **индексом вязкости** - ИВ. Индекс вязкости определяется по номограмме [2,3] по известным значениям кинематической вязкости при двух температурах (обычно 50 и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). С улучшением качества масла его индекс вязкости возрастает.

Пример 3.2 Вязкость моторного масла при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $10,5\text{ мм}^2/\text{с}$, а при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $59\text{ мм}^2/\text{с}$. Определить индекс вязкости масла.

Решение. На ординатных осях вязкости и температуры отметим точки, соответствующие величинам $v_{50}=10,5\text{ мм}^2/\text{с}$ и $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, и проведем через них прямую линию. Вторую линию проведем через две другие точки: $v_{50}=59\text{ мм}^2/\text{с}$ и $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точка пересечения двух прямых будет находиться на кривой, обозначенной 100 . Следовательно, индекс вязкости масла равен 100 ($\text{ИВ}=100$).

С повышением давления вязкость нефтепродуктов возрастает, хотя и не столь значительно, как с ростом температуры. Для расчетов можно принять, что до 4 МПа вязкость нефтепродуктов не зависит от давления.

Вязкость смесей жидкостей не может быть определена по правилу аддитивности, поэтому при смешении двух или более нефтепродуктов вязкость полученной смеси целесообразно определять экспериментально. Однако для приближенной оценки иногда используются эмпирическими формулами или номограммами, разработанными на их основе [1, 2, 6]. Наиболее часто применяют номограмму [2,3], которая позволяет определить вязкость смеси двух нефтепродуктов, взятых в известных соотношениях, или, наоборот, найти соотношение компонентов для получения продукта заданной вязкости.

На номограмме для удобства отложены значения вязкости в квадратных миллиметрах на секунду ($\text{мм}^2/\text{с}$) и ВУ, причем правая ось ординат предназначена для менее вязкого компонента А, левая - для более вязкого компонента В. Следует иметь в виду, что надежность результатов возрастает при работе со смесями, приготовленными из близких по вязкостным свойствам компонентов.

Пример 3.3 Смесь составлена из компонентов А ($v_{50}=12,5 \text{ мм}^2/\text{с}$) и В ($v_{50}=60 \text{ мм}^2/\text{с}$). Определить: а) вязкость смеси, состоящей из 40% компонента А и 60% компонента В (по объему); б) соотношение в смеси компонентов А и В, при котором кинематическая вязкость $v_{50}=39 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Решение. На координатных осях номограммы [2,3], соответствующих 100% компонента А и 100% компонента В, отложим значения вязкости 12,5 и 60 $\text{мм}^2/\text{с}$ и соединим полученные точки m и n прямой линией. Прямая mn характеризует вязкость смеси в зависимости от соотношения компонентов. Для ответа на первый вопрос из точки на оси абсцисс, отвечающей составу смеси (40% А и 60% В), восставим перпендикуляр до пересечения с прямой mn . Ордината точки пересечения даст значение кинематической вязкости данной смеси $v_{50}=29,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ (на номограмме - сплошная линия). Ответ на другой вопрос находится следующим образом. На оси ординат определяем точку с кинематической вязкостью $v_{50}=39 \text{ мм}^2/\text{с}$ и через прямую mn проецируем ее на ось абсцисс. Получаем соотношение компонентов А - 25% и В - 75% (пунктирная линия).

ЗАДАЧИ

3.1 Кинематическая вязкость нефти $v_{20}=15,9 \text{ мм}^2/\text{с}$. Определить ее условную и динамическую вязкости при той же температуре, если $\rho_4^{20} = 0,8731$.

3.2 Фракция 240-350 $^{\circ}\text{C}$ соболиной нефти имеет кинематическую вязкость $v_{20}=8,4 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $v_{50}=3,6 \text{ мм}^2/\text{с}$. Найти кинематическую и условную вязкости этой фракции при 70 $^{\circ}\text{C}$.

3.3 Кинематическая вязкость компонента дизельного топлива при 20 $^{\circ}\text{C}$ равна 5,6 $\text{мм}^2/\text{с}$, а при 50 $^{\circ}\text{C}$ - 2,6 $\text{мм}^2/\text{с}$. Какой будет кинематическая вязкость при 0 $^{\circ}\text{C}$?

3.3 Легкий прямогонный масляный дистиллят характеризуется следующими вязкостными показателями: $v_{50}=14,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $v_{100}=3,9 \text{ мм}^2/\text{с}$. Определить индекс вязкости дистиллята.

3.4 Фракция нафтенопарафиновых углеводородов, выделенная из масляного нагона, имеет кинематическую вязкость $v_{50}=31 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $v_{100}=7 \text{ мм}^2/\text{с}$. Каков индекс вязкости фракции?

3.5 Моторное масло с $v_{100}=8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и ИВ=95 эксплуатируется в двигателе автомобиля. Какова будет вязкость масла в момент запуска двигателя при температуре 10°C ?

3.6 Для приготовления смеси взяты базовые масла М-8 ($v_{100}=8 /\text{с}$) и М-14 ($v_{100}=14 /\text{с}$). Найти вязкость смеси при той же температуре, если соотношение компонентов 1: 1 по объему.

3.7 Смесь состоит из 70% масляной фракции I ($v_{50}=14,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) и 30% масляной фракции II ($v_{50}=55 \cdot 10^{-6} /\text{с}$). Определить вязкость смеси при 50°C .

3.8 Приготовили смесь из 35% масляного нагона I и 65% масляного нагона II. Вязкость нагона I $v_{50}=12,5 \text{ м}^2/\text{с}$ и $v_{100}=3,5 \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость нагона II $v_{40}=28,5 \text{ м}^2/\text{с}$. Определить кинематическую вязкость смеси при 40°C .

3.9 Кинематическая вязкость смеси двух масляных дистиллятов $v_{50}=35 \text{ мм}^2/\text{с}$, вязкость каждого из них соответственно 20 и 45 $\text{мм}^2/\text{с}$. Каково соотношение между дистиллятами в смеси?

3.10 В каком соотношении нужно смешать масла условной вязкости $\text{ВУ}_{20}=16$ и $\text{ВУ}_{20}=7,5$, чтобы получить масло с вязкостью $\text{ВУ}_{20}=11$?

IV. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

IV.1 Теплоемкость

К величинам, отражающим тепловые свойства нефтепродуктов, относятся теплоемкость, теплота испарения, энтальпия и некоторые другие. Теплоемкость представляет собой отношение количества теплоты, переданной веществу, к соответствующему изменению его температуры. В зависимости от способа выражения состава вещества различают удельную, молярную и объемную теплоемкости. Чаще применяют удельную теплоемкость, единица ее измере-

ния в СИ - джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К)), допускаются также кратные единицы. С повышением нагрева теплоемкость жидких нефтепродуктов возрастает, поэтому в нефтепереработке приняты истинная и средняя теплоемкости. **Истинная теплоемкость** (c , кДж/(кг·К)) соответствует некоторой фиксированной температуре T и до 200°C определяется по формуле Крэга [1, 9]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,762 + 0,004T). \quad (4.1)$$

Среднюю теплоемкость определяют не при фиксированной температуре, а в интервале температур нагревания или охлаждения, что в большей степени соответствует реальным условиям. Расчет средней теплоемкости производится по уравнению Фортча и Уитмена [1]:

$$c_{cp} = 1,444 + 0,00371t_{cp} (2,1 - \rho_{15}^{15}) \quad (4.2)$$

где t_{cp} - средняя арифметическая температура температурного интервала, °С.

Формулы (1.24) и (1.25) позволяют подсчитать теплоемкость жидких фракций. Теплоемкость наров нефтепродуктов определяется по другим формулам. Так, истинную теплоемкость наров парафинистых нефтепродуктов c_n можно рассчитать по уравнению Бальке [1,2]:

$$c_n = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541} (1,8T + 211) \quad (4.3)$$

Уравнение (1.26) применимо при температурах до 350 °С и небольших давлениях.

Теплоемкости нефтяной фракции и находящихся над ней наров связаны между собой соотношением

$$c_{\text{п}} = c - \frac{0,3768}{\rho_{15}^{15}}. \quad (4.4)$$

Приближенно теплоемкости жидких нефтепродуктов и их паров можно определить по номограмме [2,3].

Пример 4.1 Определить среднюю теплоемкость нефтяной фракции, плотность которой $\rho_4^{20} = 0,8119$, в температурном интервале от 90°C до 130°C .

Решение. Пересчитаем плотность:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5a = 0,8119 + 5 \cdot 0,000752 = 0,8157.$$

Среднюю теплоемкость определим по формуле (4.2):

$$c_{\text{ср}} = 1,444 + 0,00371 \cdot 105 \cdot (2,1 - 0,8157) = 1,97 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Пример 4.2 Найти теплоемкости жидкого бензина ($\rho_{15}^{15} = 0,743$) и его паров при температуре 100°C .

Решение. Теплоемкость жидкой фазы найдем по формуле (1.24):

$$c = \frac{1}{\sqrt{0,743}} (0,762 + 0,0034 \cdot 37) = 2,35 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

По формуле (1.26) определим теплоемкость паров:

$$c_{\text{п}} = \frac{4 - 0,743}{1541} (1,8 \cdot 373 + 211) = 1,86 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теплоемкость смесей нефтепродуктов подсчитывается по правилу аддитивности: $c_{\text{см}} = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n = \sum c_i x_i$.

IV.2 Теплотаиспарения

Эта величина характеризует количество теплоты, поглощаемой жидкостью при переходе ее в насыщенный пар. Удельная теплота испарения выражается в СИ в джоулях на килограмм или чаще в килоджоулях на килограмм.

Теплоту испарения индивидуальных углеводородов можно найти в литературе [4, 5].

Для нефтяных фракций существуют различные и графические методы определения теплоты испарения [1, 2]. Для парафинистых низкокипящих нефтепродуктов применимо уравнение Крэга

$$L = \frac{1}{\rho_{15}^{15}} (354,1 - 0,3768T_{\text{ср.м}}), \quad (4.5)$$

где L – удельная теплота испарения, кДж/кг.

Возможен расчет теплоты испарения по разности энтальпий паровой I_t^n и жидкой $I_t^{жс}$ фаз, взятых при одинаковой температуре и давлении: $L = I_t^n - I_t^{жс}$.

Пример 4.3 Определить теплоту испарения узкой бензиновой фракции 62-85 °С, если ее плотность $\rho_{15}^{15} = 0,7056$ и средняя молярная температура кипения $t_{\text{ср.м}} = 74$ °С.

Решение. Расчет теплоты испарения ведем по формуле Крэга (1.28):

$$L = \frac{1}{0,7056} (354,1 - 0,3768 \cdot 74) = 16,5 \text{ кДж/кг}$$

IV.3 Энтальпия

Удельная энтальпия жидких нефтяных фракций выражает количество теплоты (в джоулях или килоджоулях), которое необходимо сообщить 1 кг (1 кмоль) продукта при его нагреве от С (273 К) до заданной температуры. Энтальпия паров больше энтальпии жидкости на величину количества теплоты, затраченного на испарение жидкости и перегрев паров. В нефтепереработке энтальпию обычно измеряют в килоджоулях на килограмм.

Энтальпию жидких нефтепродуктов при температуре T находят по уравнению Крэга [2]

$$I_t^{жс} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25). \quad (4.6)$$

Обозначая выражение в скобках $a = (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25)$, можно упростить уравнение:

$$I_t^{жс} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} a. \quad (4.7)$$

В [2,3] приведены значения величины a в зависимости от температуры.

Энтальпию паров нефтепродуктов определяют по уравнению Итона [1]

$$I_t^n = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99. \quad (4.8)$$

Это уравнение также можно упростить, обозначив

$$b = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2). \quad (4.9)$$

Тогда

$$I_t^n = b(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99. \quad (4.10)$$

Пример 4.4 Нефтяная фракция плотностью $\rho_{15}^{15} = 0,8346$ при 170°C представляет парожидкостную смесь. Определить энтальпию жидкости и паров фракции.

Решение. Энтальпию жидкости подсчитаем по формуле выше. Значение a при 170°C :

$$a = 33607;$$

$$I_{170}^{\text{ж}} = \frac{1}{\sqrt{0,8346}} 336,07 = 367,9 \text{ кДж/кг.}$$

Для определения энтальпии паров используем уравнение выше. Коэффициент b при температуре 170 °С равен 304,94.

$$I_{170}^{\text{н}} = 304,94 \cdot (4 - 0,8346) - 308,99 = 656,3 \text{ кДж/кг.}$$

Как и теплоемкость, энтальпию смеси можно рассчитать по правилу аддитивности: $I_{\text{см}} = \sum I_i x_i$.

ЗАДАЧИ

4.1 Определить истинную теплоемкость бензиновой фракции плотностью $\rho_4^{20} = 0,7613$ при температуре 70 °С.

4.2 Какова истинная теплоемкость мазута ($\rho_{15}^{15} = 0,9687$), нагретого до 200 °С?

4.3 Найти среднюю теплоемкость масляного нагона ($\rho_4^{20} = 0,9064$) в интервале температур нагрева 200-250 °С.

4.4 Определить среднюю теплоемкость фракции реактивного топлива ($\rho_4^{20} = 0,7912$) в процессе охлаждения с 75 до 35 °С.

4.5 Бензиновая фракция ($\rho_{15}^{15} = 0,7742$) нагрета до 140 °С. Определить теплоемкость ее паров при этой температуре.

4.6 Какова теплоемкость паров масляного нагона ($\rho_{15}^{15} = 0,8964$) при 350 °С?

4.7 Найти теплоемкость жидкой нефтяной фракции ($\rho_4^{20} = 0,7961$) и ее паров при температуре 190 °С.

4.8 При температуре 200 °С компонент дизельного топлива ($\rho_4^{20} = 0,8120$) находится в парожидкостном состоянии. Найти теплоемкости жидкой и паровой фаз.

4.9 Найти теплоемкость смеси, которая состоит из 250 кг фракции I ($c=2,43$ кДж/(кг·К)), 700 кг фракции II ($c=2,11$ кДж/(кг·К)) и 350 кг фракции III ($c=1,96$ кДж/(кг·К)).

4.10 Средняя молярная температура кипения легкой нефтяной фракции равна 86 °С, ее плотность $\rho_4^{20} = 0,7144$. Определить теплоту испарения фракции.

4.11 Определить теплоту испарения *n*-гептана при 90 °С, если его температура кипения $98,4$ °С и плотность $\rho_{15}^{15} = 0,6882$.

4.12 Определить энтальпию при 300 °С масляного дистиллята, если его плотность $\rho_4^{20} = 0,9062$.

4.13 Фракция дизельного топлива выходит из атмосферной колонны с температурой 20 °С. Определить энтальпию фракции, если ее $\rho_4^{20} = 0,8310$.

4.14 Пары легкой бензиновой фракции ($\rho_{15}^{15} = 0,7075$) покидают отбензинивающую колонну с температурой 110 °С. Определить энтальпию паров.

4.15 Широкая масляная фракция ($\rho_4^{20} = 0,9173$) поступает в качестве сырья в реактор каталитического крекинга при температуре 490 °С. Рассчитать энтальпию ее паров.

4.16 В теплообменник поступает 12000 кг/ч дизельной фракции ($\rho_4^{20} = 0,8459$). Рассчитать тепловой поток, который требуется для нагревания фракции от 90 до 150 °С.

V. РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

V.1 Особенности расчета физико-химических свойств газовых смесей. Плотность газов

Общие свойства газовых смесей. По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления

с ростом температуры и т.д. Поведение газообразных веществ достаточно полно объясняет кинетическая теория газов, основу которой составляют законы газового состояния Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля [10]. Эти законы могут быть выражены объединенным уравнением (законом) Клайперона-Менделеева

$$pV=NRT \quad (5.1)$$

Здесь R - универсальная газовая постоянная, значение которой зависит от выбора системы единиц. Так, в СИ, где давление выражено в паскалях, объем - в кубических метрах и температура - в кельвинах, для одного моля газа $R=8,314$ Дж/(моль·К).

Зависимость между парциальными давлениями p_i компонентов газовой смеси и общим давлением p в системе устанавливается законом Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum p_i, \quad (5.2)$$

где $p_i = p'_i$.

В соответствии с законом Рауля в условиях равновесия можно записать:

$$p = x'_1 p_{n_1} + x'_2 p_{n_2} + \dots + x'_n p_{n_n} = \sum x'_i p_{n_i} \quad (5.3)$$

или

$$p_{n_i} x'_i = p y'_i. \quad (5.4)$$

Приведенные выше законы полностью справедливы для идеальных газов. Углеродородные газы и нефтяные пары можно приближенно считать идеальными газами, особенно при невысоких давлениях. При расчетах допустимо использовать все названные законы. Об особых случаях расчета будет сказано ниже.

Напомним, что в приложении к газам существуют нормальные и стандартные условия, которые при одном и том же давлении (101,3 кПа) отличаются только температурой (273 К и 293 К, соответственно для нормальных и стандартных условий). Параметры, характеризующие состояние газа в нормальных условиях, имеют

индекс 0 (V_0, p_0, T_0), в стандартных - 20 (V_{20}, p_{20}, T_{20}). Приведение объема газа к нормальным или стандартным условиям легко осуществляется по формулам:

$$V_0 = V \frac{T_0 p}{T p_0}; \quad (5.5)$$

$$V_{20} = V \frac{293 p}{T p_0}. \quad (5.6)$$

Пример 5.1 В баллоне вместимостью $0,2 \text{ м}^3$ при давлении $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 20°C находится газовая смесь, средняя молярная масса которой $M=48 \text{ г/моль}$. Определить массу газовой смеси.

Решение. Зная, что число молей равно отношению массы вещества к его молярной массе, запишем уравнение Клапейрона-Менделеева в виде $pV=(m/M)RT$. Выразим массу газа m : $m=pVM/RT$. Подставив известные значения параметров, определим массу газа:

$$m = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 48}{8,314 \cdot 293} = 1182 \text{ г}.$$

Пример 5.2 Газ при давлении 230 кПа и температуре 46°C занимает объем $1,5 \text{ м}^3$. Привести объем газа к нормальным условиям.

Решение. Нормальный объем газа определим, имея в виду, что $T_0=273 \text{ К}$ и $p_0=101,3 \text{ кПа}$,

$$V = 1,5 \frac{273 \cdot 230}{(273 + 46) \cdot 101,3} = 2,9 \text{ м}^3.$$

Плотность. Как и для жидкости, плотность газа может быть выражена абсолютным или относительным значением. Абсолютная плотность газа равна его массе в единице объема, в СИ она выража-

ется в килограммах на кубический метр ($\text{кг}/\text{м}^3$). Величину, обратную плотности, называют удельным объемом и измеряют в кубических метрах на килограмм ($\text{м}^3/\text{кг}$).

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берется воздух при нормальных условиях ($T=273 \text{ К}$, $p=101,3 \text{ кПа}$). Отношение массы газа m к массе воздуха m_v , взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении, дает относительную плотность газа:

$$\rho_g = m / m_v.$$

Масса любого идеального газа при нормальных условиях равна его молярной массе, наделенной на объем, занимаемый одним молем, т.е. $\rho_0=M / 22,4$, где ρ_0 - плотность газа при нормальных условиях.

Тогда для относительной плотности газа по воздуху можно записать $\rho_g=M / 28,9$, где 28,9 - молярная масса воздуха, г/моль.

Если записать уравнение Клапейрона-Менделеева в виде $m/V=pM/RT$, нетрудно увидеть, что левая часть представляет собой плотность газа ρ , т.е.

$$\rho=pM/RT. \quad (5.7)$$

Формула (2.2) дает возможность подсчитать истинную плотность газа при любых температуре и давлении.

Существует другая модификация уравнения Клапейрона-Менделеева, также позволяющая определить плотность газа при любых условиях:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 p}{T p_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273 p}{T \cdot 101,3} \quad (5.8)$$

Результаты, получаемые по формулам (2.7) и (2.8), одинаковы. Плотность некоторых индивидуальных газов в зависимости от изменения температуры можно, кроме того, найти по графикам и таблицам.

Пример 5.3. Относительная плотность газа равна 1,10. Определить его абсолютную плотность при 150°C и 750 кПа.

Решение. Найдем молярную массу газа: $M=1,1 \cdot 28,9=31,8$ кг/моль.

Абсолютную плотность газа определим по формуле выше:

$$\rho = \frac{31,8}{22,4} \cdot \frac{273 \cdot 750}{(273+150) \cdot 101,3} = 6,78 \text{ кг/м}^3.$$

Тот же ответ получим, воспользовавшись формулой (5.7), однако в этом случае нужно выразить M в килограммах на моль (умножить на 10^{-3}), чтобы привести в соответствие с единицами измерения универсальной газовой постоянной.

Плотность газовой смеси может быть подсчитана по формулам для жидкой смеси (см. §1.2). Учитывая, что для газов объемные доли равны молярным, в приложении к газовой смеси можно записать $\rho_{см} = \sum \gamma_i \rho_i$

ЗАДАЧИ

2.1. Определить вместимость баллона, в который можно закачать 6 м³ газа, измеренного при нормальных условиях. Максимальное давление в баллоне 15 МПа.

2.2. Во сколько раз возрастет давление в герметичном газовом резервуаре, если температура окружающего воздуха повысится с 10 до 24°C?

2.3. При давлении 360 кПа и температуре 400 К газ занимает объем 1,2 м³. Найти число молей газа.

2.4. Газ в количестве 9 кг находится в сосуде вместимостью 3 м³ при 298 К и 462 кПа. Найти молярную массу газа.

2.5. Определить объем газа при нормальных условиях, если при температуре 120 °С и давлении 790 кПа его объем равен 16,3 м³.

2.6. Используя уравнение (2.1), найти плотность метана и этана при нормальных условиях.

2.7. Определить плотность пропана при 150 кПа и 80 °С.

2.8. Средняя молярная масса водородсодержащего газа, применяемого в процессе каталитического риформинга, равна 3,5 г/моль. Рассчитать плотность этого газа при 450 °С и 3 МПа.

2.9. Газовая смесь состоит из метана и водорода, парциальные давления которых равны $p_{CH_4} = 78$ кПа, $p_{H_2} = 479$ кПа. Определить содержание (в молярных долях) компонентов смеси.

2.10. Рассчитать плотность газовой смеси, состоящей из 14 кг пропана, 11 кг этана и 8 кг этилена.

2.11. Смешали 3 моля пропана и 7 молей пропилена. Какова плотность полученной смеси?

2.12. Относительная плотность газовой смеси по воздуху равна 1,3. При какой температуре абсолютная плотность станет равной 7 кг/м³, если давление в системе составляет 640 кПа?

2.13. Природный газ имеет следующий состав (в объемных процентах): CH₄ - 47,48; C₂H₆ - 1,92; C₃H₈ - 0,93; C₄H₁₀ - 0,56; C₅H₁₂ - 3,08; N₂ - 1,98; CO₂ - 21,55; H₂S - 22,5. Определить плотность газа при нормальных условиях.

V.2 Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых смесей

Критические параметры. Критической является температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние при любом давлении. Критические параметры большинства индивидуальных газов известны и приводятся в справочной литературе. В [2,3] даны эти величины для некоторых газов.

Для газовых смесей, являющихся не столь сложными, но сравнению с нефтяными фракциями, критические параметры могут быть подсчитаны по правилу аддитивности. Например, критическая температура газовой смеси, состоящей из n компонентов, определяется по формуле

$$T_{кр} = y_1 T_{кр1} + y_2 T_{кр2} + \dots + y_n T_{крn} = \sum y_i T_{кри}. \quad (5.9)$$

Аналогично можно определить и другие критические параметры.

Критические параметры газов также могут быть определены в зависимости от молярной массы по графикам (рис. 6, 7).

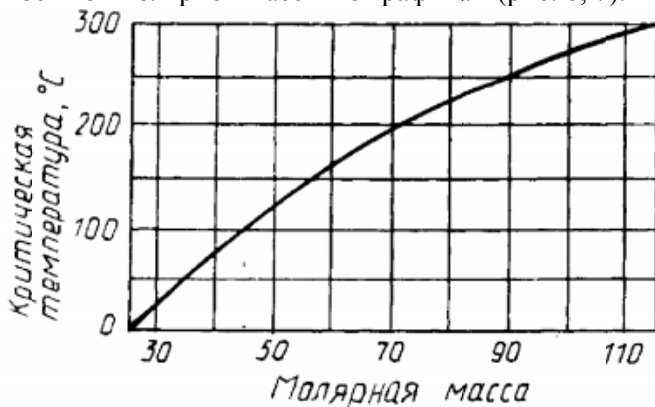


Рис. 6. График определения критической температуры

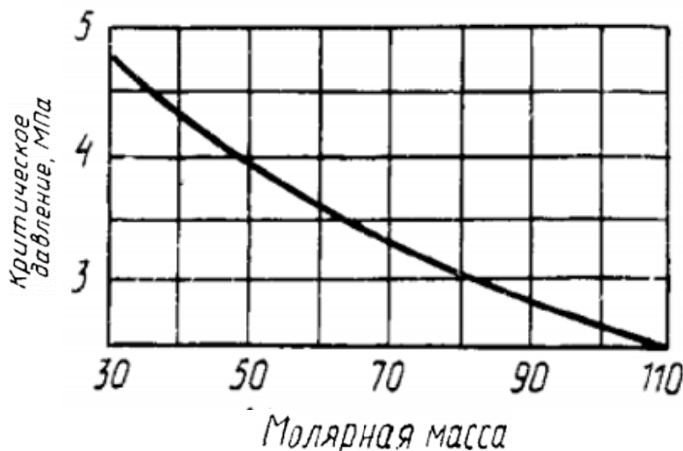


Рис. 7. График для определения критического давления газов

Приведенные параметры

Приведенные температура и давление для всех газов рассчитываются по формулам (2.3) и (2.4): $T_{пр} = T/T_{кр}$; $p_{пр} = p/p_{кр}$ за исключением водорода, гелия и неона, для которых справедливы следующие уравнения [1]:

$$T_{\text{пр}} = T / (T_{\text{кр}} + 8) \quad p_{\text{пр}} = p / (p_{\text{кр}} + 8).$$

Пример 5.4. Газовая смесь состоит (в объемных процентах) из 15% этана и 85% пропана. Определить приведенные температуру и давление смеси при 120 °С и 2,5 МПа.

Решение. Критические параметры: для этана $T_{\text{кр}}=305,5$ К; $p_{\text{кр}}=4,89$ МПа; для пропана $T_{\text{кр}}=370$ К; $p_{\text{кр}}=4,32$ МПа.

Помня, что для газовой смеси объемные доли равны молярным, определим критические параметры смеси:

$$T_{\text{кр}} = 0,15 \cdot 305,5 + 0,85 \cdot 370 = 360,3 \text{ К};$$

$$p_{\text{кр}} = 0,15 \cdot 4,89 + 0,85 \cdot 4,32 = 4,4 \text{ МПа}.$$

Далее по формулам (1.12) и (1.13) найдем приведенные параметры заданной смеси:

$$T_{\text{пр}} = \frac{273 + 120}{360,3} = 1,09; \quad p_{\text{пр}} = \frac{2,5}{4,4} = 0,57.$$

Выше было сказано, что реальные газовые смеси, встречающиеся на практике, могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнения Клайнерона-Менделеева с поправкой z : $pV = zNRT$. Здесь z , безразмерная эмпирическая поправка, называемая коэффициентом (фактором) сжимаемости. Коэффициент сжимаемости при нормальных условиях z_0 для индивидуальных газов определяется по формуле $z_0 = M/\rho_0 22,4$, где ρ_0 - плотность газа при нормальных условиях, найденная экспериментально.

По известному z_0 можно подсчитать коэффициент сжимаемости при других условиях по уравнению

$$z = z_0 \frac{pVT_0}{p_0V_0T}. \quad (5.10)$$

Коэффициент сжимаемости газовых смесей, нефтяных паров и других веществ удобно определять по графикам (рис. 8 и 9), на которых он дан в зависимости от приведенных температуры и давления.

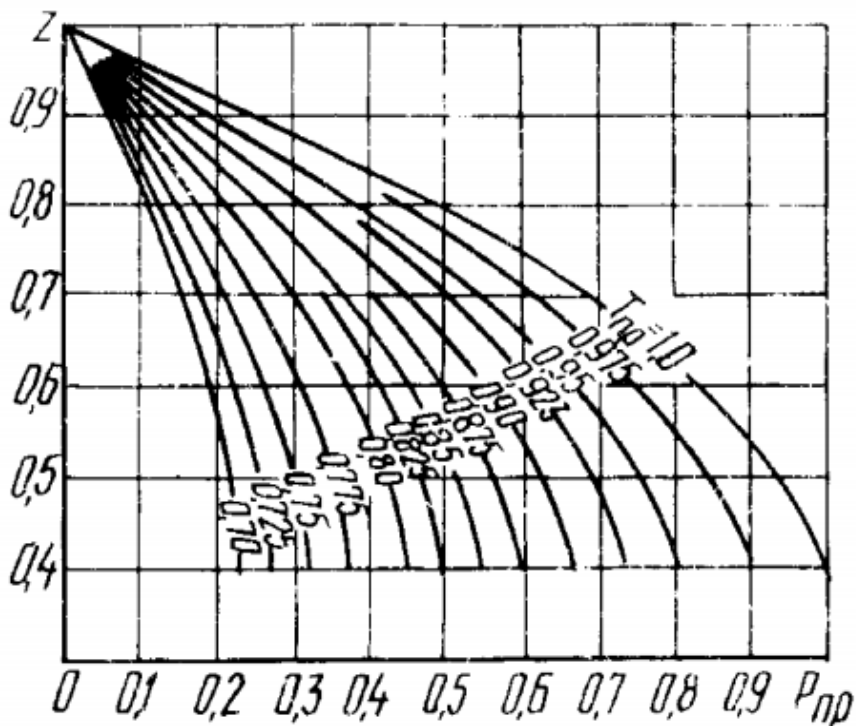


Рис. 8. График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при низких давлениях

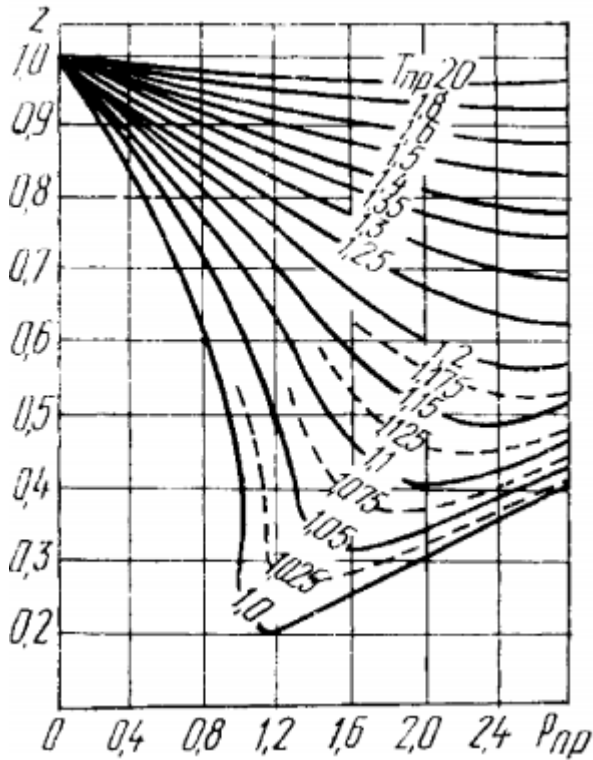


Рис.9. График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при высоких давлениях

Пример 5.5. Определить коэффициент сжимаемости этилена при 2500 кПа и температуре 95 °С, если при этих условиях он занимает объем 6,1 м³.

Решение. Плотность этилена при нормальных условиях = 1,2605 кг/м³. Зная молярную массу этилена - 28 г/моль, определим z₀:

$$z_0 = \frac{28}{1,2605 \cdot 22,4} = 0,99.$$

Прежде чем находить z , необходимо привести объем этилена к нормальным условиям, приняв нормальную температуру 273 К и нормальное давление 101,3 кПа.

$$v_0 = 6,1 \cdot \frac{273 \cdot 2500}{(273 + 95) \cdot 101,3} = 111,7 \text{ м}^3.$$

Наконец, находим по формуле (2.4) коэффициент сжимаемости при заданных условиях:

$$z = 0,99 \frac{2500 \cdot 6,1 \cdot 273}{101,3 \cdot 111,7 \cdot 368} = 0,98.$$

Вязкость. Это физическое свойство, имеющее для газов ту же природу, что и вязкость жидкостей (см. § 1.5). Однако по сравнению с жидкостями зависимость вязкости газов от некоторых технологических параметров имеет свои особенности. Так, с повышением температуры и уменьшением молярной массы вязкость газов повышается. Для жидкостей наблюдается обратная картина. Можно принять, что до 5-6 МПа вязкость газов не зависит от давления.

Для газов и наров приняты динамическая и кинематическая вязкости, единицы измерения которых в СИ те же, что и для жидкостей (соответственно паскаль на секунду и квадратный метр на секунду, а также кратные им).

Динамическая вязкость μ (в паскалях на секунду) индивидуальных углеводородных газов при температуре T может быть подсчитана по формуле Фроста [1]:

$$\mu = T(6,6 - 2,25 \lg M) \cdot 10^{-8} \quad (5.11)$$

Для определения вязкости газов применяются также различные графики [11]. На рис. 10 дана зависимость отношения динамических вязкостей при заданных (μ) и нормальных (μ_0) условиях от приведенных давления и температуры, которая широко используется в технологических расчетах.

Изменение вязкости газов в зависимости от температуры при атмосферном давлении описывается уравнением Сатерленда

$$\mu = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5} \quad (5.12)$$

где μ_0 – вязкость газа при нормальных условиях, Па·с; C – постоянная.

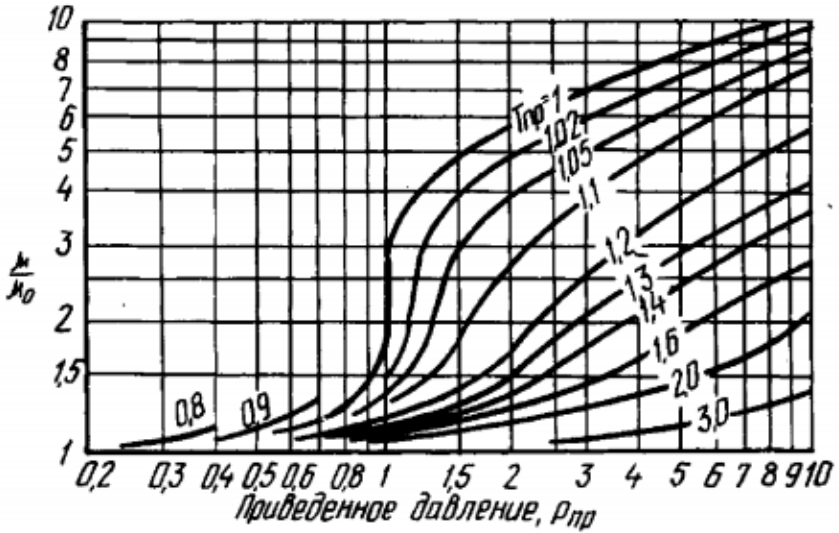


Рис. 10. График для определения динамической вязкости газов

Значения постоянной C для температурного интервала 20-2000°С приведены в табл.2. Для приближенных расчетов величину C можно найти из выражения $C=1,22T_{кр} \approx 0,7T_{кр}$.

Таблица 2.

Значения постоянной C			
Газ	C	Газ	C
Метан	162	Водород	79
Этилен	225	Азот	104
Этан	252	Кислород	127
Пропилен	322	Воздух	107
Пропан	290	Оксид углерода	101
изо-Бутилен	339	Диоксид углерода	254

Продолжение таблицы 2.

изо-Бутан	368	Сероводород	331
н-Бутан	377	Водяной пар	673
н-Пентан	383		

Вязкость газовых смесей может быть посчитана по правилу **аддитивности** лишь в том случае, если смесь составляют близкие по физическим характеристикам газы, например пропан - пропилен. При ориентировочной оценке вязкости допускается расчет и для разнородных смесей. При этом пользуются следующими уравнениями:

$$v_{см} = \frac{1}{\sum \frac{\gamma_i}{v_i}}; \quad (5.13)$$

$$\mu_{см} = \frac{M_{см}}{\sum \frac{v_i M}{\mu_i}}. \quad (5.14)$$

Пример 5.6. Газовая смесь имеет динамическую вязкость при нормальных условиях $\mu_0=8,5 \cdot 10^{-6}$ Па·с, ее критические параметры $T_{кр}= 113$ °С, $P_{кр}= 3,9$ МПа. Найти динамическую вязкость смеси при 151,5 °С и 7,2 МПа.

Решение. Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{np} = \frac{273 + 151,5}{273 + 113}; \quad p_{np} = \frac{7,2}{3,9} = 1,85.$$

Воспользуемся графиком (рис.10). Отложим на оси абсцисс значение $p_{np}=1,85$ и из полученной точки восстановим перпендикуляр до пересечения с кривой $T_{np}=1,1$. Точку пересечения сносим на ось ординат и получаем: $\mu/\mu_0=2,5$. Откуда находим динамическую вязкость μ при заданных условиях: $\mu=2,5 \cdot 10^{-6}=21,25 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

ЗАДАЧИ

5.1. Газовая смесь состоит из 90% метана и 10% этана. Определить критические температуру и давление смеси.

5.2. Дан состав смеси газов (в объемных процентах): этан - 5; пропан - 12; *изо*-бутан - 35; *н*-бутан - 48. Определить критические параметры смеси.

5.3. Относительная (но воздуху) плотность газовой смеси равна 0,84. Найти критические температуру и давление смеси.

5.4. Газовая смесь состоит из следующих компонентов (по объему): метан - 62%, этан - 21 %, пропан - 11 %, сероводород - 6 %. Найти приведенные параметры смеси при 80 °С и 750 кПа. 2.18. Найти приведенные температуру и давление пропана при 122 °С и 6,2 МПа.

5.5. Найти коэффициент сжимаемости *изо*-бутана при 115 °С и 1,95 МПа, если при нормальных условиях он занимает объем 8,3 м³.

5.6. Определить коэффициент сжимаемости пропанбутановой смеси при 92 °С и 2,06 МПа, в которой соотношение пропан:бутан=3:1 по объему.

5.7. Газ Уренгойского месторождения имеет следующий объемный состав: CH₄ - 82,27%; C₂H₆ - 6,56%; C₃H₈ - 3,24%; C₄H₁₀ - 1,49%; C₅H₁₂ - 5,62%; N₂ - 0,32%; CO₂ - 0,5%. Найти коэффициент сжимаемости этого газа при 25°С и 6 МПа.

5.8. Определить динамическую вязкость пропилена при 70°С и атмосферном давлении.

5.9. Определить кинематическую вязкость пропана при 90°С и атмосферном давлении.

5.10. Какова динамическая вязкость этана при 110 °С и давлении 101,3 кПа?

5.11. Подсчитать динамическую вязкость при 80 °С пропан-пропиленовой фракции, состоящей из 15% пропана и 85% пропилена.

5.12. Найти кинематическую вязкость смеси бутана (70%) и бутилена (30%) при 65 °С и 101,3 кПа.

V.3 Тепловые свойства газов

Теплоемкость. Для газов различают теплоемкость, определяемую при постоянном давлении (изобарная теплоемкость) c_p и при постоянном объеме (изохорная теплоемкость) c_v . Эти теплоемкости идеальных газов связаны между собой соотношением $c_p^0 - c_v^0 = R$. Здесь индекс 0 означает нормальное давление. Как и для жидких нефтепродуктов 45 (см. § 1.6), теплоемкость газов может быть мольной, массовой и объемной.

В технологических расчетах преимущественно используются изобарные теплоемкости газов, значения которых при нормальных условиях приведены в [2,3]. Теплоемкость газов слабо зависит от давления, обычно этим влиянием в расчетах пренебрегают. При повышении температуры теплоемкость газов увеличивается. Однако в меньшей степени, чем для жидких нефтепродуктов.

На рис.11 приведен график зависимости теплоемкости c_p углеводородных газов и нефтяных паров от их относительной плотности и температуры.

Приближенно теплоемкость насыщенных газообразных углеводородов в килоджоулях на киломоль-кельвин можно определить как функцию числа углеводородных атомов N_c в молекуле с учетом температуры T [1]:

$$c_p = 16,74 + 5,44N_c + 0,05N_c T. \quad (5.15)$$

Теплоемкость реальных газов рассчитывается по формуле

$$c_p = c_p^0 - \Delta c_p \quad (5.16)$$

где c_p^0 - изобарная теплоемкость газа или газовой смеси в расчете на идеальный газ, кДж/(кг· К); Δc_p - поправка к теплоемкости, учитывающая неидеальность газа, кДж/(кг· К).

Теплоемкость газов (как идеальных) определяется по уравнению

$$c_p^0 = E + F \left(\frac{T}{100} \right) + G \left(\frac{T}{100} \right)^2 + H \left(\frac{T}{100} \right)^3 + N \left(\frac{100}{T} \right), \quad (5.17)$$

где E, F, G, H, N - коэффициенты.

Значения коэффициентов F, G, H, N приведены в табл.3. Для рассматриваемых газов $E=0$.

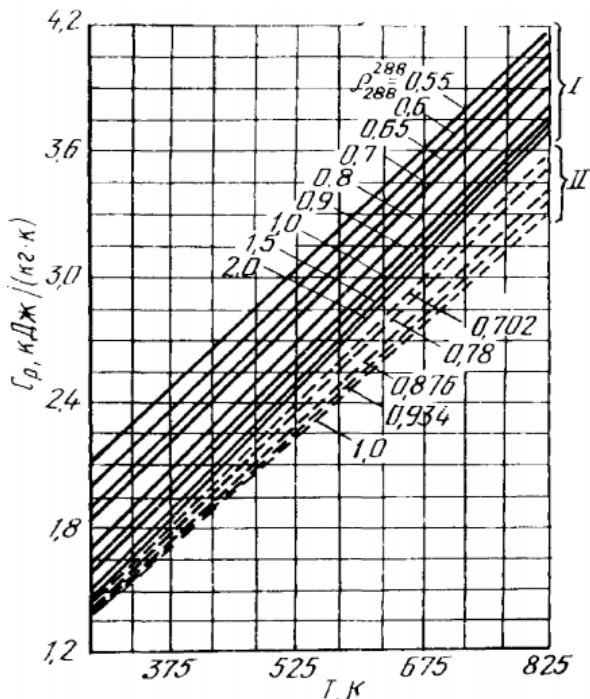


Рис.11. Зависимость теплоемкости паров углеводородов от температуры и их плотности по отношению к воздуху (I) и от паров жидких углеводородов по отношению к воде (II)

Таблица 3

Значение коэффициентов, кДж/(кг·К)

Газы	$F \cdot 10^2$	$-G \cdot 10^3$	$H \cdot 10^5$	$N \cdot 10$
Водород	329,83	294,05	940,12	200,39
Кислород	21,62	16,46	45,44	12,05
Азот	21,74	16,13	45,18	15,43

Продолжение таблицы 3.

Оксид углерода	22,07	16,19	44,59	15,20
Диоксид углерода	25,75	19,43	53,59	6,92
Диоксид серы	19,10	15,48	43,24	5,11
Сероводород	24,41	16,68	45,82	11,68
Водяной пар	40,15	27,80	79,22	26,41
Метан	58,43	15,19	-2,94	18,55
Этилен	58,31	31,71	68,49	2,36
Этан	62,46	25,62	35,94	3,34
Пропилен	57,38	28,87	56,17	1,54
Пропан	66,22	32,71	62,19	-0,78
Бутилен	61,06	33,12	70,58	-0,50
Бутан	65,71	33,13	64,19	0
Пентан	65,66	33,76	66,84	6,11

Поправка теплоемкости на давление рассчитывается по формуле

$$\Delta c_p = \frac{R}{M} (\Delta c_p^0 + \omega \Delta c_p') \quad (5.18)$$

где Δc_p^0 , $\Delta c_p'$ - поправки, определяемые по графикам в зависимости от приведенных давления и температуры; ω - фактор ацентричности.

Фактор ацентричности ω находится приближенно по формуле $\omega = 0,1745 + 0,0838 T_{np}$ или по табл.4.

Фактор ацентричности газовых смесей подсчитывается по правилу аддитивности, состав смеси при этом выражается в молярных долях. Правило аддитивности действует и при расчете теплоемкости газовой смеси.

Таблица 4

Значения фактора ацентричности для некоторых газов

Газ	ω	Газ	ω
Водород	0	Метан	0,0104
Диоксид углерода	0,2310	Этан	0,0986
Сероводород	0,1000	Пропан	0,1524
Диоксид серы	0,2460	Бутан	0,2010
Водяной пар	0,3480	Пентан	0,2539

Пример 5.7. Относительная плотность углеводородного газа по воздуху равна 1,25. Определить теплоемкость газа при 102°C.

Решение. Воспользуемся графиком на рис. 11. на оси абсцисс отложим значение температуры: 102+273=375 К и восстановим перпендикуляр до пересечения с воображаемой сплошной линией, имеющей значение 1,25 и лежащей на равном удалении от линий 1,00 и 1,50. Точку пересечения перенесем на ординату и получим $c_p=1,93$ кДж/(кг·К).

Пример 5.8. Рассчитать теплоемкость газовой смеси при 40°C и 9,5 МПа, состав которой (в объемных долях): метана - 0,8 и этана - 0,2.

Решение. Выразим состав смеси в молярных и массовых долях, которые потребуются для дальнейших расчетов. Объемный и молярный составы газовых смесей равны, поэтому для метана $y'_i = 0,8$, для этана $y'_i = 0,2$. Массовые доли будут равны для метана

$$y_i = \frac{0,8 \cdot 16}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,68,$$

для этана

$$y_i = \frac{0,2 \cdot 30}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,32.$$

Знаменатель приведенных выше выражений представляет собой среднюю молярную массу смеси $M=0,8 \cdot 16+0,2 \cdot 30=18,8$ кг/кмоль.

Поскольку смесь находится под повышенным давлением, ее теплоемкость следует определять как для реального газа по формуле (2.7). Определим прежде изобарную теплоемкость c_p^0 по формуле (2.8), взяв коэффициенты из табл. 3.

Для метана

$$c_p^0 = 58,43 \cdot 10^{-2} \left(\frac{313}{100} \right) - 15,19 \cdot 10^{-3} \left(\frac{313}{100} \right)^2 - 2,94 \cdot 10^{-5} \left(\frac{313}{100} \right)^3 + 18,55 \cdot 10^{-1} \left(\frac{100}{313} \right) = 2,27 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Для этана

$$c_p^0 = 62,46 \cdot 10^{-2} \left(\frac{313}{100} \right) - 25,62 \cdot 10^{-3} \left(\frac{313}{100} \right)^2 + 35,94 \cdot 10^{-5} \left(\frac{313}{100} \right)^3 + 3,34 \cdot 10^{-1} \left(\frac{100}{313} \right) = 1,82 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Подсчитаем c_p^0 газовой смеси, используя массовые доли,

$$c_p^0 = \sum y_i c_{pi}^0 = 0,68 \cdot 2,27 + 0,32 \cdot 1,82 = 2,13 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Характеристики метана и этана:

	$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	$p_{\text{кр}}, \text{ МПа}$	ω
Метан	190,5	4,70	0,0104
Этан	305,5	4,89	0,0986

Определим эти характеристики для заданной смеси по содержанию компонентов, выраженному в молярных долях:

$$T_{\text{кр}} = 0,8 \cdot 190,5 + 0,2 \cdot 305,5 = 213,5 \text{ К};$$

$$p_{\text{кр}} = 0,8 \cdot 4,70 + 0,2 \cdot 4,89 = 4,74 \text{ МПа};$$

$$\omega = 0,8 \cdot 0,0104 + 0,2 \cdot 0,0986 = 0,028.$$

Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{\text{пр}} = \frac{313}{213,5} = 1,47; \quad p_{\text{пр}} = \frac{9,5}{4,74} = 2.$$

Используя приведенные параметры, определим значения поправок Δc_p^0 и $\Delta c_p'$:

$$\Delta c_p^0 = -1,9; \quad \Delta c_p' = -0,54.$$

Вычислим поправку теплоемкости на давление по формуле:

$$\Delta c_p = \frac{8,314}{18,8} [-1,9 + 0,028 \cdot (-0,54)] = -0,85 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Энтальпия. Энтальпия газов или паров при заданной температуре T численно равна количеству теплоты в джоулях (килоджоулях), которое необходимо затратить на нагрев единицы количества вещества от температуры 1 до 2 с учетом теплоты испарения и перегрева газов или паров.

Для подсчета энтальпии нефтяных паров (см. § 1.6) применяется формула (1.17). Энтальпия идеального газа (I_0^z , кДж/кг) при температуре T и атмосферном давлении рассчитывается по уравнению:

$$I_0^z = A \cdot \frac{T}{100} + B \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 + C \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 + D \cdot \frac{100}{T}, \quad (5.19)$$

где A, B, C, D - коэффициенты, значения которых для газов приведены в табл. 2.4.

Энтальпия нефтяных паров и углеводородных газов с повышением давления снижается. Разность энтальпий при атмосферном и повышенном давлении ΔI является функцией приведенных температуры и давления $\Delta I M/T_{кр} = f(T_{нр}, p_{нр})$ и определяется по графикам (рис.12, 13). По известной поправке ΔI находится энтальпия при повышенном давлении I_p^z :

$$I_p^z = I_0^z - \Delta I. \quad (5.20)$$

Энтальпия смеси газов или паров, как и теплоемкость, рассчитывается по правилу **аддитивности**.

Таблица 5.

Значения коэффициентов к уравнению (2.10), кДж/кг

Газы	A	B	C	D
Водород	82,27	2,54	0,013	25,12
Кислород	82,72	1,87	0,032	24,37
Диоксид углерода	58,62	5,05	0,012	-11,08
Сероводород	1429,21	-1,32	0,316	-167,44
Метан	154,15	15,12	0,051	59,62
Этилен	66,94	18,77	0,352	49,12
Этан	58,65	23,63	0,414	56,15
Пропилен	40,57	21,94	0,450	52,30
Пропан	33,65	26,31	0,528	35,58
Бутилен	35,38	23,15	0,491	25,63
<i>изо</i> -Бутан	27,32	27,08	0,583	12,74
<i>n</i> -Бутан	34,72	26,08	0,545	39,22
<i>изо</i> -Пентан	26,69	26,84	0,574	11,61
<i>n</i> -Пентан	33,59	25,99	0,550	28,21

Пример 5.9. Определить энтальпию паров пропана при 60°C и 1,15 МПа.

Решение. Энтальпию пропана при атмосферном давлении определим по уравнению (2.19), допустив, что пропан является идеальным газом,

$$I_0^c = 33,65 \cdot \left(\frac{333}{100}\right) + 26,31 \cdot \left(\frac{333}{100}\right)^2 + 0,538 \cdot \left(\frac{333}{100}\right)^3 + 35,58 \cdot \left(\frac{100}{333}\right) = 434,3 \text{ кДж/кг.}$$

Найдем приведенные параметры пропана, взяв критические температуру и давление:

$$T_{\text{пр}} = \frac{333}{100} = 3,3; \quad p_{\text{пр}} = \frac{1,15}{4,32} = 0,27.$$

По графику (см. рис.2.7) определим поправку к энтальпии $\Delta I / T_{\text{кр}} = 4$.

$$\text{Отсюда: } \Delta I = 4 T_{\text{кр}} / M = 4 \cdot \frac{370}{44} = 33,6 \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия при заданных условиях будет равна
 $I_p^c = 434,3 - 33,6 = 400,7 \text{ кДж/кг.}$

а

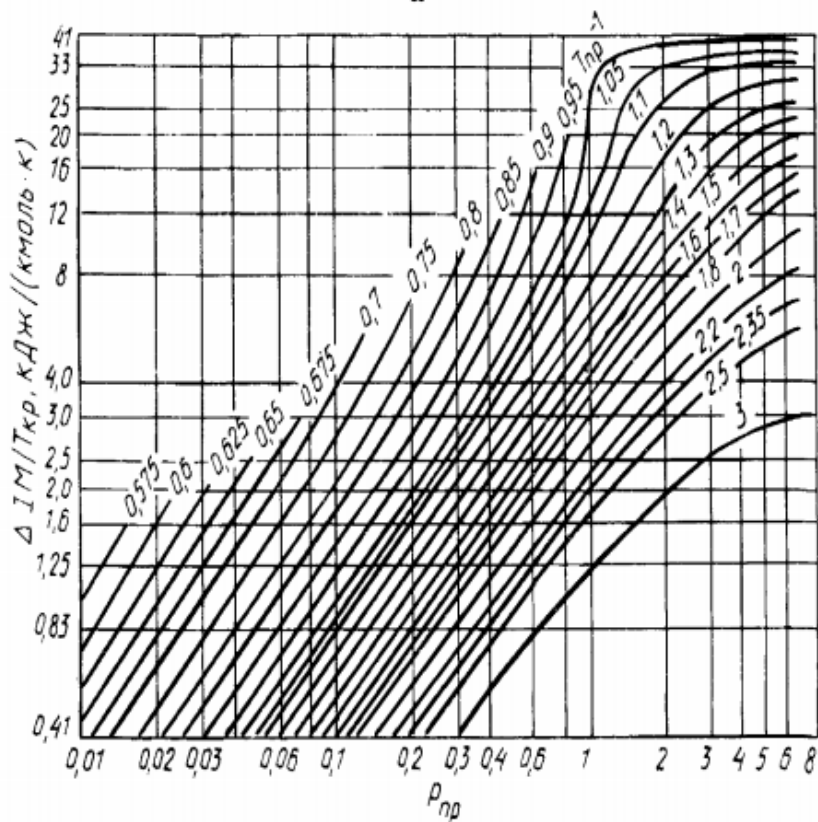


Рис. 12а. График для определения энтальпии нефтяных паров узкоинтервалепри-
 веденных температуры и давления;

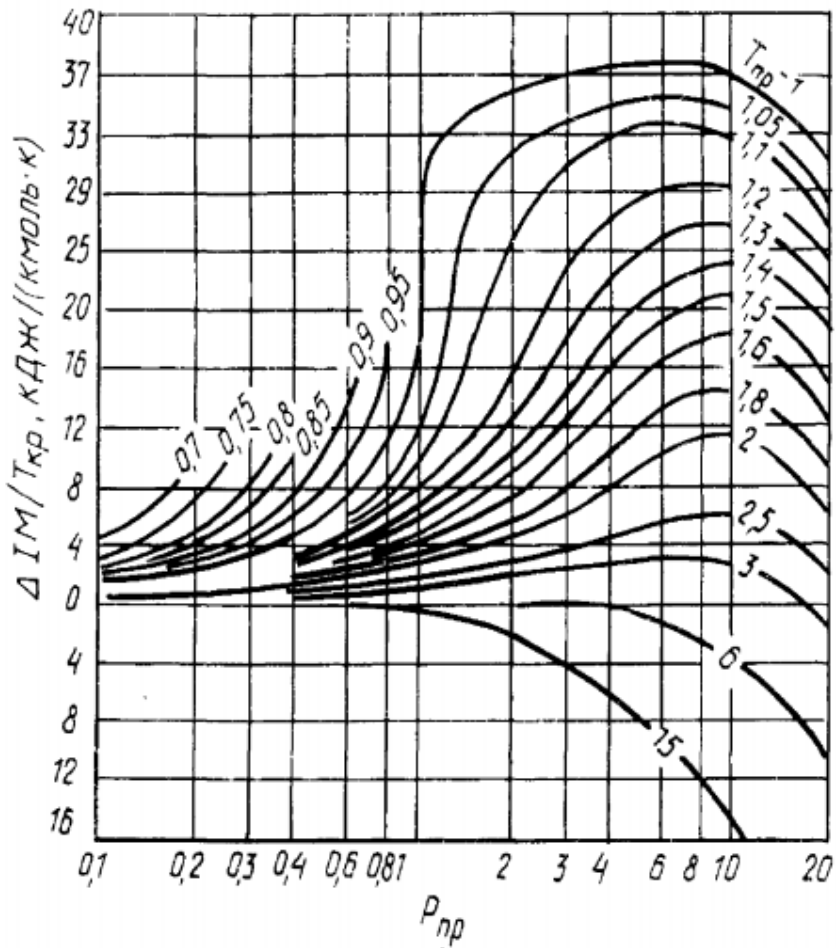


Рис. 126. График для определения энтальпии нефтяных паров в широком интервале приведенных температуры и давления.

ЗАДАЧИ

5.13. Относительная плотность сухого газа по воздуху равна 0,76. Найти его теплоемкость при 80°C.

5.14. Определить теплоемкость газовой смеси при 150°C, если ее относительная плотность 1,1.

5.15. Используя график (см. рис.11), найти теплоемкость паров нефтяной фракции ($p_{15}^{15} = 0,79$) при 250°C.

5.16. Найти теплоемкость пропана при 72°C и атмосферном давлении.

5.17. Полагая этан идеальным газом, определить его теплоемкость при 110°C и атмосферном давлении.

5.18. Используя уравнение (2.8), найти молярную теплоемкость бутана при 150°C и 101,3 кПа.

5.19. Определить теплоемкость смеси при нормальных условиях, объемное содержание в которой метана - 30%, этилена - 60%, этана - 10%.

5.20. Пропан-пропиленовая фракция состоит из 35% пропана и 65% пропилена. Определить ее теплоемкость при 149°C и 1,57 МПа.

5.21. Найти энтальпию этилена при 107°C, считая его идеальным газом.

5.22. Какова энтальпия этана при 160°C, если принять, что он подчиняется законам идеального состояния?

5.23. Определить энтальпию водородсодержащего газа при 250°C и атмосферном давлении. Состав газа (в объемных процентах): водород - 80; метан - 15; этан - 5.

5.24. Найти энтальпию пропан-бутановой смеси (соотношение пропан: бутан = 4: 1 по объему) при 89°C и 0,84 МПа.

5.25. Какое количество теплоты потребуется для нагрева от 20 до 60°C 1000 кг газовой смеси, массовая доля метана в которой равна 0,67 и этана - 0,33? Нагрев осуществляется при атмосферном давлении.

5.26. Объемное содержание метана, этана и сероводорода в сухом газе составляет соответственно 75, 15 и 10%. Рассчитать количество теплоты, которое выделится при охлаждении 1 кг этого газа с 90 до 30°C при атмосферном давлении.

VI. СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

VI.1 Теплота испарения

Теплота испарения, называемая также теплотой парообразования или энтальпией испарения, для многих газов является известной величиной. В табл. 6 приведены значения удельной теплоты испарения индивидуальных углеводородов при нормальном давлении и температуре кипения и некоторые другие их характеристики.

Таблица 6

Характеристика углеводородных газов

Газы	Температура кипения, К	Удельная теплота испарения, кДж/кг	Удельный объем при нормальных условиях, м ³ /кг	Молярный объем при нормальных условиях, м ³ /кмоль
Метан	111,6	518,1	1,39	22,38
Этилен	169,4	481,6	0,79	22,25
Этан	184,6	486,2	0,74	22,18
Пропилен	225,5	440,2	0,52	21,97
Пропан	231,1	425,9	0,49	21,64
<i>изо</i> -Бутилен	266,2	397,0	0,40	22,42
<i>изо</i> -Бутан	261,5	366,0	0,37	21,64
<i>n</i> -Бутан	272,7	387,8	0,37	21,46
<i>изо</i> -Пентан	301,1	342,6	0,29	21,03
<i>n</i> -Пентан	309,3	257,7	0,29	20,87

Повышение температуры приводит к уменьшению теплоты испарения, и в критическом состоянии, когда может существовать только паровая фаза, теплота испарения равна нулю. Используя данные табл.6, теплоту испарения L_m при любой температуре T легко определить по формуле

$$L_m = \beta L_0 T / T_0, \quad (6.1)$$

где β - температурная поправка; L_0 - теплота испарения при нормальной температуре кипения (см. табл. 6).

Температурная поправка β определяется по графику (рис.13) в зависимости от приведенной температуры и отношения $T_0/T_{кр}$:

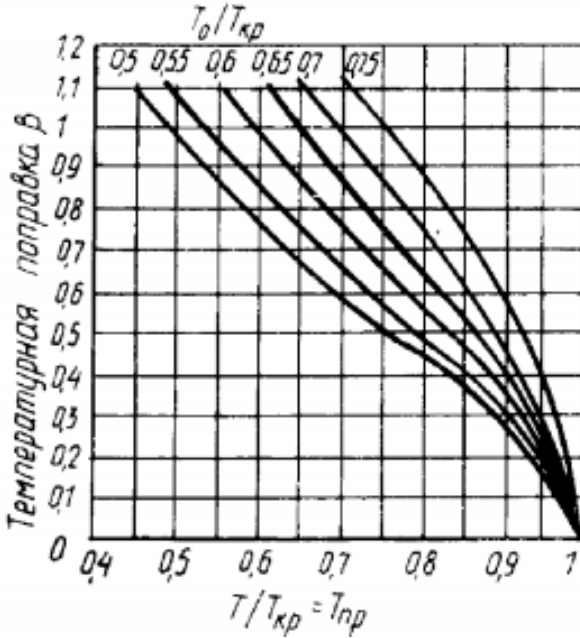


Рис. 13. График для определения температурной поправки к теплотенспарения

С ростом давления теплота испарения также уменьшается. Оценить это влияние можно по формуле Трутона

$$L = k' \frac{T_{кип}}{M}, \quad (6.2)$$

где $T_{кип}$ - температура кипения углеводорода, К; k' – постоянная, определяемая по графику (рис. 15) как функция отношения $0,0102p/T$; p - давление в системе, Па; T – температура в системе, К.

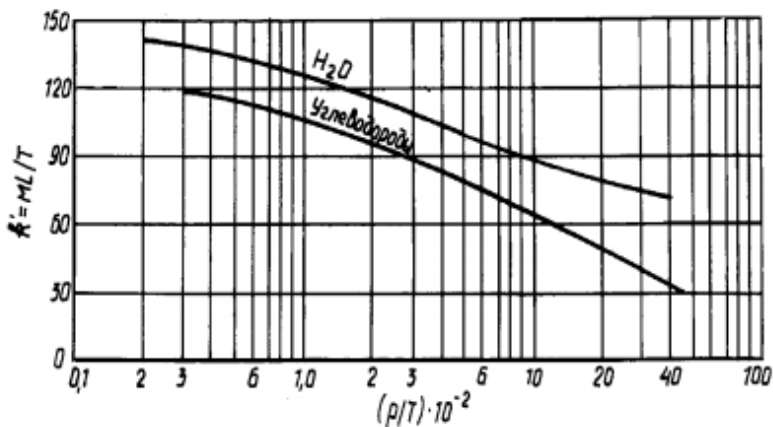


Рис. 14. График для определения постоянной k' в формуле Трутона для расчета теплоты испарения

Формула Трутона дает возможность подсчитать теплоту испарения в килоджоулях на килограмм не только индивидуальных углеводородов, но и их смесей.

При работе со сжиженными газами важно знать объем газовой фазы $V_{г}$, получающийся при их испарении. Его определяют по формуле

$$V_{г} = \frac{\rho_{жс}}{M} V_{м}, \quad (6.3)$$

где $\rho_{жс}$ — плотность жидкой фазы, $кг/м^3$.

Если расчет ведется для смеси газов, необходимо использовать правило аддитивности.

Пример 6.1. Определить теплоту испарения пропана при $10^{\circ}C$ (283 К) и $7 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для подсчета теплоты испарения воспользуемся формулой Трутона (6.3). Температура кипения пропана (см. табл. 2.5) равна 231,1 К, его молярная масса 44 $кг/кмоль$. Чтобы найти настоящую k' по графику (см. рис. 14), рассчитаем функцию:

$$f = 0,0102 \frac{p}{T} = 0,0102 \frac{7 \cdot 10^5}{283} = 25,2.$$

На оси абсцисс графика (см. рис.14) отложим число 25,2 и через кривую "углеводороды" перенесем на ось ординат. Получим $k' \approx 45$. Теплота испарения

$$L = 45 \cdot \frac{231,1}{44} = 236,4 \text{ кДж/кг.}$$

Пример 6.2. Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 10 кг пропан-бутановой смеси, содержащей (в объемных долях): пропана - 0,8 и *n*-бутана - 0,2.

Решение. Определим среднюю молярную массу смеси, имея в виду, что объемные доли равны молярным,

$$M = 0,8 \cdot 44 + 0,2 \cdot 58 = 46,8.$$

Запишем формулу (6.3) в виде

$$V_r = \frac{m}{M} V_M.$$

Для упрощения расчетов примем $V_M = 21,6 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Тогда

$$V_r = \frac{10}{46,8} 21,6 = 4,68 \text{ м}^3.$$

VI.2 Теплотасгорания

Теплотой сгорания называют количество теплоты, выделяемое при сжигании топлива. В СИ удельную теплоту сгорания измеряют в джоулях на килограмм и кратных единицах. В технологических расчетах используют иногда молярную (килоджоуль на киломоль) и объемную (килоджоуль на кубический метр) теплоту сгорания. Различают высшую и низшую теплоты сгорания. Первая учитывает теплоту, выделяемую дымовыми газами при их охлаждении, а также теплоту конденсации образующихся при сгорании водяных паров, вторая - нет. Другими словами, низшая теплота сгорания

меньше высшей на величину указанной теплоты. На практике продукты сгорания обычно не охлаждаются до температуры конденсации водяных паров, поэтому в расчетах пользуются низшей теплотой сгорания Q_p^H , рассчитанной на рабочий состав топлива. Численные значения теплот сгорания некоторых газов при нормальных условиях Q_p^H приведены в табл. 7.

Таблица 7

Низшая теплота сгорания Q_p^H горючих газов

Газы	Молярная, кДж/моль	Удельная, кДж/кг	Объемная, кДж/м ³
Метан	800 931	49 933	35 756
Этилен	1 333 518	47 540	59 532
Этан	1 425 799	47 415	63 652
Пропилен	1 937 450	46 042	86 493
Пропан	2 041 491	46 302	91 138
изо-Бутан	2 648 361	47 208	118 230
н-Бутан	2 655 060	47 327	118 530
изо-Пентан	3 266 404	45 272	145 822
н-Пентан	3 274 401	45 383	146 178
Водород	241 159	119 622	10 766
Оксид углерода	283 577	10 124	12 660
Сероводород	525 142	15 408	23 444

Теплота сгорания смеси горючих газов Q_p^H определяется по правилу аддитивности:

$$Q_p^H = \sum y_i Q_{pi}^H. \quad (6.4)$$

В практической работе часто используют смеси паров сжиженных углеводородных газов с воздухом. Теплоту сгорания таких пропано- и бутано-воздушных смесей можно определить по графику (рис. 15).

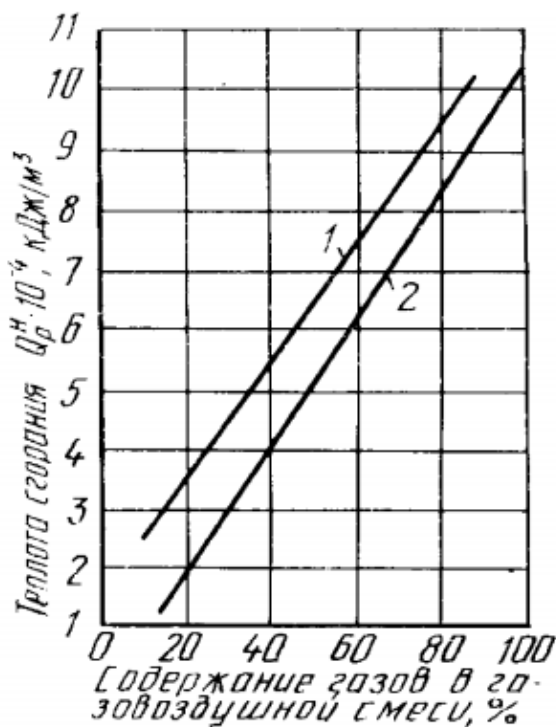


Рис. 15. Изменение теплоты сгорания газозвушных смесей в зависимости от содержания в них горючих газов: 1 – бутан; 2 – пропан

Пример 6.3. Подсчитать удельную теплоту сгорания Q ; топливного газа. Состав газа (в массовых долях): метан - 0,83, этап - 0,09, пропан - 0,08.

Решение. Расчет объемной теплоты сгорания проводим по правилу аддитивности, используя данные табл.7,

$$Q_p^H = 0,83 \cdot 49933 + 0,09 \cdot 47415 + 0,08 \cdot 46302 = 49416 \text{ кДж/кг.}$$

VI.3 Горение горючих газов

Для поддержания нормального горения газообразного или другого топлива необходим кислород или воздух. Теоретический

объем V_T кислорода или воздуха рассчитанный по стехиометрическим уравнениям горения различных газов, приведен в табл.8.

Для смеси газов теоретических объем кислорода или воздуха подсчитывается по правилу аддитивности.

В промышленных условиях обычно используется воздух, реальное количество которого берется несколько больше теоретического, чтобы обеспечить наилучшую полноту сгорания. Отношение реального объема воздуха V_p к теоретическому называют *коэффициентом избытка воздуха* $\alpha = V_p/V_m$. Коэффициент избытка воздуха для газообразного топлива принимают равным 1,05-1,2.

Объем и состав продуктов сгорания, образующихся при горении газов с теоретически необходимым объемом воздуха, приведены в табл.9.

Объемы воздуха и продуктов сгорания в табл.8 и 9 приведены для нормальных условий (101,3 кПа, 273 К). Если фактические условия горения отличаются от нормальных, объемы следует пересчитать по одному из законов состояния газа.

Таблица 8

Теоретический объем кислорода и воздуха при сжигании 1 м³ газа, м³

Газ	Кислород	Воздух	Газ	Кислород	Воздух
Метан	2,0	9,53	Бутаны	6,5	30,90
Этилен	3,0	14,28	Пентаны	8	38,08
Этан	3,5	16,66	Водород	0,5	2,38
Пропилен	4,5	21,42	Оксид углерода	0,5	2,38
Пропан	5	23,8	Сероводород	1,5	7,14

Таблица 9

Состав и объем продуктов сгорания, образующихся при горении 1 м³ газа, м³

Газ	Диоксид углерода	Водяной пар	Азот	Всего продуктов сгорания	Максимальное содержание CO ₂ , %
Метан	1	2	7,50	10,50	11,8
Этилен	2	2	11,28	15,28	15,0
Этан	2	3	13,16	18,16	13,2
Пропилен	3	3	16,92	22,92	15,0
Пропан	3	4	18,80	25,80	13,8
Бутелены	4	4	22,56	30,56	15,0

Продолжение таблицы 9.

Бутаны	4	5	22,40	33,40	14,0
Пентаны	5	6	30,08	41,08	15,0
Водород	-	1	1,88	2,88	-
Оксид углерода	1	-	1,88	2,88	34,7
Сероводород	1	1	5,64	7,64	-

Пример 6.4. Сжигают 350 м^3 газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан - 0,60; этан - 0,10; водород - 0,274; этилен - 0,03. Коэффициент избытка воздуха - 1,12. Определить действительный объем воздуха, необходимого для сжигания газа.

Решение. По правилу аддитивности найдем теоретический объем теоретический объем воздуха на 1 м^3 газа, используя данные табл.8,

$$V_m = 0,6 \cdot 9,52 + 0,1 \cdot 16,66 + 0,27 \cdot 2,38 + 0,03 \cdot 14,28 = 8,45 \text{ м}^3.$$

С учетом коэффициента избытка воздуха реальный объем воздуха составит

$$V_p = 1,12 \cdot 8,45 = 9,46 \text{ м}^3.$$

В практике сжигания топлива используется понятие жаропроизводительной способности или жаропроизводительности, которая представляет собой температуру, развиваемую при полном сгорании топлива с теоретическим количеством воздуха без учета тепловых потерь и при начальной температуре топлива и воздуха $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273 K).

Значения жаропроизводительности различных горючих газов приведены в табл.10. Для смеси газов жаропроизводительность (t_{max} , $^\circ\text{C}$) определяется по формуле

$$t_{\text{max}} = \frac{Q_p^H}{V_c c_p}, \quad (6.5)$$

где Q_p^H – объемная теплота сгорания смеси газов, кДж/м^3 ; V_c - объем продуктов полного сгорания топлива с теоретически необходимым объемом воздуха, м^3 ; c_p - средняя теплоемкость продуктов сгорания, подсчитанная в интервале температур от $^\circ\text{C}$ до t_{max} , $\text{кДж/(м}^3 \cdot \text{K)}$.

Знаменатель выражения (6.5) может быть подсчитан по правилу аддитивности.

Таблица 10

Жаропроизводительность горючих газов

Газ	Максимальное содержание CO ₂ при сжигании газа в воздухе, %	Жаро-производительность, °С	Газ	Максимальное содержание CO ₂ при сжигании газа в воздухе, %	Жаро-производительность, °С
Метан	11,8	2040	Бутан	14,0	2120
Этилен	15,0	2280	Пентан	14,2	2235
Этан	13,2	2100	Водород	-	2235
Пропилен	15,0	2225	Оксид углерода	34,7	2370
Пропан	13,8	2110	Природный	11,8	2040
Бутилен	15,0	2200	Попутный	13,0	2030

ЗАДАЧИ

6.1 Определить теплоту испарения *изо*-бутана при 20°С и нормальном давлении.

6.2 Какова теплота испарения пропан-пропиленовой смеси (соотношение пропан:пропилен = 3:1 по массе) при температуре минус 50°С и атмосферном давлении?

6.3 Найти теплоту испарения этана при 3,2 МПа.

6.4 В бытовом сжиженном газе содержание пропана составляет 80%, бутана - 20%. Найти теплоту его испарения при минус 5 °С и $1,1 \cdot 10^6$ Па.

6.5 Определить теплоту испарения *изо*-пептапа при 67 °С и $6,2 \cdot 10^5$ Па. 2.46 Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 50 кг *изо*-пептапа.

6.6 Определить объем паров, получаемых при испарении 120 кг/ч *изо*-бутан-бутановой смеси.

6.7 Найти теплоту сгорания пропан-бутановой смеси, объемное содержание в которой составляет 78% пропана и 22% *n*-бутапа.

6.8 Найти теплоту сгорания пропановоздушной смеси, в которой содержится 60% пропана.

6.9 Какова теплота сгорания метана при 155 кПа и 35 °С?

6.10 Газ характеризуется объемным содержанием компонентов: метан - 89,6%; этан - 5,9%; пропан - 2,4%; бутан и выше - 1,1 %; инертные газы - 1,0%. Рассчитать теплоту сгорания газа.

6.11 Определить теоретический расход воздуха, необходимого для сжигания 13 метановодородной смеси (4:1 по объему).

6.12 Для сгорания газообразного топлива (объемное содержание: 95% метана и 5% этана) подается воздух в количестве $10,58\text{ м}^3$ на 1 м^3 . Найти коэффициент избытка воздуха.

6.13 Вычислить объем продуктов сгорания при сжигании 1 м^3 пропан-бутановой смеси (1:1 по объему), которые имеют температуру 250°С.

6.14 Найти жаропроизводительность пропан-бутановой смеси, состоящей из 79 % пропана и 21 % бутана (по объему).

6.15 Какова жаропроизводительность топливного газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан - 0,65; этан - 0,25; водород - 0,10?

VII. РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

VII.1. Технологические параметры работы ректификационных колонн. Построение кривых однократного испарения

Технологические параметры. Ректификация является основным процессом нефтепереработки. Она предназначена для разделения нефти на фракции, стабилизации получаемых продуктов, выделения некоторых индивидуальных углеводородов, отгонки растворителей и т.п.

На процесс ректификации главное влияние оказывают два параметра - температура и давление. В зависимости от рабочего давления различают три типа ректификационных колонн: работающие под вакуумом, при повышенном и при атмосферном давлении.

Технологический режим ректификационных колонн первичной переработки нефти зависит также от типа перерабатываемой

нефти. Для колонн атмосферно-вакуумной установки АВТ-6 ориентировочные нормы технологического режима следующие:

Колонны	Температура, °С	Давление, кПа
Отбензинивающая К-1		
верх	100-140	400-450
низ	220-240	
Основная атмосферная К-2		
верх	120-150	120-150
низ	330-350	
Вакуумная К-10		
верх	90-110	5-8
низ	350-380	

Определение температур подачи сырья в ректификационные колонны, а также вывода продуктов является сложной задачей. Существуют графические и аналитические способы определения этих температур. Графические основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих из ректификационной колонны потоков: жидких - по пулевому отгону, паровых - по 100%-му отгону.

Построение кривых ОИ. Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Наиболее распространен для построения кривых ОИ метод Обрядчикова и Смидович [2, 6]. Чтобы использовать этот метод, необходимо иметь кривую ИТК данной фракции или температуры определенных точек отгона. Построение сводится к следующему. Вначале определяет тангенс угла наклона ИТК по формуле

$$tg \angle ИТК = \frac{t_{70} - t_{10}}{70 - 10}, \quad (7.1)$$

где t_{70} и t_{10} – температуры отгона соответственно 70 и 10%-й фракции по ИТК.

Затем по ИТК находят температуру 50%-го отгона (t_{50}). Далее используют график Обрядчикова и Смидович (рис. 16). График представляет две серии кривых, цифры па которых означают температуры 50%-го отгона. Откладывают па оси абсцисс значение $tg\angle ИТК$. Из найденной точки опускают и восставляют перпендикуляр до пересечения с кривыми, отвечающими температурам 50%-го отгона. Точки пересечения сносят на верхнюю и нижнюю оси ординат. Полученные значения характеризуют процент отгона по кривой ИТК, соответствующий температурам 0%-го и 100%-го отгона кривой ОИ. Эти значения откладывают па оси абсцисс графика ИТК и через кривую ИТК переносят па ось ординат. Точки па оси ординат означают начало и конец кипения при однократном испарении. Соединяя их прямой, получают линию ОИ.

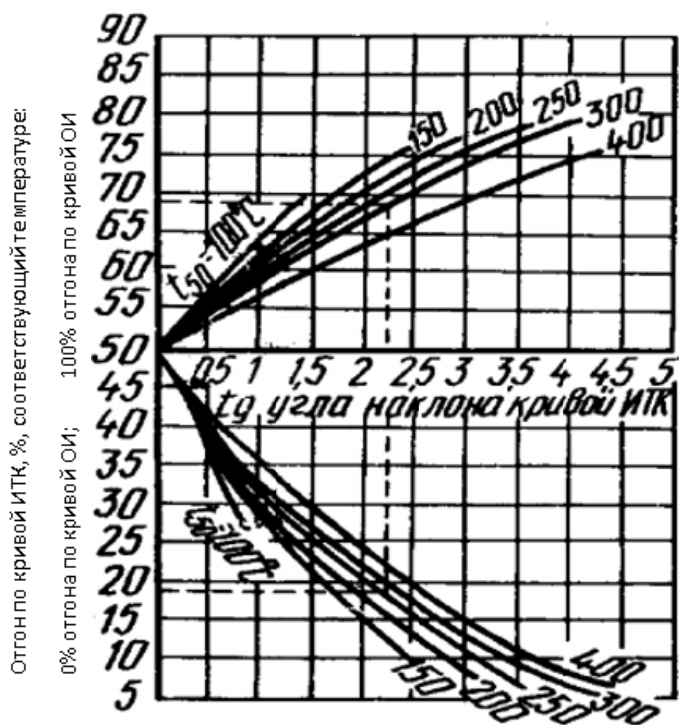


Рис. 16. График Обрядчикова и Смилович для построения линий однократного испарения

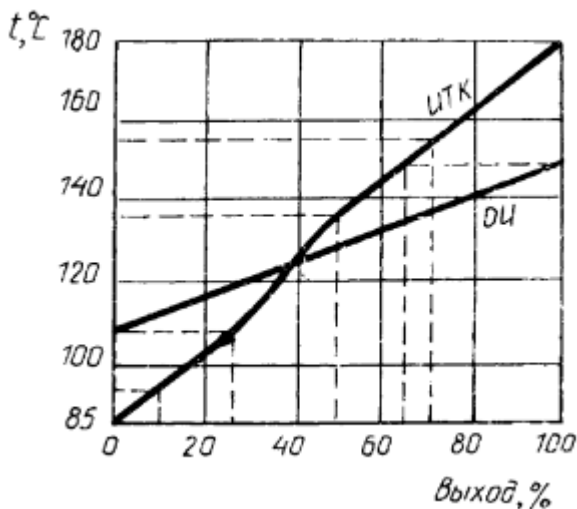


Рис. 17. Кривые ИТК и ОИ бензиновой фракции

Пример 7.1. Построить линию ОИ узкой бензиновой фракции 85-180°C речичкой нефти. Кривая ИТК бензина дана па рис. 17.

Решение. По привой ИТК (см. рис.17) найдем температуры 10%-го, 50%-го и 70%-го отгонов: $t_{10}=93$ °C, $t_{70}=156$ °C, $t_{50}=138$ °C.

Определим тангенс угла наклона ИТК:

$$\operatorname{tg} \angle \text{ИТК} = \frac{156 - 93}{70 - 10} = 1,05.$$

Значение тангенса отложим па оси абсцисс графика Обрядчикова и Смидович (см. рис.16). Из точки 1,05 восставим и опустим перпендикуляр до пересечения с воображаемой кривой, имеющей значение 50%-го отгона - 138 °C и лежащей между кривыми 100 и 150 °C. Точки пересечения горизонтальми перенесем па верхнюю и нижнюю части оси ординат. Получим величины 26% и 63%. Найденные цифры указывают степень отгона по ИТК, соответствующую началу и концу кипения фракции в процессе однократного испарения. Эти цифры отметим па оси абсцисс графика ИТК (см.

рис.17) и через кривую ИТК перенесем на ось ординат. В результате получаем две температуры: 108 °С и 149 °С. Температура 108 °С соответствует началу однократного испарения (пулевому отгону) данной фракции, температура 149 °С - концу однократного испарения (100%-му отгону). Соединив эти точки прямой, получим линию ОИ бензиновой фракции.

Рассмотренный метод предполагает построение линии ОИ при атмосферном давлении. Однако в практике нефтепереработки давление в аппаратах и системах не всегда бывает атмосферным, более того, при построении нужно учитывать не общее, а парциальное давление данной фракции. Для пересчета температур однократного испарения, полученных построением по рассмотренным методам, исходят из двух допущений.

1. При любых давлениях линии ОИ остаются параллельными друг другу.

2. Точка пересечения линий ИТК и ОИ при любых давлениях лежит на одном перпендикуляре.

Таким образом, при необходимости корректировки линии ОИ на давление, отличающееся от атмосферного, выбирают температуру характерной точки (обычно точка пересечения линий ИТК и ОИ) и пересчитывают ее на другое давление. Пересчет осуществляется одним из известных методов, например по графику Кокса [2,3]. Через точку, соответствующую найденной температуре, проводят линию ОИ при повышенном (пониженном) давлении, параллельную линии ОИ при атмосферном давлении.

Если отсутствуют данные разгонки (ИТК) фракции, для которой требуется построить линию ОИ, условно линию ИТК можно представить как диагональ прямоугольника. Прямоугольник, вычерченный в масштабе, имеет по оси абсцисс выход фракции от 0 до 100% и по оси ординат температуру от начала до конца кипения фракции.

ЗАДАЧИ

7.1 Кривая ИТК фракции 240-350°C нефти представлена цифровыми значениями: начало кипения (п.к.) - 241 °С; 10% - 253°C; 30% - 274°C; 50% - 291 °С; 70% - 316°C; 90% - 339°C; 98% - 349°C. Построить кривую ИТК и линию ОИ при атмосферном давлении.

7.2 При разгонке нефти в стандартном аппарате АРН-2 для ее керосино-газойлевой части получены следующие результаты:

Пределы выкипания фракции, °С	200-220	220-240	240-250	250-260	260-280	280-300
Выход на нефть, %	1,78	2,14	3,03	2,02	2,17	2,90

Построить кривую ИТК и линию ОИ при атмосферном давлении для фракции 200-300°C.

7.3 Построить линию ОИ при атмосферном давлении для бензиновой фракции, характерные точки выкипания которых по данным ИТК следующие: 10% - 54 °С; 50% - 117 °С; 70% - 143 °С.

7.4 Построить приближенно линию ОИ для фракции 250-3500С.

7.5 Взятые по ИТК доли отгона и соответствующие температуры для широкой масляной фракции (ШМФ) следующие: 10% - 368 °С; 50% - 415 °С; 70% - 460 °С. Построить линии ОИ для ШМФ при давлении 10 кПа.

7.6 Построить линию однократного испарения для фракции реактивного топлива 120-240°C при атмосферном давлении.

7.7 Построить линию ОИ для узкой бензиновой фракции 140-180 °С при давлении 340 кПа.

7.8 Масляный погон 360-420 °С выходит из колонны при давлении 9 кПа. Построить линию ОИ погона для заданного давления.

VII.2 Температурный режим ректификационных колонн

Характерные температуры

Температурный режим ректификационной колонны определяется температурами в местах подачи сырья [12], вывода верхнего и боковых дистиллятов и остатка. Эти температуры зависят от состава сырья, качества получаемых продуктов, давления в колонне и других факторов. Поскольку нефть и ее фракции представляют собой сложные многокомпонентные смеси, нахождение названных температур является затруднительной задачей. Упрощенно температуры вывода верхнего и боковых продуктов могут определяться с помощью линий ОИ соответствующих фракций. Температура верха колонны, откуда уходят пары дистиллята, должна отвечать конечной (100%-й) точке линии ОИ при работе с водяным паром. Если в колонну не подается водяной пар, эта температура будет соответствовать 75%-му отгону дистиллята. Для боковых продуктов температура отбора определится как пуглевая (0%-я) точка линии ОИ.

Более точные результаты получаются при аналитическом расчете температурного режима по изотермам соответствующих потоков [13]. При этом полагают, что парожидкостная система находится в состоянии равновесия, т.е. для каждого компонента справедливо равенство $y'_i = k_i x'_i$. Температуры потоков рассчитываются путем последовательного приближения до тех пор, пока не будут выполняться следующие равенства:

для жидкого потока

$$\sum k_i x'_i = 1; \quad (7.2)$$

для парового потока

$$\sum \frac{y'_i}{k_i} = 1; \quad (7.3)$$

для парожидкостного потока с заданной молярной долей отгона e'

$$\sum \frac{k_i x'_{0i}}{1 + e'(k_i - 1)}, \quad (7.4)$$

где x'_{0i} — молярная доля i -го компонента в сырье.

Хотя температура не входит в явном виде в выражения изотерм, ее изменение влияет на константу фазового равновесия k_i , точнее, на давление насыщенных паров p_{ni} компонентов ($k_i = p_{ni} / p$).

От температуры зависит и доля отгона e' . По уравнению выше можно либо по заданной доле отгона находить температуру, либо, наоборот, по заданной температуре определять долю отгона.

Порядок расчета температур в различных точках ректификационной колонны рассмотрим на конкретных примерах.

ТЕМПЕРАТУРА ВЕРХА КОЛОННЫ

Пример 7.2 В колонну четкой ректификации подается бензиновая фракция 120-180 °С. Целевыми продуктами являются фракции 120-140 °С (низкокипящий компонент) и 140-180 °С (высококипящий компонент). Молярная доля низкокипящего компонента в парах, уходящих сверху колонны, $y'_1 = 0,95$. Определить температуру наверху колонны, приняв давление равным атмосферному (101,3 кПа).

Решение. Будем рассматривать каждую узкую бензиновую фракцию как отдельный компонент и вести расчет для двухкомпонентной системы. Тогда выражение (3.2) можно записать в виде

$$\frac{y'_1}{k_1} + \frac{y'_2}{k_2} = 1.$$

Молярная доля низкокипящего компонента задана $y'_1 = 0,95$, следовательно, для второго компонента $y'_2 = 1 - 0,95 = 0,05$. Чтобы найти константы фазового равновесия k_1 и k_2 , необходимо вначале определить давление насыщенных паров компонентов. Для этого используем формулу Ашворта (1.5), приняв в качестве температур кипения компонентов средние арифметические температуры начала и конца кипения фракций. Основным компонентом, уходящим сверху колонны, является фракция 120-140 °С, поэтому зададимся температурой 132 °С, близкой к средней температуре кипения фракции. Все расчеты сведем в таблицу:

Фракция, °С	Средняя температура кипения, °С	Температура верха колонны, °С	y'_i	p_i , кПа	k_i	$\frac{y_i}{k_i}$
120-140	130	132	0,95	105,9	1,05	0,9
140-180	160	132	0,05	48,8	0,48	0,1
		Итого:				1,0

Равенство (3.2) выполнено, следовательно, температура верха колонны подобрана верно и составляет 132 °С. Если сумма не равна 1, это означает, что температура подобрана неправильно. В этом случае необходимо задаться ее новым значением и повторить расчет. Так поступают до тех пор, пока не добьются выполнения равенства, приведенного выше для парового потока.

ТЕМПЕРАТУРА ВЫВОДА БОКОВЫХ ПРОДУКТОВ

Пример 7.3 Дизельная фракция 240-350 °С (молярная масса $M=210$ кг/кмоль) выводится из основной атмосферной колонны в качестве бокового продукта в количестве 25 600 кг/ч. Давление в сечении отбора составляет 0,17 МПа. Через тарелку отбора проходит 2800 кг/ч водяных паров, 8970 кг/ч паров бензина ($M=115$ кг/кмоль) и 18310 кг/ч паров реактивного топлива ($M=158$ кг/кмоль).

Определить температуру вывода дизельной фракции.

Решение. Температуру выхода дизельной фракции найдем как начальную точку однократного испарения. Для этого по рассмотренной выше методике (см. пример 3.1) построим линию ОИ данной фракции, приняв ее ИТК как диагональ координатного прямоугольника (рис.3.3). После построения получим, что 0%-му отгону по ОИ соответствует температура 275°С. Поскольку на тарелке отбора находятся и другие компоненты, найденную температуру необходимо скорректировать на парциальное давление выводимой фракции ($p_{фр}$), которое определяется по формуле

$$p_{фр} = p \cdot \frac{N_{фр}}{N_{фр} + N_{в.п.} + N_{б} + N_{р.т.}}$$

где $N_{\text{фр}}$, $N_{\text{в.п.}}$, $N_{\text{б}}$, $N_{\text{р.т.}}$ - число молей соответственно выводимой фракции, водяного пара, бензина, реактивного топлива, определяемое отношением массы компонента к его молярной массе:

$$N_{\text{фр}} = \frac{25600}{210} = 121,9; \quad N_{\text{в.п.}} = \frac{2800}{18} = 155,5;$$

$$N_{\text{б}} = \frac{8970}{115} = 78; \quad N_{\text{р.т.}} = \frac{18310}{158} = 115,9;$$

$$p_{\text{фр}} = 0,17 \cdot \frac{121,9}{471,3} = 0,044 \text{ МПа} = 44 \text{ кПа}.$$

По графику Кокса [2,3] найдем температуру, соответствующую парциальному давлению фракции. Она равна 246 °С. Таким образом, фракция 240-350 °С при заданных условиях должна выводиться из колонны при температуре 246 °С.

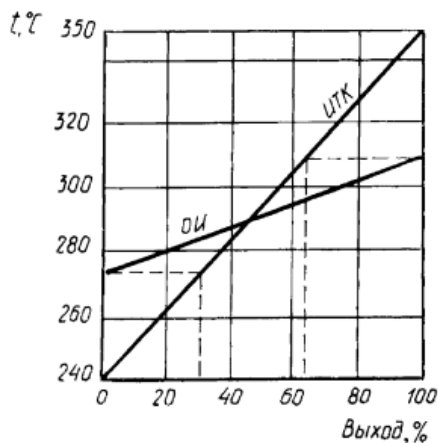


Рис. 18. Кривые ИТК и ОИ дизельного топлива (к примеру 3.3)

ТЕМПЕРАТУРА НИЗА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Пример 7.4 Нижний продукт пропановой колонны установки стабилизации газового бензина содержит (в молярных долях): пропана - 0,04, *изо*-бутана - 0,21, *н*-бутана - 0,62, пентанов - 0,13. Давление в нижней части колонны 1,5 МПа. Определить температуру внизу колонны.

Решение. Расчет температуры проведем по формуле (3.1). Давление насыщенных паров *изо*-бутапа и *н*-бутапа определим по формуле Ашворта (1.5), остальных компонентов - по графику Кокса. Зададимся температурой 106°С, расчеты сведем в таблицу:

Компонент	x'_i	$p_{ни}, \text{МПа}$	k_i	x_i/k_i
Пропан	0,04	4,30	2,87	0,11
изо-Бутан	0,21	1,75	1,17	0,25
н-Бутан	0,62	1,41	0,94	0,58
Пентаны	0,13	0,65	0,43	0,06
Итого				1,00

Таким образом, температура выбрана верно и равна 106°С.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить относительную плотность нефтепродукта d_4^{20} по его относительной плотности $d_{15}^{15} = 0,8232$.
2. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,7734$, при 140° С.
3. Определить относительную плотность смеси, содержащей (в % масс.) 10 бензина плотностью $d_4^{20} = 0,76$; 28 керосина плотностью $d_4^{20} = 0,83$ и 62 дизельной фракции плотностью $d_4^{20} = 0,866$.
4. Определить поверхностное натяжение при 20° С нефтяной фракции 178 – 194° С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7932$. Задачу решить двумя способами.
5. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяных фракций, имеющих средние температуры кипения 85, 120 и 135. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяной фракции, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,722$.
6. Определить поверхностное натяжение при 20° С нефтяной фракции 190 – 202° С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7865$. Задачу решить двумя способами.
7. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяных фракций, имеющих средние температуры кипения 70, 125 и 150. Вычислить

среднюю молекулярную массу нефтяной фракции, имеющей плотность $d_4^{20}=0,698$.

8. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20}=0,7375$, при 90^0 С.

9. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяных фракций, имеющих средние температуры кипения 90, 100 и 120. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяной фракции, имеющей плотность $d_4^{20}=0,8421$.

10. Определить поверхностное натяжение при 20^0 С нефтяной фракции 195 – 216^0 С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,815$. Задачу решить двумя способами.

11. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяных фракций, имеющих средние температуры кипения 85, 100 и 175. Вычислить среднюю молекулярную массу нефтяной фракции, имеющей плотность $d_4^{20}=0,725$.

12. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20}=0,7715$, при 130^0 С.

13. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 270^0 С и относительную плотность $d_{15}^{15} = 0,86$. Задачу решить двумя способами.

14. Определить поверхностное натяжение при 20^0 С нефтяной фракции 168 – 195^0 С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7961$. Задачу решить двумя способами.

15. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 168^0 С и относительную плотность $d_{15}^{15} = 0,7919$. Задачу решить двумя способами.

16. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20}=0,7745$, при 145^0 С.

17. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 242^0 С и относительную плотность $d_{15}^{15} = 0,841$. Задачу решить двумя способами.

18. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,7695$, при 100^0 C .
19. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 168^0 C и относительную плотность $d_{15}^{15} = 0,7919$. Задачу решить двумя способами.
20. Определить поверхностное натяжение при 20^0 C нефтяной фракции $108 - 140^0 \text{ C}$, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7531$. Задачу решить двумя способами.
21. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,787$, при 130^0 C .
22. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 130^0 C и характеризующий фактор 11,5, относительную плотность $d_4^{20} = 0,77$. Задачу решить двумя способами.
23. Определить поверхностное натяжение при 20^0 C нефтяной фракции $130 - 220^0 \text{ C}$, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,815$. Задачу решить двумя способами.
24. Определить среднюю молекулярную массу широкой нефтяной фракции, состоящей из 31 % (масс.) бензина с молекулярной массой 112; 29 % (масс.) керосина с молекулярной массой 141 и 40 % (масс.) дизельного топлива с молекулярной массой 240.
25. Определить поверхностное натяжение при 20^0 C нефтяной фракции $200 - 206^0 \text{ C}$, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,8431$. Задачу решить двумя способами.
26. Газовая смесь при 32^0 C и $2,038 \text{ кгс/см}^2$ содержит $4,2 \text{ м}^3$ этана; $2,2 \text{ м}^3$ пропана и $3,0 \text{ м}^3$ н-бутана. Определить среднюю молекулярную массу смеси.
27. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,7152$, при 85^0 C .
28. Определить среднюю молекулярную массу широкой нефтяной фракции, состоящей из 40 % (масс.) бензина с молекулярной мас-

сой 111; 30 % (масс.) керосина с молекулярной массой 140 и 30 % (масс.) дизельного топлива с молекулярной массой 245.

29. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,765$, при 120^0 С.

30. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего среднюю температуру кипения 100^0 С и характеризующий фактор 12,5, относительную плотность $d_4^{20} = 0,78$. Задачу решить двумя способами.

31. Определить среднюю молекулярную массу широкой нефтяной фракции, состоящей из 35 % (масс.) бензина с молекулярной массой 114; 35 % (масс.) керосина с молекулярной массой 144 и 30 % (масс.) дизельного топлива с молекулярной массой 244.

32. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,7585$ при 120^0 С и атмосферном давлении.

33. Определить поверхностное натяжение при 20^0 С нефтяной фракции $108 - 140^0$ С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7531$. Задачу решить двумя способами.

34. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,7897$ при 120^0 С и атмосферном давлении.

35. Определить поверхностное натяжение при 20^0 С нефтяной фракции $216 - 230^0$ С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,8309$. Задачу решить двумя способами.

36. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,7897$ при 175^0 С и атмосферном давлении.

37. Определить поверхностное натяжение при 20^0 С нефтяной фракции $190 - 202^0$ С, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,7865$. Задачу решить двумя способами.

38. Газовая смесь при 10^0 С и 2 атм содержит $4,2 \text{ м}^3$ метана; $3,5 \text{ м}^3$ этана и $4,1 \text{ м}^3$ пропана. Определить среднюю молекулярную массу смеси.

39. Определить поверхностное натяжение при 20°C нефтяной фракции $145 - 220^{\circ}\text{C}$, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,8325$. Задачу решить двумя способами.
40. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,7886$ при 230°C и атмосферном давлении.
41. Нефтяная фракция $180 - 300^{\circ}\text{C}$ имеет при 50°C кинематическую вязкость $1,74$ сСт и относительную плотность $d_4^{20} = 0,8283$. Определить динамическую и условную вязкость фракции.
42. Определить поверхностное натяжение при 20°C нефтяной фракции $212 - 229^{\circ}\text{C}$, имеющей плотность $d_4^{20} = 0,8458$. Задачу решить двумя способами.
43. Кинематическая вязкость узкой нефтяной фракции при 20°C равна $20,52$ сСт, относительная плотность $d_4^{20} = 0,8555$. Определить динамическую и условную вязкость при той же температуре.
44. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,715$ при 165°C и атмосферном давлении.
45. Кинематическая вязкость узкой нефтяной фракции при 50°C равна $61,35$ сСт, относительная плотность $d_4^{20} = 0,8953$. Определить динамическую и условную вязкость при той же температуре.
46. Определить энтальпию паров нефтепродукта плотностью $d_4^{20} = 0,767$ при 240°C и атмосферном давлении.
47. Определить энтальпию жидкой нефтяной фракции, имеющей $d_4^{20} = 0,7737$, при 140°C .
48. Определить относительную плотность нефтепродукта d_4^{20} по его относительной плотности $d_{15}^{15} = 0,8334$.
49. Определить относительную плотность смеси, содержащей (в % масс.) 15 бензина плотностью $d_4^{20} = 0,76$; 25 керосина плотностью $d_4^{20} = 0,83$ и 60 дизельной фракции плотностью $d_4^{20} = 0,866$.

50. . Нефтяная фракция 150 – 200⁰ С имеет при 50⁰ С кинематическую вязкость 1,74 сСт и относительную плотность $d_4^{20}=0,8283$. Определить динамическую и условную вязкость фракции.

VIII. ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ РАЗГОНКИ ИТК ЗАДАННОЙ НЕФТИ И ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ЕЁ ПЕРЕРАБОТКИ

1. На основании табличных данных, взятых из справочников, построить кривые разгонки заданной нефти.
2. Определить потенциальное содержание и качество светлых фракций (по заданию), получаемых из нефти.
3. На основании п.2 составить материальный баланс перегонки нефти и определить фактический выход фракций из нефти.
4. Определить шифр нефти и дать ей характеристику.

Для выбора направления переработки нефти и ассортимента получаемых на АВТ нефтепродуктов необходимо глубоко изучить свойства сырья и его потенциальные возможности. Большую помощь в этом оказывают лабораторные исследования, представленные в справочной литературе в виде кривых ИТК, плотности, молекулярной массы, вязкости, температуры вспышки, температуры застывания и других показателей качества различных нефтяных фракций или табличных данных, что встречается чаще всего. Все перечисленные выше качества, представленные в виде кривых в координатах выход, % - показатель качества (ось ординат), называются кривыми разгонки нефти.

Для построения кривых разгонки заданной нефти (дается преподавателем) из справочника выписываются значения выходов (данные для построения кривой ИТК) и качества отдельных узких фракций нефти (см. табл. 11). Необходимо оценить влияние ассортимента получаемых при атмосферной перегонке нефти нефтепродуктов на глубину отбора суммы светлых.

Вариант 1. Необходимо получить при атмосферной перегонке заданной нефти бензин, реактивное топливо, дизельное топливо, определить их потенциальное содержание, качества и отбор суммы светлых.

Решение. Бензиновые фракции заданной нефти обладают низкими октановыми числами, поэтому определим сначала выход и качества реактивного топлива, т.к. фракции, относящиеся к нему, обладают высокими качественными характеристиками (низкие температуры кристаллизации, высокие температуры вспышки и т.д.).

Согласно требованию ГОСТ 10227-86 реактивное топливо марки ТС-1 должно иметь плотность не менее 775 кг/м^3 , температуру вспышки не менее 28°C , температуру кристаллизации не более минус 60°C , температура начала кипения должна быть не выше 150°C . Принимаем температуру начала кипения ТС-1 равной 140°C по кривой ИТК, что соответствует выходу 10%. Минимально допустимая плотность ТС-1 равна 775 кг/м^3 , что соответствует выходу 16,7%, которая характеризует 50%-ную точку выхода ТС-1. Откладывая от точки 16,7% вправо по оси абсцисс отрезок, равный $16,7-10=6,7\%$, находим точку, соответствующую 23,4%. Точка пересечения перпендикуляра, восстановленного из 23,4%, с кривой ИТК определяет температуру конца кипения ТС-1, равную 222°C . Таким образом, выход реактивного топлива ТС-1 с пределами кипения $140-222^\circ\text{C}$ составляет: $23,4-10=13,4\%$. Качества ТС-1 находим на пересечении перпендикуляра, восстановленного из 50%-ной точки выкипания, т.е. из 16,7%, с соответствующими кривыми качества: плотность 775 кг/м^3 , температура вспышки 48°C (по ГОСТ не менее 28°C), температура застывания 64°C , вязкость при 20°C $1,25 \text{ мм}^2/\text{с}$ (минимально допустимая по ГОСТ).

Температура конца кипения ТС-1 является, температурой начала кипения дизельного топлива. В соответствии с требованиями ГОСТ 305-82 на дизельное топливо марки Л температура кипения 50% об. должна быть не выше 280°C , 96%-не выше 360°C , температура вспышки не ниже 61°C , температура застывания не выше -10°C , плотность не более 860 кг/м^3 .

Температуре начала кипения топлива ДЛ 222°C соответствует выход 23,4%. Температуре выкипания 50% по ИТК 270°C соответствует выход 31,3%; на пересечении перпендикуляра, восстановленного из этой точки на оси абсцисс с кривыми качества определяют: температуру вспышки 118°C , температуру застывания -20°C , вязкость топлива $5,2 \text{ мм}^2/\text{с}$ (по ГОСТ в пределах $3-6 \text{ мм}^2/\text{с}$), плот-

ность 830 кг/м^3 . Выход дизельного топлива будет равен: $(31,3 - 23,4) \cdot 2 = 15,8 \%$, или по кривой ИТК составит: $23,4 + 15,8 = 39,2 \%$, чему соответствует температура конца кипения 323°C .

Температура начала кипения топлива ТС-1 соответствует температуре конца кипения бензиновой фракции. Выход бензиновой фракции Н.К.- 140°C составляет $10\% \text{ мас}$. Таким образом, при отборе бензиновой фракции, топлива ТС-1 и дизельного топлива суммарный отбор светлых составил $39,2\% \text{ мас}$.

Вариант 2. Необходимо получить при атмосферной перегонке заданной нефти бензин и дизельное топливо, причем предусмотреть максимальный отбор дизельного топлива.

Решение. В задании требуется обеспечить максимальный отбор дизельного топлива, поэтому вначале определяют потенциальное его содержание в нефти. В соответствии с требованием ГОСТ 305-82 на дизельное топливо марки Л температура кипения $50\% \text{ об}$. должна быть не выше 280°C , $96\% \text{ об}$. - не выше 360°C . Температуре конца кипения дизельного топлива марки Л 360°C соответствует выход $45,0\% \text{ мас}$. по ИТК, а температуре 270°C , равной температуре $50\% \text{ отгона}$, соответствует $31,3\%$.

Откладывая от $31,3\%$ влево по оси абсцисс отрезок, равный: $45 - 31,3 = 13,7\%$, получаем выход $17,6\%$, которому соответствует температура начала кипения дизельного топлива 192°C по кривой ИТК. Остальные показатели дизельного топлива определим на пересечении перпендикуляра, восстановленного из точки $31,3\%$ на оси абсцисс, соответствующей выходу $50\% \text{ отгона}$, с кривыми качества. Температура вспышки 118°C ; температура застывания -20°C ; вязкость $5,2 \text{ мм}^2/\text{с}$; плотность 830 кг/м^3 .

Выход дизельного топлива: $45,0 - 17,6 = 27,4$. Показатели качества дизельного топлива значительно выше требований ГОСТ, за исключением фракционного состава; следовательно, его можно смешивать в определенных соотношениях с дизельными фракциями менее качественными так, чтобы смеси соответствовали требованиям ГОСТ 305-82 на дизельное топливо марки Л. Это позволит увеличить выход топлива марки Л на НПЗ.

Таблица 11

Разгонка (ИТК) усть-балыкской нефти в аппарате АРН-2 и характеристика полученных фракций

Номер фракции	Температура выкипания фракции при 760 мм рт. ст., °С	Выход (на нефть), %		ρ_4^{20}	n_D^{20}	M	U_{20} , мм ² /с	U_{50} , мм ² /с	U_{100} , мм ² /с	Температура, °С		Содержание серы, %
		отдельных фракций	суммарный							застывания	вспышки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	До 28 (Газ до С ₄)	1,05	1,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	28-68	2,06	3,11	0,6501	1,3692	80	-	-	-	-	-	0,01
3	68-94	2,06	5,17	0,6911	1,3917	-	-	-	-	-	-	-
4	94-118	2,03	7,20	0,7115	-	-	-	-	-	-	-	-
5	118-139	2,32	9,52	0,7266	1,4090	122	-	-	-	-	-	-
6	139-154	1,88	11,40	0,7406	-	-	-	-	-	-	-	0,02
7	154-170	2,43	13,83	0,7530	1,4225	-	1,01	-	-	-60	-	-
8	170-186	2,52	16,35	0,7648	-	-	1,19	-	-	-60	-	0,03
9	186-200	2,47	18,82	0,7789	1,4344	160	1,44	-	-	-60	54	-
10	200-215	2,52	21,34	0,7881	-	-	1,92	-	-	-51	72	0,05
11	215-228	2,54	23,88	0,8018	1,4530	-	2,39	0,95	-	-42	86	-
12	228-246	2,58	26,46	0,8119	-	-	2,91	1,42	-	-35	96	-
13	246-259	2,58	29,04	0,8217	1,4618	200	4,01	2,07	1,07	-27	106	-
14	259-274	2,58	31,62	0,8295	-	-	4,70	2,43	1,25	-21	118	0,06
15	274-292	2,58	34,20	0,8387	1,4696	-	6,05	2,97	1,40	-14	126	-
16	292-310	2,69	36,89	0,8464	-	-	7,90	3,64	1,69	-10	136	0,09
17	310-326	2,71	39,60	0,8552	1,4778	260	10,80	4,59	1,91	-4	147	-
18	326-344	2,74	42,34	0,8639	-	-	16,09	5,85	2,38	2	158	0,18
19	344-361	2,91	45,25	0,8726	1,4882	-	21,00	7,71	2,75	8	168	-
20	361-376	2,95	48,20	0,8802	-	-	-	10,02	3,45	14	179	0,27
21	376-395	3,02	51,22	0,8886	1,4955	320	-	12,85	4,23	19	192	-
22	395-410	3,06	54,28	0,8955	-	-	-	18,29	4,82	22	202	0,57
23	410-424	3,02	57,30	0,9019	1,5056	-	-	24,90	5,77	25	214	-
24	424-440	2,95	60,25	0,9059	-	380	-	30,66	6,41	38	224	1,09
25	440-452	3,13	63,38	0,9086	1,5110	-	-	36,17	7,22	32	236	-
26	452-460	3,02	66,40	0,9111	1,5118	390	-	37,37	7,92	34	246	1,37
27	Остаток	33,60	100,00	0,9727	-	-	-	-	-	-	-	3,25

Примечание. Содержание парафина во фракции №24 - 10,20%; во фракции №26 - 5,45; температура плавления его соответственно 44 и 50°С.

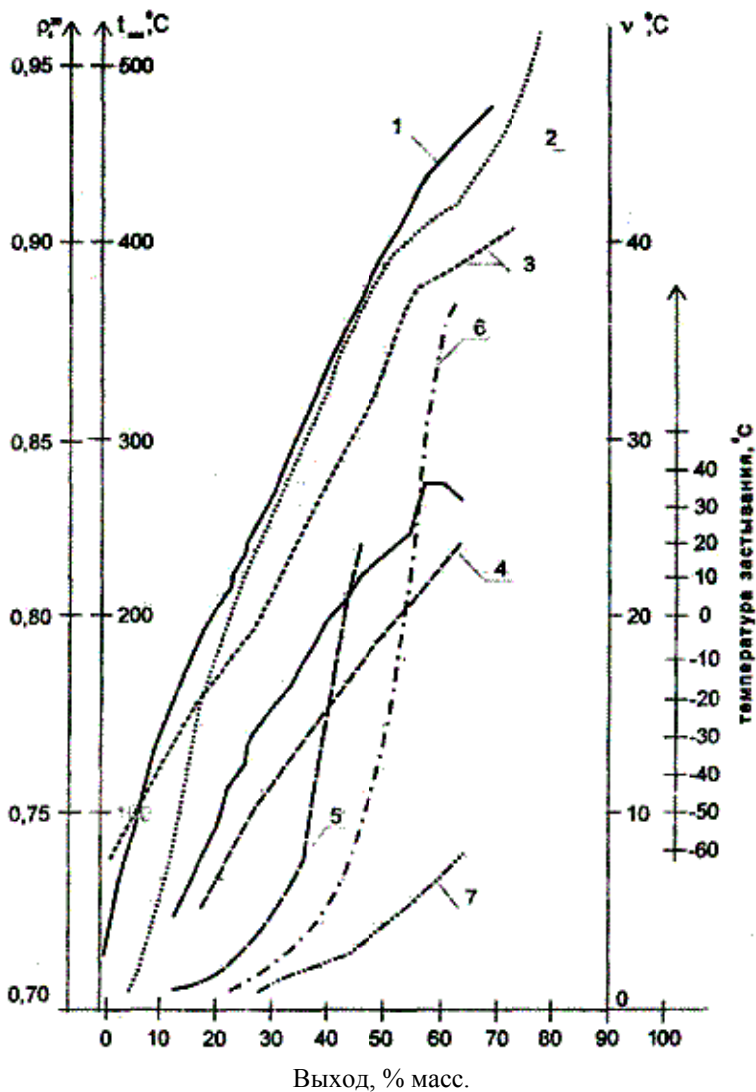


Рис.19 Кривые разгонки усть-балыкской нефти: 1 – кривая ИТК; 2 – плотность при 20°C; 3 – молекулярная масса; 4 – температура вспышки; 5 – вязкость при 20°C; 6 – вязкость при 50°C; 7 – вязкость при 100°C

Выход бензиновой фракции Н.К. – 192 °С составил 17,6 %.

Таким образом, при атмосферной перегонке нефти с отбором бензиновых и дизельных фракций отбор суммы светлых увеличился и составил 45 %мас. по сравнению с отбором суммы светлых при получении бензиновых фракций, реактивного и дизельного топлив, который составил 39,2 %, т.е. уменьшился на 5,8 %.

Следовательно, получение при атмосферной перегонке нефти фракций реактивного топлива уменьшает отбор суммы светлых, если отбирать фракции реактивного и дизельного топлив в соответствии с требованиями ГОСТ.

При вакуумной перегонке остатка атмосферной перегонки — мазута получают узкие масляные фракции (при топливно-масляном варианте переработке нефти) или одну широкую фракцию вакуумного газойля (при топливном варианте переработке нефти). Остаток вакуумной перегонки мазута - гудрон является сырьем термодеструктивных процессов переработки нефти, а также используется в качестве сырья для производства высоковязких базовых остаточных масел или получения битумов.

Пусть во втором варианте необходимо определить выходы и качества двух масляных фракций: М1-фракция 360-420 °С и М2-фракция 420-460 °С.

Температура конца кипения дизельного топлива (360 °С, 45,0%мас. по НТК) является температурой начала кипения масляной фракции М1. Температуре конца кипения М1 420 °С соответствует выход 56,6%. Следовательно, выход М1 равен $56,6 - 45,0 = 11,6$ %. Вязкость при 50 °С масляной фракции М1, определяемая точкой пересечения перпендикуляра, восстановленного из точки 50 % отгона, равной $56,6 - 11,6/2 = 50,8$ %, по оси абсцисс с кривой вязкости при 50°С равна $13,5 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Концу кипения масляной фракции М2 460°С соответствует выход 66,4% по оси абсцисс. Выход М2 составляет $66,4 - 56,6 = 9,8$ %. Вязкость масляной фракции М2 при 100 °С, определяемая пересечением перпендикуляра, восстановленного из точки $56,6 + 9,8/2 = 61,5$ %, соответствующей 50 % отгона М2, с кривой вязкости при 100°С, равна $7,2 \text{ мм}^2/\text{с}$.

По справочникам для товарных нефтепродуктов находим, что масляная фракция М1 может использоваться для производства товарных индустриальных масел, а масляная фракция М2 - для производства автомобильных масел.

Выход остатка от перегонки нефти $100 - 66,4 = 33,6\%$; качества остатка определяются по характеристикам остатков заданной нефти, приведенных в справочниках.

Таким образом, всего от нефти в приведенном примере отбирается 66,4%.

Из-за нечеткости ректификации реальный отбор, особенно тяжелых фракций, ниже потенциального их содержания в нефти. На основании практических данных можно принять следующие значения отбора от потенциала: бензин - 0,99; реактивное топливо - 0,98; дизельное топливо - 0,96; вакуумные дистилляты - 0,80; весь недобор фракций приплюсовывают к остатку. Таким образом, фактический отбор остатка будет выше потенциального его содержания. Задавшись значением отбора от потенциала для каждой фракции, определяют фактический отбор фракций. Составим материальный баланс перегонки усть-балыкской нефти (табл.12).

Таблица 12

Материальный баланс перегонки усть-балыкской нефти

Наименование продуктов и сырья	Потенциальное содержание, % мас.	Отбор от потенциала	Фактический отбор, % мас.
Приход:			
Нефть	100	1,00	100
Получено:			
Бензиновая фракция н.к.-192 °С	17,6	0,99	17,4
Дизельная фракция 192-360 °С	27,4	0,96	26,3
Фракция М 360-420 °С	11,6	0,80	9,3
Наименование продуктов и сырья	Потенциальное содержание, % мас.	Отбор от потенциала	Фактический отбор, % мас.
Фракция М2 420-460 °С	9,8	0,70	6,9
Остаток выше 460 °С, гудрон	33,6	1,11	40,1
ИТОГО:	100,0	-	100,0

Оформление результатов работы

В отчете должны быть представлены следующие материалы:

а) теоретическая часть, в которой необходимо описать влияние качества нефти и отдельных её фракций на ассортимент получаемых нефтепродуктов, шифр нефти и его значение для характеристики нефти и выбора схемы её переработки;

б) задание на работу;

в) данные для построения кривых разгонки заданной нефти и кривые разгонки;

г) качества получаемых топлив и их выход;

д) материальный баланс разгонки заданной нефти с указанием отбора от потенциала каждого нефтепродукта;

е) выводы по работе должны содержать рекомендации по максимальному отбору светлых нефтепродуктов от потенциала и влияние ассортимента отбираемых фракций на отбор светлых.

5. Отбор от потенциала отдельных нефтепродуктов, методом его повышения.

6. Влияние ассортимента получаемых светлых нефтепродуктов на выход суммы светлых.

7. Основные направления переработки нефти и газа.

IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ФРАКЦИИ

В расчетах термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных систем используют различные характеристические точки кипения, зависящие от метода фракционирования и способа усреднения температур перегонки и ректификации. Различают среднюю температуру кипения (СТК), среднюю объемную температуру кипения (СОТК), среднюю мольную (молярную) температуру кипения (СМТК), среднюю весовую (массовую) температуру кипения (СВТК), среднюю кубическую температуру кипения (СКТК) и среднюю усредненную температуру кипения (СУТК). Для смесей известного состава такие температуры рассчитываются по формулам:

- СТК

$$t = \frac{t_{н.к} + t_{к.к}}{2} \quad (9.1)$$

где $t_{н.к}$ - температура начала кипения, °C ;

$t_{к.к}$ - температура конца кипения, °C ;

- СОТК

$$t_{\text{ср.об.}} = \frac{\sum V_i t_i}{\sum V_i} = \sum \phi_i t_i \quad (9.2)$$

где V_i - объем каждого компонента многокомпонентной системы, м³;

ϕ_i - объемная доля компонентов в смеси, об. доли;

t_i - среднеарифметические значения температур кипения компонентов, °C ;

- СМТК

$$t_{\text{ср.мол.}} = \frac{\sum n_i t_i}{\sum n_i} = \sum x_i t_i \quad (9.3)$$

где n_i - количество вещества каждого компонента, к моль;

x_i - мольная доля компонентов в смеси, мол.доли;

-СВТК

$$t_{\text{ср.вес.}} = \frac{\sum m_i t_i}{\sum m_i} = \sum \omega_i t_i \quad (9.4)$$

где m_i - масс каждого компонента, кг;

ω_i -массовая доля компонентов в смеси, мол.доли;

- СКТК

$$t_{\text{ср.куб}} = \left[\sum \phi_i (t_i + 273)^{1/3} \right]^3 \quad (9.5)$$

- СУТК

$$t_{\text{ср.уср}} = \frac{t_{\text{ср.мол.}} + t_{\text{ср.куб}}}{2} \quad (9.6)$$

Переход между мольными, массовыми и объемными долями осуществляется по формулам:

$$\varphi_i = \frac{\frac{\omega_i}{(d_4^{20})_i}}{\sum_i \frac{\omega_i}{(d_4^{20})_i}} = \frac{\frac{x_i M_i}{(d_4^{20})_i}}{\sum_i \frac{x_i M_i}{(d_4^{20})_i}} \quad (9.7)$$

$$x_i = \frac{\frac{\omega_i}{M_i}}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}} = \frac{\frac{\varphi_i (d_4^{20})_i}{M_i}}{\sum_i \frac{\varphi_i (d_4^{20})_i}{M_i}} \quad (9.8)$$

$$\omega_i = \frac{\frac{\varphi_i (d_4^{20})_i}{\sum_i \varphi_i (d_4^{20})_i}}{\sum_i \frac{\varphi_i (d_4^{20})_i}{\sum_i \varphi_i (d_4^{20})_i}} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (9.9)$$

Для многокомпонентных смесей неопределенного состава СОТК может быть определена по данным разгонки по Энглеру, используя формулы:

$$\text{для нефтей: } t_{\text{ср.об.}} = \frac{t_{30} + t_{50} + t_{70}}{3} \quad (9.10)$$

$$\text{для фракций: } t_{\text{ср.об.}} = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5} \quad (9.11)$$

При расчетах различных физико-химических свойств применяют разные характеристические температуры кипения, поэтому часто возникает необходимость взаимного пересчета температур. Такой пересчет возможен при наличии СОТК, определенной на основе кривой разгонки по Энглеру (ГОСТ 2177-92).

Существует способ пересчета температур по однотипным формулам:

$$\left. \begin{array}{l} \text{СМТК} \\ \text{СВТК} \\ \text{СКТК} \\ \text{СУТК} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{СОТК} + \Delta T \quad (9.12)$$

где ΔT определяется по графикам, представленным на рис.1, в зависимости от среднего наклона кривой разгонки по Энглеру

$$\alpha = \frac{t_{90} - t_{10}}{80} \quad (9.13)$$

где t_{10} и t_{90} - температуры 10 и 90 %-ного отгонов по Энглеру, °С .

Аналитический метод для определения величины поправки ΔT основан на аппроксимации графиков, изображенных на рис.1.

$$\Delta T = \frac{5}{9} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^2 a_{ij} \alpha_F^i T_F^j, \quad (9.14)$$

где $\alpha_F = 1,8\alpha$;

$$T_F = 1,8T_{ср.об} + 32$$

Коэффициенты α_{ij} приведены в табл. 13.

Таблица 13

Коэффициенты α_{ij}

Температура-кипения	i	α_{ij}		
		$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$
СВТК	1	2,13548	$-4,0304 \cdot 10^{-4}$	$-0,1386 \cdot 10^{-5}$
	2	0,370134	$-1,3162 \cdot 10^{-5}$	$1,1727 \cdot 10^{-6}$
	3	0,0425424	$-0,62248 \cdot 10^{-5}$	$-3,2091 \cdot 10^{-6}$
СМТК	1	-10,02	$0,6692 \cdot 10^{-2}$	$-7,0142 \cdot 10^{-8}$
	2	-0,827035	$0,7712 \cdot 10^{-3}$	$-1,1169 \cdot 10^{-6}$
	3	0	0	0
	4	$-3,9394 \cdot 10^{-2}$	$4,8542 \cdot 10^{-5}$	$-1,137 \cdot 10^{-8}$
СУТК	1	-8,27	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$-0,794 \cdot 10^{-5}$
	2	0,5258	$-0,3343 \cdot 10^{-2}$	$2,323 \cdot 10^{-6}$
	3	$-3,94 \cdot 10^{-3}$	$3,119 \cdot 10^{-4}$	$-1,4004 \cdot 10^{-7}$

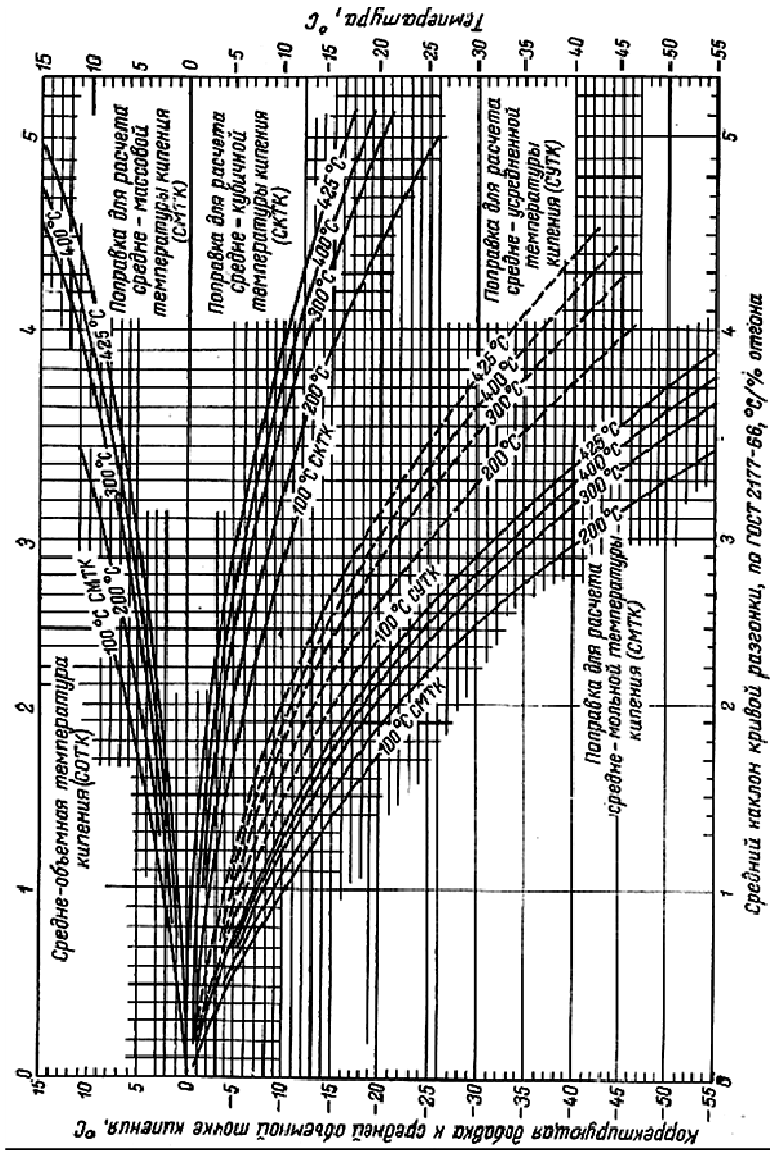


Рис. 20. Средние температуры кипения нефтяных фракций

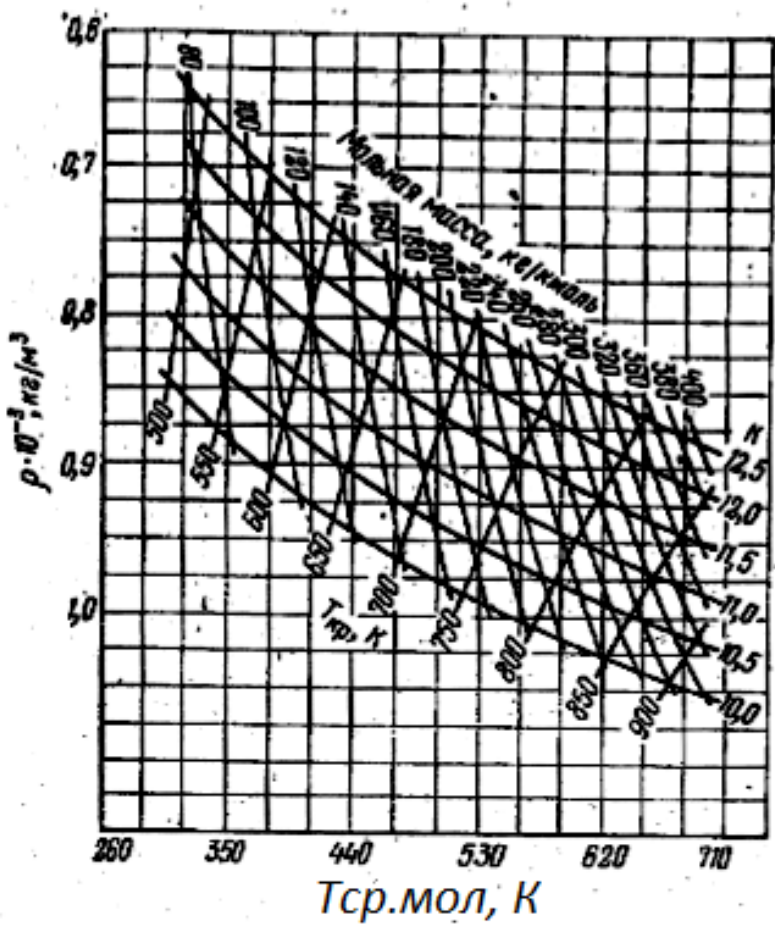


Рис. 21 Взаимозависимость молярной массы, критической температуры, плотности, средней молярной температуры кипения и характеризующего фактора нефтяных фракций

Пример. По представленной разгонке фракции 28 – 150 °С чубовской нефти по Энглеру рассчитать СОТК, СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °С	49	70	104	136

Решение. Среднюю объемную температуру кипения (СОТК) определим по уравнению:

$$t_{\text{ср.об.}} = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5}$$

для которого необходимо иметь значения температур выкипания 10, 30, 50, 70 и 90 % фракции. Для того, чтобы определить недостающие значения температур, воспользуемся графическим методом. На координатную плоскость нанесем точки, приведенные в исходных данных и соединим их плавной кривой. Далее, отмечая на оси абсцисс выходы в 30 и 70 % об., восстановим перпендикуляры до пересечения с кривой, а из точек пересечения – прямые, параллельные оси абсцисс до пересечения с осью ординат. Последние точки пересечения и будут температурами t_{30} и t_{70} .

По графику находим значения:

$$t_{30} = 93,4^{\circ}\text{C} \text{ и } t_{70} = 118,1^{\circ}\text{C}.$$

Вычисляем среднюю объемную температуру кипения:

$$t_{\text{ср.об.}} = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5} = \frac{70 + 93,4 + 104 + 118,1 + 136}{5} = 106,1^{\circ}\text{C}$$

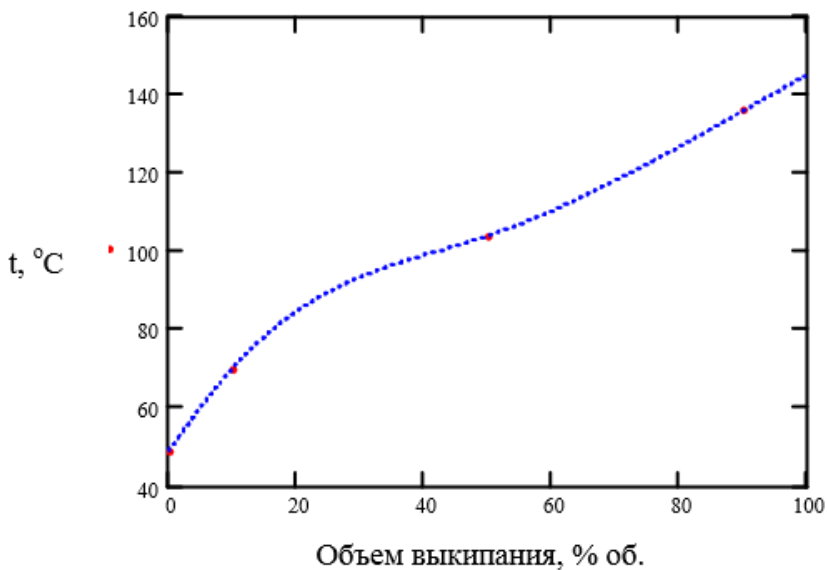


Рис.22. Кривая ИТК чубовской нефти

Все остальные характеристические температуры определим по формулам:

$$\left. \begin{array}{l} СМТК \\ СВТК \\ СКТК \\ СУТК \end{array} \right\} \Rightarrow СОТК + \Delta T$$

Средний наклон кривой разгонки по Энглеру определим по уравнению:

$$\alpha = \frac{136 - 70}{80} = 0,825$$

Дальше необходимо на рис. 22 на оси абсцисс отметить точку, соответствующую среднему наклону кривой разгонки по Энглеру и провести из неё вертикальную прямую, пересекающую все кривые, изображенные на поле графика. Для определения средней мольной (молярной) температуры кипения (СМТК) выделим на рис.22 нижнюю группу кривых и мысленно проведем кривую, соот-

ветствующую СОТК, между кривыми, соответствующими 100 и 200° С. Из точки пересечения мысленно проведенной кривой и вертикальной прямой, идущей из точки, соответствующей α , проведем горизонтальную линию до пересечения с осью ординат – эта точка соответствует поправке ΔT . В нашем случае:

$$\Delta T = -7,5^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{ср.мол.}} = t_{\text{ср.об}} - 7,5 = 106,1 - 7,5 = 98,6^{\circ}\text{C}$$

Для определения СВТК необходимо провести аналогичные действия с верхней группой кривых на рис.3:

$$\Delta T = 1,8^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{ср.мол.}} = t_{\text{ср.об}} + 1,8 = 106,1 + 1,8 = 107,9^{\circ}\text{C}$$

Для вычисления СКТК аналогично поступим с группой кривых, находящихся под группой кривых для СВТК.

$$\Delta T = -1,9^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{ср.мол.}} = t_{\text{ср.об}} - 1,9 = 106,1 - 1,9 = 104,2^{\circ}\text{C}$$

Аналогично для СУТК (группа кривых находится над группой для СМТК).

$$\Delta T = -4,5^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{ср.мол.}} = t_{\text{ср.об}} - 4,5 = 106,1 - 4,5 = 101,6^{\circ}\text{C}$$

Другим способом решения этой задачи является использование уравнения (7.14):

$$\Delta T = \frac{5}{9} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^2 a_{ij} \alpha_F^i T_F^j,$$

где $\alpha_F = 1,8\alpha$;

$$T_F = 1,8T_{\text{ср.об}} + 32$$

$$\alpha_F = 1,8 \cdot 0,825 = 1,485,$$

$$T_F = 1,8(106,1 + 273) + 32 = 714,4\text{K}$$

Расчет СВТК

$$\Delta T = \frac{5}{9} (2,13548 \cdot 1,485 - 4,04342 \cdot 10^2 \cdot 1,485 \cdot 714,4 - 0,138661 \cdot 10^{-5} \cdot 1,485 \cdot 714,4^2 + 0,370134 \cdot 1,485^2 - 1,316206 \cdot 10^{-3} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4 + 1,17275 \cdot 10^{-6} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4^2 + 0,0425424 \cdot 1,485^3 - 1,485^3 \cdot 714,4 - 3,20908 \cdot 10^{-8} \cdot 1,485^3 \cdot 714,4^2) = 1,03$$
$$t_{\text{ср.мол}} = 106,1 + 1,03 = 107,13^0 C$$

Расчет СМТК

$$\Delta T = \frac{5}{9} ((-10,02) \cdot 1,485 + 0,66927 \cdot 10^{-2} \cdot 1,485 \cdot 714,4 - 7,01419 \cdot 10^{-7} \cdot 1,485^3 \cdot 714,4^2 - 0,8270035 \cdot 1,485^2 + 0,7712 \cdot 10^{-3} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4 - 1,1169 \cdot 10^{-4} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4^2 - 3,9394 \cdot 10^{-2} \cdot 1,485^4 + 4,8532 \cdot 10^{-5} \cdot 1,485^4 \cdot 714,4 - 1,137 \cdot 10^{-8} \cdot 1,485^4 \cdot 714,4^2) = -5,682$$
$$t_{\text{ср.мол}} = 106,1 - 5,682 = 100,42^0 C$$

Расчет СУТК

$$\Delta T = \frac{5}{9} (-8,27 \cdot 1,485 + 1,3659 \cdot 10^{-2} \cdot 1,485 \cdot 714,4 - 0,79407 \cdot 10^{-5} \cdot 1,485^3 \cdot 714,4^2 - 0,5258 \cdot 1,485^2 - 0,3343 \cdot 10^{-2} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4 + 2,323 \cdot 10^{-6} \cdot 1,485^2 \cdot 714,4^2 - 3,9394 \cdot 10^{-2} \cdot 1,485^4 + 3,11906 \cdot 10^{-4} \cdot 1,485^4 \cdot 714,4 - 1,4004 \cdot 10^{-7} \cdot 1,485^4 \cdot 714,4^2)$$

$$\cdot 1,485^3 \cdot 714,4^2) = -3,32$$

$$t_{\text{ср.мол}} = 106,1 - 3,32 = 102,78^\circ\text{C}$$

Расчет СКТК можно провести из уравнения:

$$t_{\text{ср.куб}} = 2 \cdot t_{\text{ср.уср}} - t_{\text{ср.мол}} = 2 \cdot 102,78 - 100,42 = 105,14^\circ\text{C}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Разгонка по Энглеру фракции 28 – 200 ° С газлинской нефти дает следующие результаты:

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °С	89	113	144	185

Определить СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

2. Разгонка по Энглеру фракции 28 – 200 ° С шурчинской нефти дает следующие результаты:

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °С	82	107	144	184

Определить СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

3. Разгонка по Энглеру фракции 28 – 200 ° С каралаулбазарской нефти дает следующие результаты:

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °С	86	106	141	182

Определить СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

4. Разгонка по Энглеру фракции 28 – 200 ° С шуртепинской

нефти дает следующие результаты:

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °C	108	128	153	184

Определить СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

5. Разгонка по Энглеру фракции 28 – 200 ° С карактайской нефти дает следующие результаты:

Объем выкипания, % об.	н.к.	10	50	90
Температура, °C	75	100	145	195

Определить СМТК, СВТК, СКТК и СУТК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Моисеев А.В.* Расчетные методы определения физико- химических свойств углеводородных систем, нефтей и нефтепродуктов: примеры и задачи. Учеб. пособие / Комсомольск-на-Амуре : ГОУВПО «КнАГТУ», 2010, 179 с.
2. *Сарданашвили, А. Г.* Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова. – М. : Химия, 1980, 272 с.
3. *Чернышев, А. К.* Сборник номограмм для химико-технологических расчетов / А. К. Чернышев, К. Л. Поплавский, Н. Д. Заичко., Л. : Химия, 1969, 225 с.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I. ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНАЯ МАССА НЕФТЕПРОДУКТОВ	4
I.1. Плотность	4
I.2 Молярная масса.....	8
II. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ. КРИТИЧЕСКИЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ. ФУГИТИВНОСТЬ.....	14
II.1 Давление насыщенных паров	14
II.2 Критические и приведенные параметры	16
II.3 Фугитивность	19
III. ВЯЗКОСТЬ.....	24
IV. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА	27
IV.1 Теплоемкость.....	27
IV.2 Теплота испарения.....	30
IV.3 Энтальпия	30
V. РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ.....	33
V.1 Особенности расчета физико-химических свойств газовых смесей. Плотность газов	33
V.2 Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых смесей	38
V.3 Тепловые свойства газов	47
VI. СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ	57
VI.1 Теплота испарения	57
VI.2 Теплота сгорания	60
VI.3 Горение горючих газов.....	62
VII. РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ.....	66
VII.1. Технологические параметры работы ректификационных колонн. Построение кривых однократного испарения.....	66
VII.2 Температурный режим ректификационных колонн.....	73

VIII. ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ РАЗГОНКИ ИТК ЗАДАННОЙ НЕФТИ И ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ЕЁ ПЕРЕРАБОТКИ.....	82
IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ФРАКЦИИ	89
X. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	101

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост.: *Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева, А.А. Бойцова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
химических технологий и обработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *Н.К. Кондрашева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 03.09.2019. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 6,0. Усл.кр.-отт. 6,0. Уч.-изд.л. 5,4. Тираж 50 экз. Заказ 734. С 251.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2