

Казанский Федеральный Университет.

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University.

Department of oil & gas technology and carbon materials

**Расчетные методы определения физико-химических свойств и состава
нефтей и нефтепродуктов**

**Calculation methods for determining the physico-chemical properties and
composition of oils and petroleum products**

Фазлыева Элина Маратовна, Fazlyeva Elina Maratovna ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных
материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),

и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ²

E-mail: elina_fazlyeva@mail.ru, kemalov@mail.ru

Аннотация: Целью данной работы было проведение предпроектных исследований нефтяного месторождения, а именно рассчитать физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов в программной среде MathCad по учебнику: А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа.- второе изд., пер. и доп. –М., ХИМИЯ, 1980.- 256 с., 7-39 стр. Задачи данной работы: характеристические точки кипения нефтяных фракций, характеристический фактор, плотность, молекулярная масса, давление насыщенных паров, критические параметры и приведенные константы, коэффициент сжимаемости, фугитивность, вязкость, тепловые свойства, массовый, объемный и мольный состав.

Abstract: The purpose of this work was to conduct pre-project studies of an oil field, namely, to calculate the physical and chemical properties of oil and petroleum products in the MathCad software environment according to the textbook: A.G. Sardanashvili, A.I. Lvova. Examples and tasks on oil and gas refining technology.- second ed., trans. and add. –M., CHEMISTRY, 1980.- 256 p., 7-39 p. Objectives of this paper: Characteristic boiling points of petroleum fractions, Characteristic factor, Density, Molecular weight, Saturated vapor

pressure, Critical parameters and reduced constants, Compressibility factor, Fugacity, Viscosity, Thermal properties, Mass, volume and molar composition.

Ключевые слова: нефть, фракция, фугитивность, сжимаемость, плотность, объемный состав, критическая температура, давление.

Keywords: oil, fraction, fugacity, compressibility, density, volumetric composition, critical temperature, pressure.

1 Введение (Introduction)

Нефть - добываемая из недр земли горючая маслянистая жидкость красно-коричневого, иногда почти черного цвета; является сложной смесью углеводородов с примесью их кислород-, серо-, азотсодержащих и иных производных. В течение многих столетий нефть использовали в качестве лечебного средства, топлива и осветительного материала.

1745 г. в России был построен первый нефтеперегонный завод более широкое промышленное значение нефть приобрела в начале XX в., когда в 1823 г. крепостные крестьяне братья Дубинины построили в Моздоке завод для превращения «черной» нефти в «белую» путем перегонки. Получаемый при этом дистиллят (фотоген) был впоследствии назван керосином.

Нефть представляет собой смесь большого числа различных химических соединений углеводородов и их серо-, азот-, кислород-, металлосодержащих и других производных

В нефтях СССР содержится (в % масс. на нефть): 82,6-87,1 углерода, 11,1-15,0 водорода, от следов до 0,9 кислорода, 3,5 серы и 0,4 азота. В некоторых нефтях содержание кислорода, серы и азота достигает соответственно 2,1; 8 и 0,93%. Кроме того, в нефтях, особенно большой плотности, содержатся соединения с тяжелыми металлами (Fe, Ni, V и др.).

Определить индивидуальный химический состав нефти практически невозможно, поэтому ограничиваются определением группового химического состава, т. е. отдельных групп и рядов углеводородов. Для газов и более легких нефтяных фракций удается определять индивидуальный химический состав.

Основным компонентом нефти являются углеводороды, которые различаются

содержанием углерода и водорода в молекуле, а также ее строением. Углеводороды нефти относятся к следующим группам, или рядам: парафиновые (насыщенные, алканы), нафтеновые (цикланы), ароматические (арены). В нефтях обычно преобладают парафиновые и нафтеновые углеводороды. В процессе переработки нефти образуются также олефиновые и диолефиновые (непредельные, ненасыщенные) углеводороды. Преобладание той или иной группы углеводородов в природной нефти или нефтепродуктах, а также присутствие в них серо-, азот- и кислородсодержащих соединений придает этим продуктам специфические свойства [1].

Нефть в Татарии была обнаружена в 1943 г. После этого в республике открыто более 100 нефтяных месторождений, многие из которых введены в эксплуатацию. Характерным для нефтей Татарии является изменение их свойств по глубине залегания. Нефти более легкие, богатые светлыми фракциями, с меньшим содержанием серы и смол залегают в более древних девонских отложениях. Качество нефтей южной части Татарской АССР выше, чем качество нефтей северной части (Прикамский район). Плотность нефтей южной части республики колеблется в пределах 0,8600—0,8700; кинематическая вязкость при 50°С—около 6 сст; выход светлых фракций до 300°С по ГОСТ 2177-66—45—47% содержание серы составляет 1,6—1,7%, силикагелевых смол—7—10%. Нефти месторождений Прикамского района по своим свойствам близки между собой их плотность 0,8700—0,8770; вязкость при 50 °С - 7—9 сст; выход светлых фракций до 300°С по ГОСТ 2177—66 составляет 40—45%; содержание серы - 2,0—2,20%, силикагелевых смол—10—17% [2].

Для проведения исследования выбрали Миннибаевскую нефть составную часть Ромашкинского нефтяного месторождения. Она граничит на севере с Альметьевской, на юге с Зай-Каратайской, на востоке с Абдрахмановской площадями и на западе ее границей является Алтунино-Шунакский прогиб. В административном отношении площадь расположена на территории Альметьевского района. Миннибаевская площадь разрабатывается НГДУ «Альметьевнефть» ОАО «Татнефть».

Introduction

Oil is a combustible oily liquid of red-brown, sometimes almost black, extracted from the bowels of the earth; is a fragile mixture of hydrocarbons with an admixture of their oxygen-, sulfur-, nitrogen-containing and other derivatives. For centuries, oil has been used as a medicine, fuel, and lighting material.

In 1745, the first oil refinery was built in Russia. Oil gained wider industrial importance at the beginning of the 20th century, when in 1823 the Dubinin brothers, serfs, built a plant in Mozdok to turn "black" oil into "white" oil by distillation. The resulting distillate (photogen) was subsequently named kerosene.

Oil is a mixture of a large number of different chemical compounds of hydrocarbons and their sulfur-, nitrogen-, oxygen-, metal-containing and other derivatives.

The oils of the USSR contain (in wt. % of oil): 82.6--87.1 carbon, 11.1-15.0 hydrogen, from traces to 0.9 oxygen, 3.5 sulfur and 0.4 nitrogen. In some oils, the content of oxygen, sulfur and nitrogen reaches 2.1, respectively; 8 and 0.93%. In addition, oils, especially those of high density, contain compounds with heavy metals (Fe, Ni, V, etc.).

It is practically impossible to determine the individual chemical composition of oil, therefore, they are limited to determining the group chemical composition, i.e., individual groups and series of hydrocarbons. For gases and lighter oil fractions, it is possible to determine the individual chemical composition.

The main component of oil are hydrocarbons, which differ in the content of carbon and hydrogen in the molecule, as well as its structure. Oil hydrocarbons belong to the following groups or series: paraffinic (saturated, alkanes), naphthenic (cycloalkanes), aromatic (arenes). Oils are usually dominated by paraffinic and naphthenic hydrocarbons. In the process of oil refining, olefinic and diolefinic (unsaturated, unsaturated) hydrocarbons are also formed. The predominance of one or another group of hydrocarbons in natural oil or oil products, as well as the presence of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing compounds in them, gives these products specific properties [1].

Oil was discovered in Tartary in 1943 . After that, more than 100 oil fields were discovered in the republic, many of which were put into operation. Characteristic of the oils of Tatarstan is the change in their properties by depth of occurrence. Lighter oils, rich

in light fractions, with a lower content of sulfur and resins occur in older Devonian sediments. The quality of the oils of the southern part of the Tatar ASSR is higher than the quality of the oils of the northern part (Prikamsky district). The density of oils in the southern part of the republic ranges from 0.8600 — 0.8700; kinematic viscosity at 50 ° C is about 6 cst; the yield of light fractions up to 300 ° C according to GOST 2177-66-45-47% sulfur content is 1.6—1.7%, silica gel resins — 7-10%. The oil fields of the Prikamsky district are similar in their properties to each other, their density is 0.8700—0.8770; viscosity at 50 ° C is 7-9 cst; the yield of light fractions up to 300 ° C according to GOST 2177-66 is 40-45%; sulfur content is 2.0-2.20%, silica gel resins -10—17% [2].

Minnibaevskaya oil, an integral part of the Romashkinskoye oil field, was selected for the study. It borders in the north with Almetyevsk, in the south with Zai-Karatai, in the east with Abdrakhmanovskaya squares and in the west its border is the Altunino-Shunak trough. Administratively, the square is located on the territory of Almetyevsk district. Minnibaevskaya Square is being developed by NGDU Almetyevneft of JSC Tatneft.

2 Технологический раздел (Technology section)

2.1. Характеристические точки кипения нефтяных фракций.

Поскольку нефть и ее компоненты являются сложной смесью из различных углеводородов и их соединений, нефтяные фракции выкипают не при фиксированных температурах, а в интервале температур. В связи этого при расчетах используют понятие средней температуры. В зависимости от способа усреднения различают следующие температуры: средне – объемную ($t_{\text{ср. об.}}$), средне – молекулярную ($t_{\text{ср. мол}}$), средне – массовую ($t_{\text{ср. масс}}$), средне – кубическую ($t_{\text{ср. куб}}$) и средне – усредненную ($t_{\text{ср. уср}}$). Значение этих температур могут быть определены из следующих уравнений:

— средне – объемная температура кипения:

$$t_{\text{ср.об}} = \frac{V_1 t_1 + V_2 t_2 + \dots + V_n t_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

— средне – массовая температура кипения:

$$t_{\text{ср.об}} = \frac{G_1 t_1 + G_2 t_2 + \dots + G_n t_n}{G_1 + G_2 + \dots + G_n}$$

— средне – молекулярная температура кипения:

$$t_{\text{ср.об}} = \frac{N_1 t_1 + N_2 t_2 + \dots + N_n t_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}$$

— средне – кубическая температура кипения:

$$t_{\text{ср.куб}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n [\varphi_i (t_i + 273)^3] - 273}$$

— средне – усредненная температура кипения

$$t_{\text{ср.куб}} = \frac{t_{\text{ср.мол}} + t_{\text{ср.куб}}}{2}$$

где $G_1, G_2 \dots G_n$ – массы (или % масс.) отдельных фракций;

$V_1, V_2 \dots V_n$ – объемы (или %объем.) отдельных фракций;

$N_1, N_2 \dots N_n$ – моли (или %мол.) отдельных фракций;

M_i – молярные массы отдельных фракций;

$t_1, t_2 \dots t_n$ – среднеарифметические значения температур кипения фракций, °С;

x_i – содержание узких фракций, мольные доли;

φ_i – объемная доля компонента.

— средне – объемная температура кипения ($t_{\text{ср. об}}$) определяется наиболее просто по данным разгонки по ГОСТ:

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

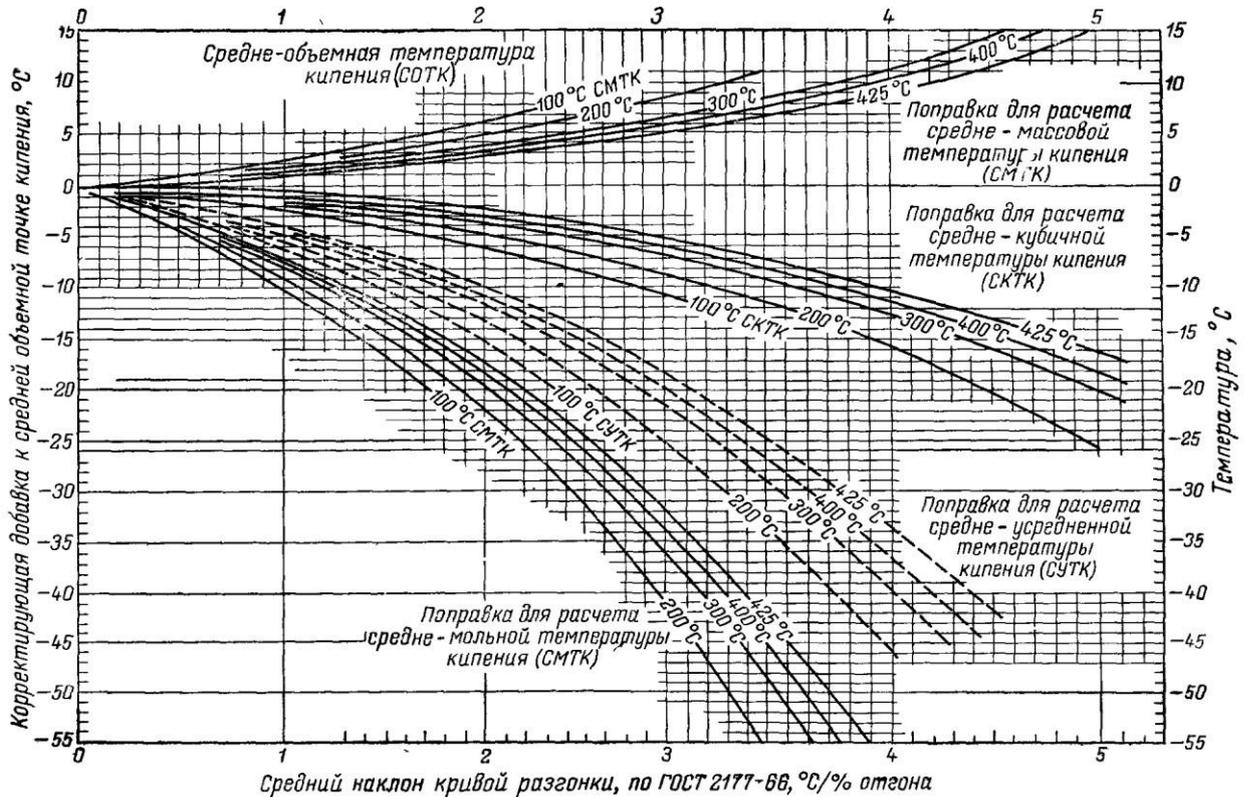
При отсутствии кривой объемной перегонки можно пользоваться кривой ИТК, приближенно оценивая $t_{\text{ср.об}}$ как температуру кипения фракции, равную температуре выкипания 50%. Для узких фракций $t_{\text{ср.об}}$, можно определить, как среднеарифметические точки кипения можно определить по графику Приложения 1 в зависимости от $t_{\text{ср.об}}$ и угла наклона кривой разгонки по ГОСТ [1].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОПРАВКА (a) ДЛЯ ПОДСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ К ФОРМУЛЕ (8)

d_4^{20}	a	d_4^{20}	a
0,7000—0,7099	0,000897	0,8500—0,8599	0,000699
0,7100—0,7199	0,000884	0,8600—0,8699	0,000686
0,7200—0,7299	0,000870	0,8700—0,8799	0,000673
0,7300—0,7399	0,000857	0,8800—0,8899	0,000660
0,7400—0,7499	0,000844	0,8900—0,9099	0,000647
0,7500—0,7599	0,000831	0,9000—0,9199	0,000633
0,7600—0,7699	0,000818	0,9100—0,9199	0,000620
0,7700—0,7799	0,000805	0,9200—0,9299	0,000607
0,7800—0,7899	0,000792	0,9300—0,9399	0,000594
0,7900—0,7999	0,000778	0,9400—0,9499	0,000581
0,8000—0,8099	0,000765	0,9500—0,9599	0,000567
0,8100—0,8199	0,000752	0,9600—0,9699	0,000554
0,8200—0,8299	0,000738	0,9700—0,9799	0,000541
0,8300—0,8399	0,000725	0,9800—0,9899	0,000522
0,8400—0,8499	0,000712	0,9900—1,000	0,000515

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



СРЕДНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ.

2.2 Характеристический фактор

Характеристический фактор K определяет химическую природу нефтепродукта, его парафинистость. Определяется в зависимости от двух параметров – плотности и температуры кипения, величина которых зависит от состава нефтепродуктов. Для парафинистых нефтепродуктов $K = 12,5 \div 13$, для нафтено – ароматических $K = 10 \div 11$, для ароматизированных $K = 10$ и менее, для крекинг – бензина $K = 11,5 \div 11,8$. Применяется характеристический фактор для корреляции при расчете физико – химических свойств нефтепродуктов. Характеристический фактор определяет по формуле:

$$K = \frac{1,2251 \sqrt[3]{T_{\text{ср.уср}}}}{d_4^{20} + 0,0092}$$

где $T_{\text{ср.уср}}$ – средене-усредненная температура кипения, K ; d_4^{20} - относительная плотность нефтепродуктов.

Можно определить величину K и по формуле:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{\text{ср.мол}}}}{d_{15}^{15}}$$

где d_{15}^{15} относительная плотность нефтепродуктов; $T_{\text{ср.мол}}$ – средне – молекулярная температура кипения, K .

2.3 Плотность

Плотность вещества (ρ) называется масса его в единице объема. Единицы измерения плотности: $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$, $\text{кг}/\text{л}$, $\text{т}/\text{м}^3$. В системе СИ $\text{кг}/\text{м}^3$.

В нефтепереработке при расчете физико-химических свойств нефтепродуктов принято пользоваться относительной плотностью, представляющей собой соотношение плотностей жидкого нефтепродукта и дистиллированной воды при определении температурах, обозначают относительную плотность $d_{t_1}^{t_2}$, где t_1 – температура воды, $^{\circ}\text{C}$; t_2 – температура нефтепродукта, $^{\circ}\text{C}$. В СССР $t_1 = 4^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 20^{\circ}\text{C}$.

Относительная плотность узких фракций (10-20 градусных) можно определить по формуле:

$$d_4^{20} = \beta \left(\frac{t_{cp}}{100} \right)^n$$

Для нефтей парафинистых: $\beta = 0,736$; $n = 0,13$

Для нефтей сернистых: $\beta = 0,722$; $n = 0,159$.

Часто для технологических расчетов необходимо пересчитывать плотность нефтепродукта от одной температуры к другой. С этой целью можно пользоваться формулой Д.И. Менделеева в интервале температур от 0 до 150°C.

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha(t - 20)$$

где d_4^{20} - относительная плотность нефтепродукта при 20°C; d_4^t - относительная плотность при заданной температуре; α – средняя температурная поправка на один градус.

Значения температурной поправки представлены в Приложении 2.

Для определения плотности жидких нефтепродуктов при высоких температурах можно пользоваться графиками, приведенными на рисунке 1 и в Приложении 3 и 4. На рисунке 1 на оси абсцисс откладывают известное значение плотности из определенной точки (А) восстанавливают перпендикуляр до пересечения с линией, соответствующей температуре, при которой определена эта плотность (точка В). Затем проводят линию, параллельную близлежащей наклонной кривой, до пересечения (в точке С) с линией температуры, при которой нужно определить плотность. Из точки С отпускают перпендикуляр до пересечения с осью абсцисс и таким образом (в точке D) находят искомую плотность.

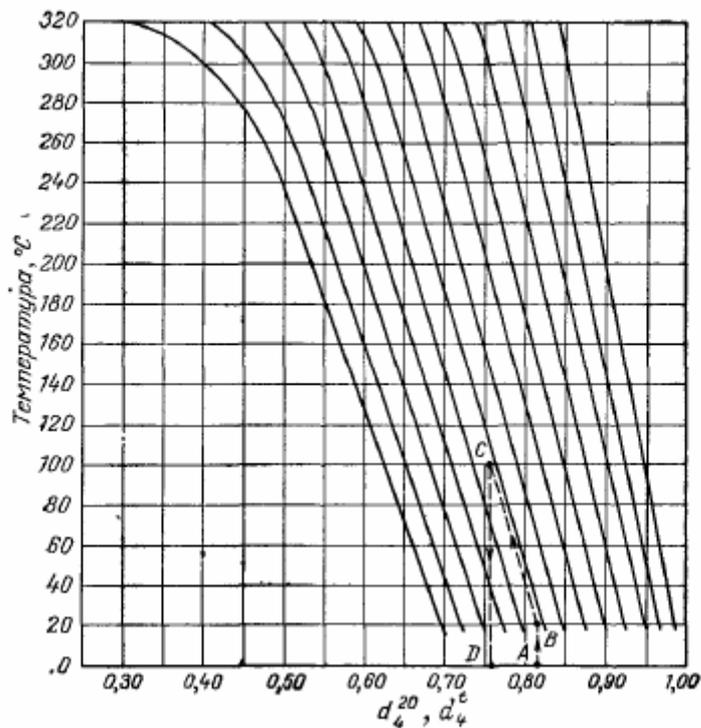


Рисунок 1. График для определения относительной плотности жидких нефтепродуктов при температуре t (d_4^t) по известной их плотности d_4^{20} .

Графики Приложений 3 и 4 применимы при давлении до 1,5 МПа. При большем давлении берется поправка (плотность под давлением минус плотность при атмосферном давлении) по графику Приложения 5.

Часто приходится пересчитывать d_{15}^{15} на d_4^{20} , а также d_{20}^{20} на d_4^{20} , и наоборот.

С этой целью пользуются уравнением

$$d_4^{20} = d_{15}^{15} - 5\alpha$$

где α - средняя температурная поправка (см. Приложение 2).

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} * 0,9982$$

Плотность смеси нефтепродуктов можно определять из равенства по известным

— массовым процентам компонентов

$$\frac{100}{d_{см}} = \sum_1^n \frac{x_i}{d_{4i}^{20}}$$

— объемным процентам компонентов

$$100d_{см} = \sum_1^n V_i d_{4i}^{20}$$

— МАССАМ КОМПОНЕНТОВ

$$\frac{G}{d_{\text{см}}} = \sum_1^n \frac{G_1}{d_{4i}^{20}}$$

Относительная плотность газа равна отношению массы m газа, занимающего объем V при некоторой температуре и давлении, и массе m_1 воздуха, занимающего тот же объем V при тех же температуре и давлении.

$$d = \frac{m}{m_1}$$

Если считать газ идеальным, то при $T = 273,16$ К, $P = 0,1$ Мпа и $V = 22,414$ мл масса m равна молекулярной массе M газа. В тех же условиях масса 22,414 мл воздуха составляет 28,9 г, откуда относительная плотность газа или относительно воздуха равна

$$d = \frac{M}{28,9} \quad (15)$$

Абсолютную плотность газов и паров (ρ , кг/м³) при н.у можно найти, зная массу M и объем 1 моль газа (22,414 л)

$$\rho = \frac{M}{22,4}$$

При абсолютной температуре T (К) и давлении Π (10⁵ Па) плотность газа (в кг/м³) может быть найдена по формуле

$$\rho_r = \rho \frac{273}{t + 273} \Pi$$

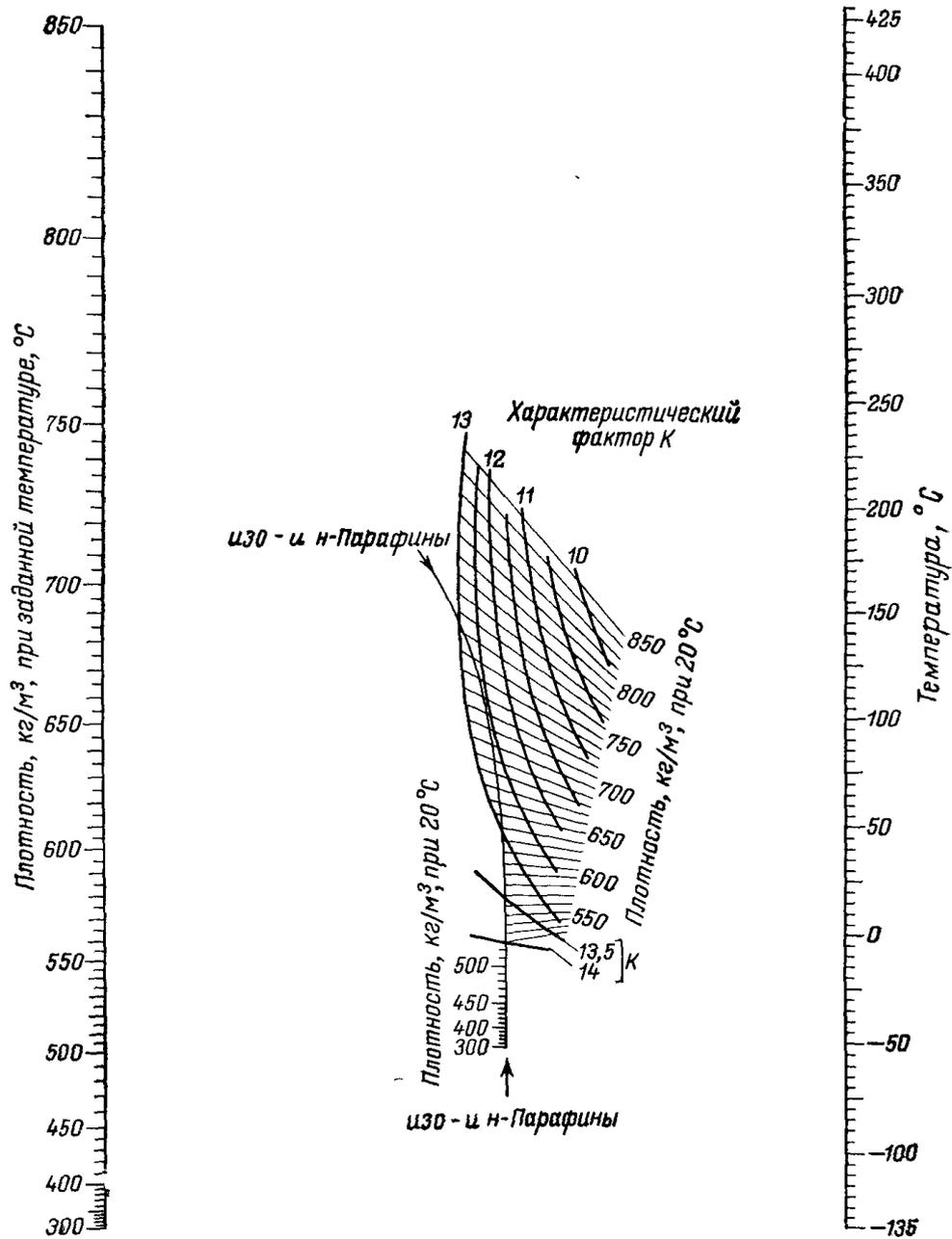
Используя формулу 15, можно написать

$$\rho_r = \frac{M}{22,4} * \frac{273}{t + 273} \Pi$$

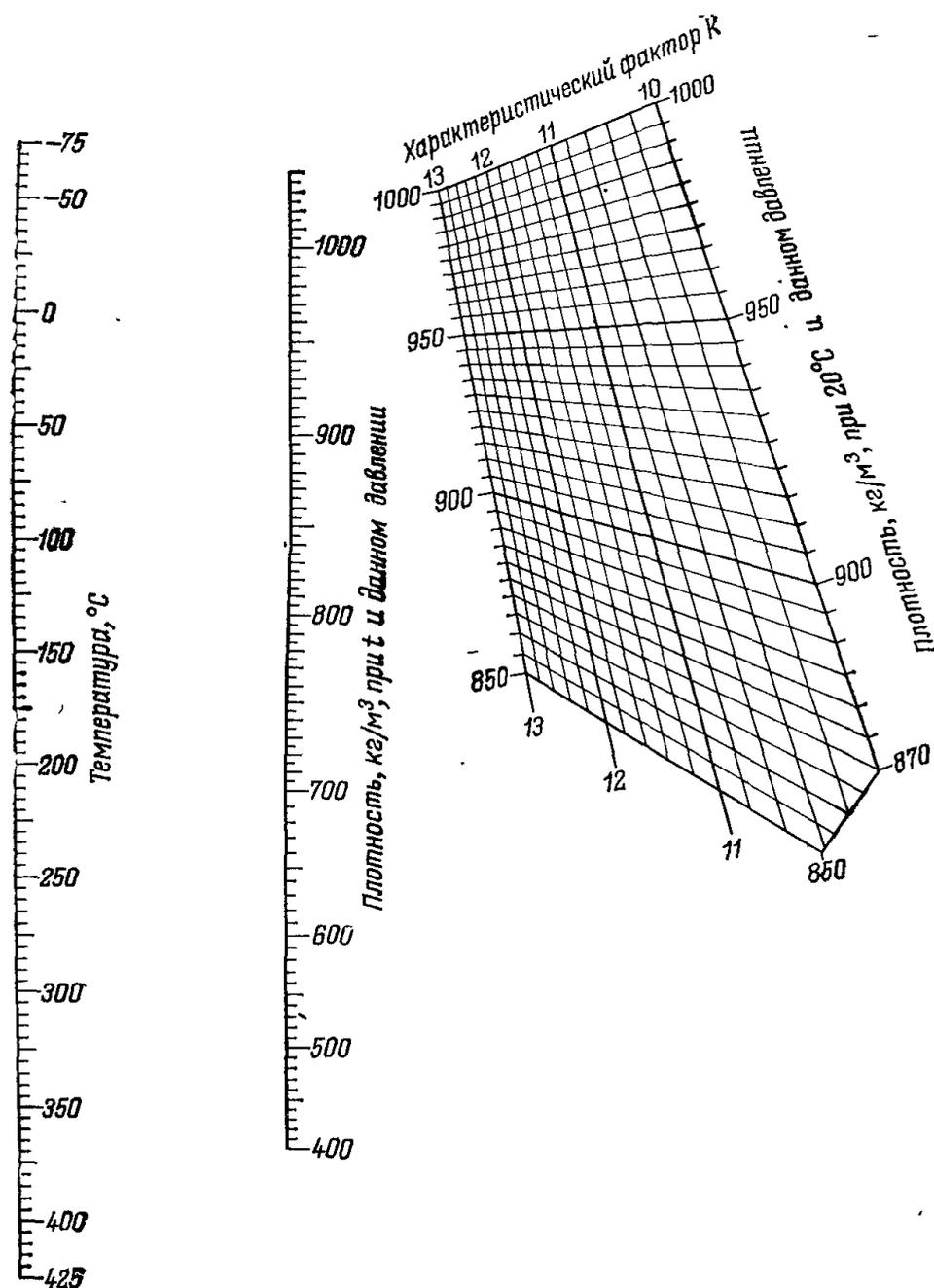
или

$$\rho_r = \frac{273}{22,4} * \frac{M\Pi}{T}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3



ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТЬ — ТЕМПЕРАТУРА ДЛЯ ЖИДКИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ (ОБЛАСТЬ НИЗКИХ ПЛОТНОСТЕЙ).



ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТЬ — ТЕМПЕРАТУРА ДЛЯ ЖИДКИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ (ОБЛАСТЬ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ).

2.3 Молекулярная масса

Молекулярная масса является одной из основных физико-химических характеристик нефтей и нефтепродуктов, величина которой показывает, во сколько раз молекулы данного вещества больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Между молекулярной массой и температурой кипения нефтяных фракций существует определенная зависимость; чем больше молекулярная масса нефтяной фракции, тем выше ее температура кипения. Учитывая эту зависимость, Б. М. Воинов [3, 4] предложил следующую общую формулу для определения молекулярной массы M нефтяной фракции:

$$M = a + bt + ct^2 \quad (18)$$

где t - средне-молекулярная температура кипения фракции, °С; a , b и c - коэффициенты.

В частности, для парафиновых углеводородов формула Б. М. Воинова имеет вид

$$M = 60 + 0,3t + 0,001t^2 \quad (19)$$

Данная формула применима и для узких бензиновых фракций.

С введением характеризующего фактора формула (19) принимает вид

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{\text{ср.мол}} + (0,0003K - 0,00245)t_{\text{ср.мол}}^2 \quad (20)$$

Формулой (20) можно пользоваться для определения молекулярной масел фракций, выкипающих до 350°С (точность $\pm 2-43\%$).

Молекулярную массу тяжелых фракций можно определить по номограмме Приложения 6 в зависимости от вязкости при 50 и 100 °С.

Молекулярная масса является свойством аддитивным.

Среднюю молекулярную массу смеси можно определить, зная мольную долю и молекулярную массу каждого компонента смеси:

$$M_{\text{ср}} = \sum_1^n x_t M_t \quad (21)$$

где x_i - содержание компонентов в смеси, мол. доли; M_i - молекулярная масса компонента смеси.

Молекулярную массу смеси нескольких нефтяных фракций можно определить по формуле

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n}}$$

где $m_1 + m_2 + \dots + m_n$ - масса компонентов смеси, кг; M_1, M_2, \dots, M_n - молекулярная масса компонентов смеси; x_i - % масс. компонента.

Молекулярную массу нефтепродукта можно определить также по формуле Крэга:

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

2.4 Давление насыщенных паров

Давление насыщенных паров — это давление, производимое паровой фазой, которая находится в равновесии с жидкостью при определенной температуре. Давление насыщенных паров индивидуального чистого вещества зависит только от температуры. Для смесей и таких продуктов, как нефть и нефтепродукты, давление насыщенных паров зависит не только от температуры, но и от состава паровой и жидкой фаз и их соотношения. Поэтому определение давления насыщенных паров нефтепродуктов представляет большие трудности. Однако для узких нефтяных фракций, выкипающих в узком интервале температур без заметного изменения состава фаз, можно с известной степенью приближения считать однозначной зависимость давления насыщенных паров от температуры. Единица давления в системе единиц СИ - паскаль (Па).

Кратные единицы кПа, МПа. Паскаль - давление, вызываемое силой 1 Ньютон (Н), равномерно распределенной по поверхности площадью 1 м² и нормально к ней направленной.

При изучении фракционного состава нефтей и проведении технологических расчетов аппаратуры приходится пересчитывать давление насыщенных паров нефтепродуктов при одной температуре на давление при другой, в также температуру кипения нефтяных фракций от одного давления к другому. Для осуществления таких пересчетов предложены формулы, приведенные в литературе [3-4], и номограммы (см. Приложения 7 и 8).

Для подсчета давления насыщенных паров узких нефтяных фракций при низких давлениях пользуются формулой Ашворта [3-4]

$$\lg(P - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68f(T)}{f(T_o)} \quad (25)$$

где Р- давление насыщенных паров. Па: Т - соответствующая температура, то- температура кипения Фракции при атмосферном давлении, К: f(T)- функция температуры Т. Выражаемая уравнением

$$f(T_0) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6} - 1 \quad (26)$$

Функцию f(T.) определяют аналогично. Значения функции для различных температур (Т и Т₀) приведены в Приложении 9.

На давление насыщенных паров оказывает влияние фракционный состав, отношения объемов паров и жидкости в рабочем баллоне, температура. При низких температурах и температурах, близких к начальной температуре кипения фракции, формула Ашворта дает несколько заниженные значения давления насыщенных паров.

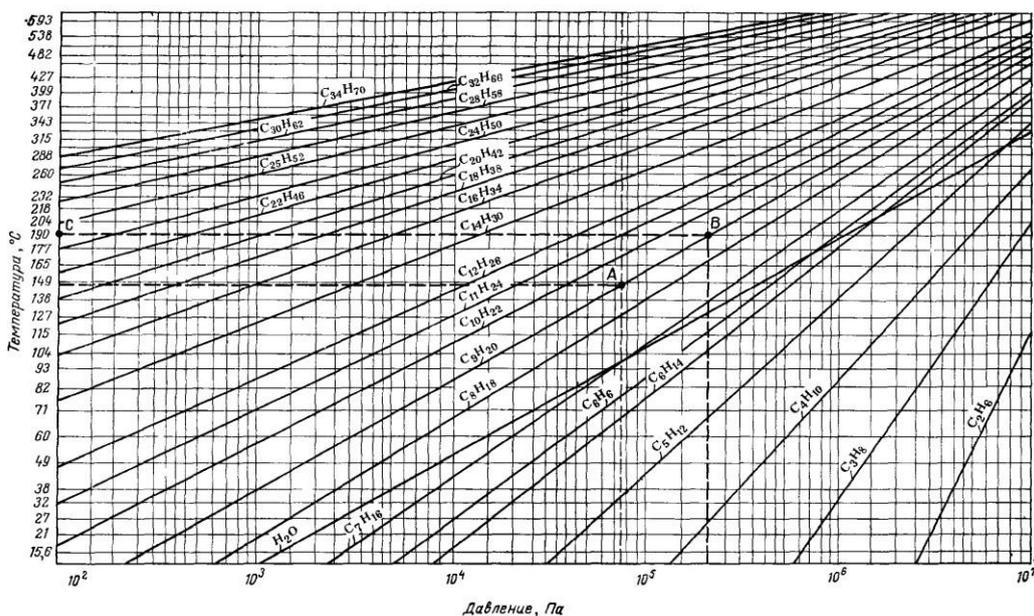
Для определения давления насыщенных паров светлых нефтепродуктов и их узких фракций предложена формула

$$P_{38} = 6 + 23,3\Delta_{фр} \quad \text{кПа} \quad (27)$$

для товарных бензинов $\Delta_{фр}$ - 1,5-2,6.

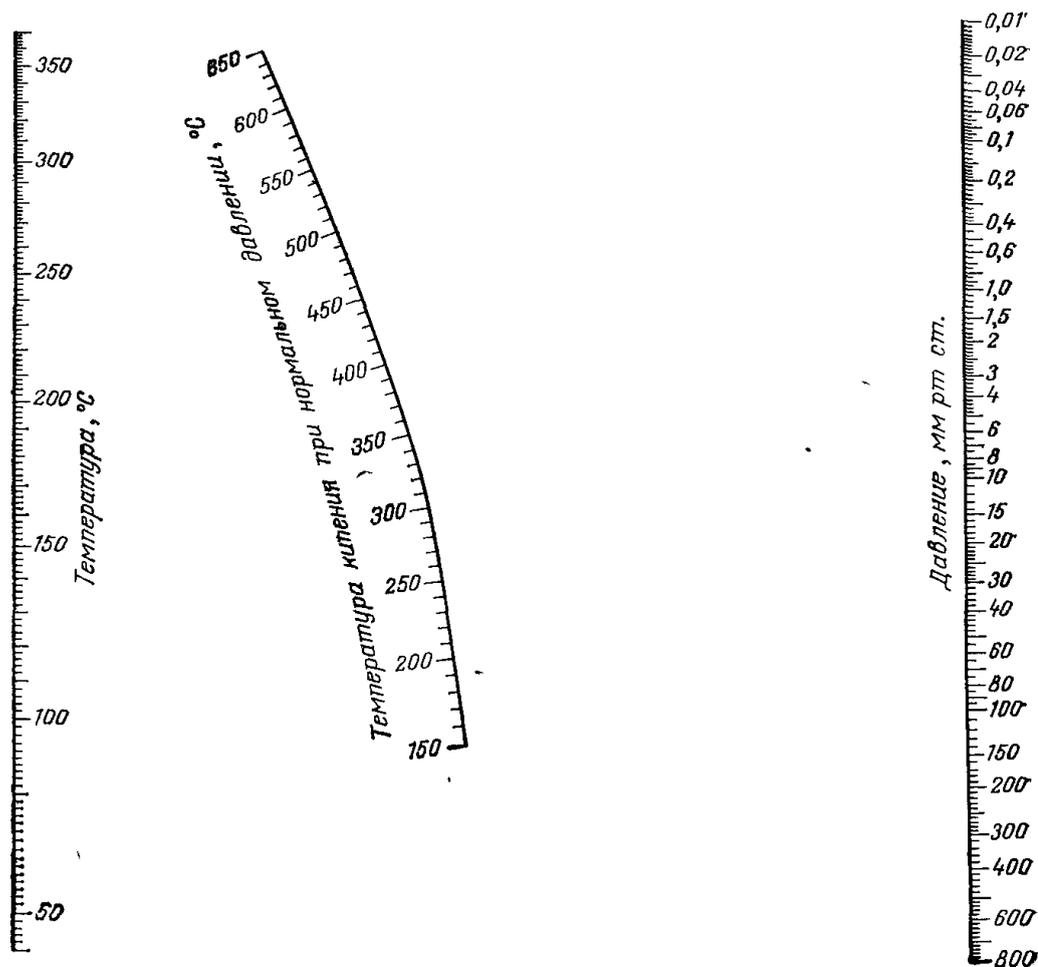
Эта формула дает возможность определить давление насыщенных паров светлых нефтепродуктов, используя характерные температуры кипения. [7]

ПРИЛОЖЕНИЕ 7



НОМОГРАММА (ГРАФИК КОКСА) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

ЗНАЧЕНИЯ $f(T)$ К ФОРМУЛЕ (23)

Температура, °C	$f(T)$						
—40	12,122	100	5,595	240	3,144	380	1,952
—30	11,363	110	5,343	250	3,031	390	1,891
—20	10,699	120	5,107	260	2,924	400	1,832
—10	10,031	130	4,885	270	2,821	410	1,776
0	9,448	140	4,677	280	2,724	420	1,721
10	8,914	150	4,480	290	2,630	430	1,668
20	8,421	160	4,297	300	2,542	440	1,618
30	7,967	170	4,124	310	2,456	450	1,569
40	7,548	180	3,959	320	2,375	460	1,521
50	7,160	190	3,804	330	2,297	470	1,476
60	6,800	200	3,658	340	2,222	480	1,432
70	6,660	210	3,519	350	2,150	490	1,339
80	6,155	220	3,387	360	2,082	500	1,348
90	5,866	230	3,263	370	2,005	—	—

2.5 Критические параметры и приведенные константы

Критическая температура вещества - температура, выше которой вещество может находиться только газообразном состоянии. Критическое давление вещества - давление насыщенных паров вещества при критической температуре.

Критический объем - удельный объем, занимаемый веществом при критической температуре и критическом давлении.

Критические температура и давление индивидуальных углеводородов определяются экспериментально; они приведены также в справочниках.

Приблизительно критические температуру и давление нефтяной фракции и газов можно определить по графикам (рисунки 2-4) в зависимости от молекулярной массы, плотности и средней температуры кипения.

Критические параметры ($T_{кр}$, K и $P_{кр}$, Па) можно подчитать по эмпирическим формулам

$$T_{кр} = 355,1 + 0,97a - 0,00049a^2 \quad (28)$$

$$P_{кр} = K \frac{T_{кр}}{M} * 10^5 \quad (29)$$

где

$$a = (1,8T_{ср.мол} - 359)d_{15}^{15}$$
$$K = 5,53 + 0,855 \frac{t_{70} - t_{10}}{60}$$

Для нафтеновых углеводородов $K=6,0$; ароматических $K=6,5-7,2$ парафиновых $K=5,0-5,3$; нефтепродуктов прямой перегонки $K = 6,3- 6,4$, крекинг-керосинов $K=6,8-7,0$, $T_{ср.мол}$ – средне-молекулярная температура кипения (приблизительно можно взять температуру 50%-ной точки разгонки); t_{70} и t_{10} – температуры 70 и 10% отгона по кривой разгонки, °C; d_{15}^{15} – относительная плотность; M – молекулярная масса. [7]

Критическую температуру нефтяной фракции ($V_{кр}$, °C) можно определить по эмпирической формуле, зная среднюю температуру кипения этой фракции

$$t_{кр} = 1,05t_{ср} + 160$$

где $t_{ср}$ – средняя температура кипения нефтяной фракции, °C.

Критическая температура и критическое давление нефтепродукта являются параметрами усреднёнными. Называют эти параметры также псевдокритическими температурой ($T_{п.кр}$) и давлением ($P_{п.кр}$).

Величины $T_{п.кр}$ и $P_{п.кр}$ находят по графику (рисунок 5) в зависимости от молекулярной массы фракции и характеристического фактора K [см. формулу (5)]. Приведенной температурой $T_{пр}$ называют отношение температуры вещества $T_{кр}$ его критической температуре $T_{кр}$: $T_{пр} = T/T_{кр}$, где $T_{кр}$ - критическая температура, K .

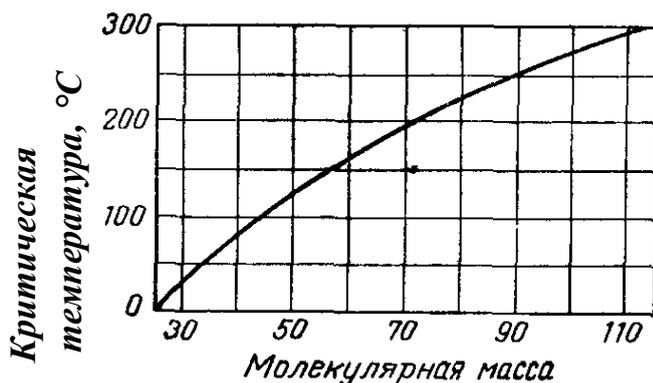


Рисунок 2. График для определения критической температуры газов.

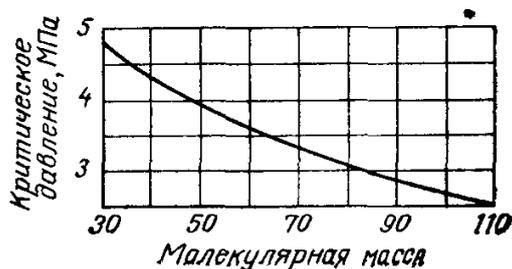


Рисунок 3. График для определения критического давления газов.

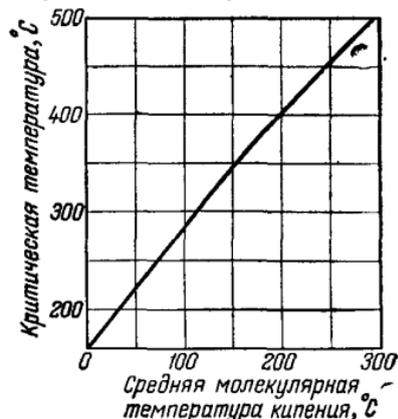
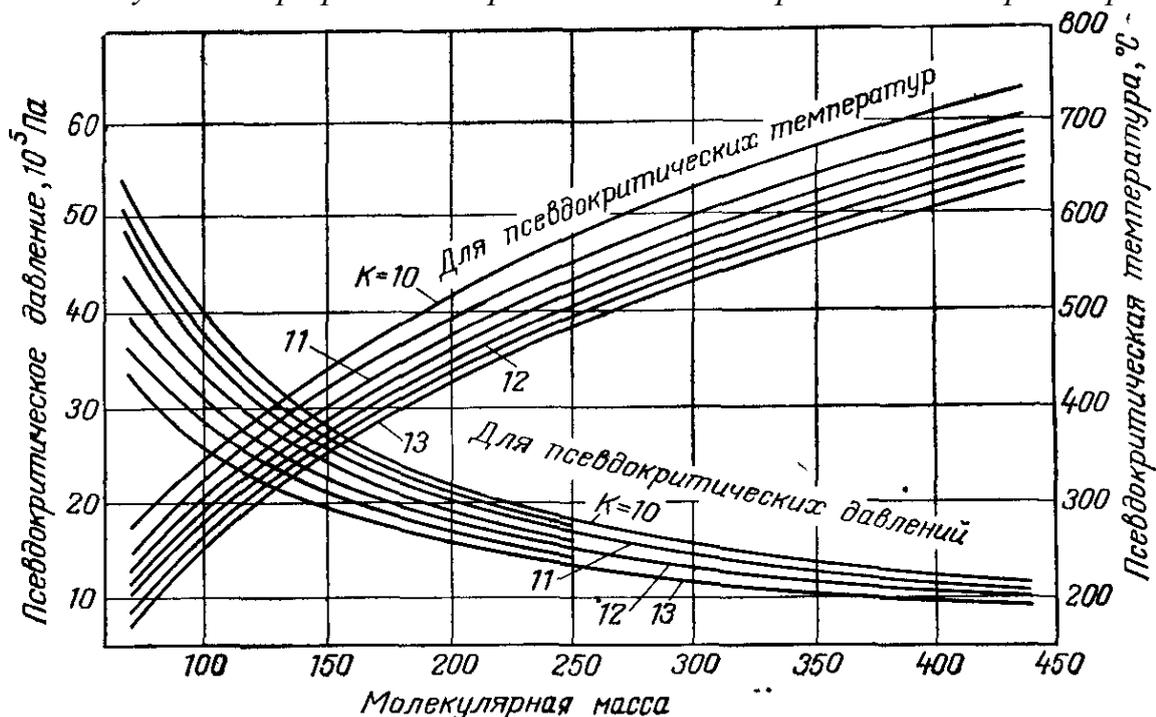


Рисунок 4. График для определения критической температуры нефтяных фракций.

Рисунок 5. График для определения псевдокритических параметров



нефтяных фракций с различным характеризующим фактором K .

Приведенным давлением $P_{пр}$ называют отношение давления веществ P к его критическому давлению $P_{кр}$: $P_{пр} = P/P_{кр}$, где $P_{кр}$ - критическое давление, Па.

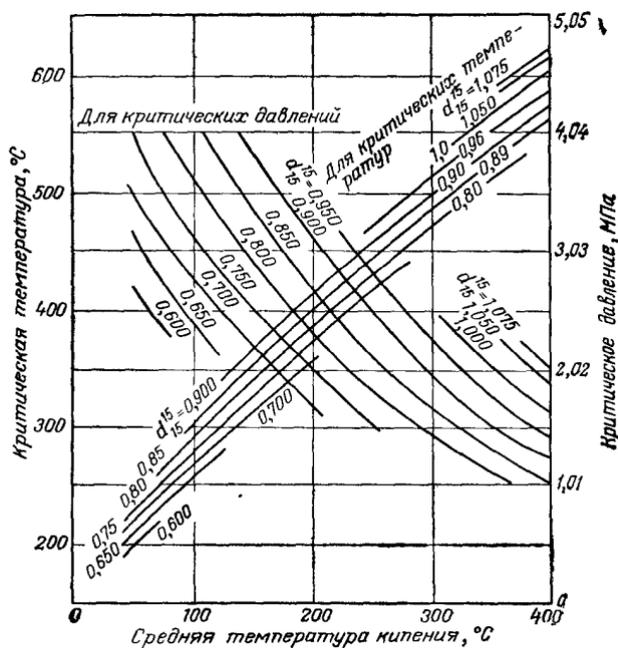


Рисунок 6. График для определения критических температур и давлений нефтепродуктов разной плотности.

2.6 Коэффициент сжимаемости

При относительно высоких температурах и небольших давлениях реальные газы ведут себя почти так же, как идеальные. С повышением давления и понижением температуры в уравнения, описывающие их поведение, приходится вводить различные поправочные коэффициенты. Так, необходимо вводить поправочный коэффициент в уравнения при расчете объема паров, константы фазового равновесия, теплоемкости. Этот коэффициент Z получил название коэффициента (фактора) сжимаемости. Коэффициент сжимаемости зависит от величин приведенных параметров

$$Z = f(T_{пр}, P_{пр}) \quad (32)$$

Коэффициент сжимаемости зависит от природы вещества, температуры, давления и может быть найден экспериментально или при помощи графиков 1- 5. Зная приведенные значения давления ($P_{пр}$) и температуры ($T_{пр}$), можно найти Z по графику (рисунок 7). Для идеальных газов $Z=1$. При определении коэффициента сжимаемости для нефтяных фракций и газовых смесей в формулы (30) и (31) вместо критических параметров $T_{кр}$ и $P_{кр}$ следует подставлять значения псевдокритических параметров ($T_{п.кр}$ и $P_{п.кр}$).

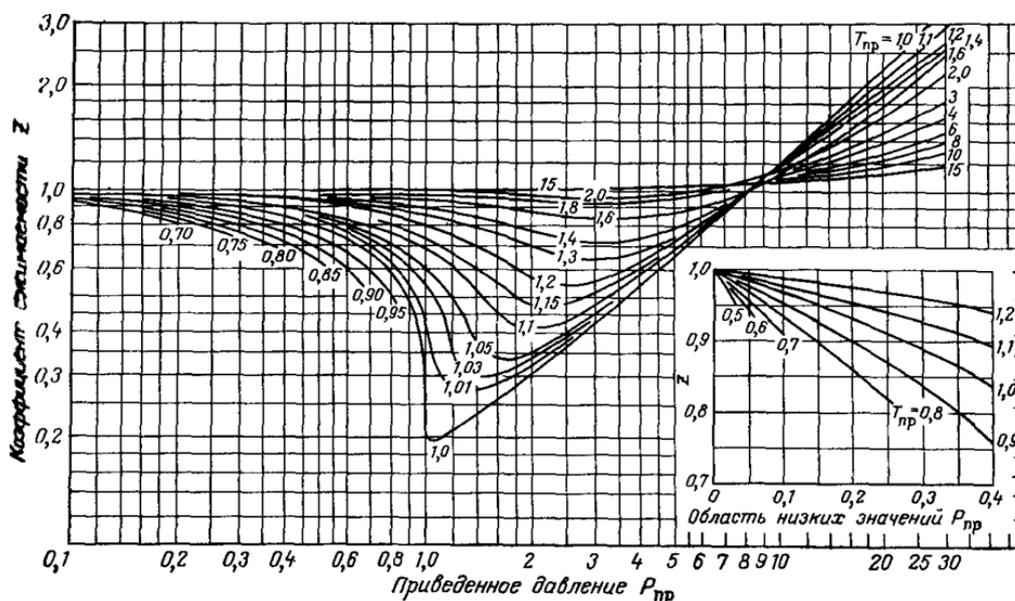


Рисунок 7. График для определения коэффициента сжимаемости Z

Псевдокритические параметры для смеси газообразных индивидуальных углеводородов, если неизвестен состав этой смеси, можно практических расчетов точно определить по правилу аддитивности или по графику (рисунок 8); на

графике представлена зависимость этих параметров от относительной (по отношению к воздуху) плотности газовой смеси. В соответствии с правилом аддитивности можно использовать формулы

$$T_{п.кр} = \sum y_i T_{кр_i} \quad P_{п.кр} = \sum y_i T_{кр_i} \quad (33)$$

где y_i - мольная доля компонентов смеси [7].

2.7 Фугитивность

Фугитивность — это давление реального газа, свойства которого выражены уравнением состояния идеального газа. Фугитивностью пользуются при расчетах равновесных паровой и жидкой фаз и числовых значений констант фазового равновесия.

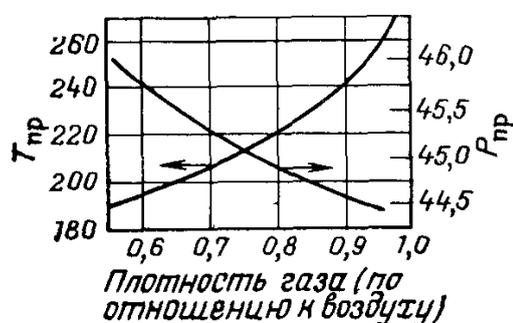


Рисунок 8. Зависимость псевдокритических параметров смеси углеводородных газов от ее относительной плотности

Для равновесной системы, согласно законам Рауля и Дальтона,

$$Px' = Py' \quad (34)$$

откуда

$$\frac{y'}{x'} = \frac{P}{\Pi} = k$$

где P - давление насыщенных паров чистого компонента, Па; x' - мольная концентрация компонента в жидкой фазе, %, мол; Π - давление в системе, Па; y' - мольная концентрация компонента в паровой фазе, %, мол; k - константа фазового равновесия (Приложения 10 и 11).

Для идеальной системы значение k равно отношению давления насыщенных паров данного компонента к давлению в системе и характеризует распределение данного компонента между паровой и жидкой фазами. Для реальных систем константа фазового равновесия, вычисленная этим методом, не дает вполне

удовлетворительных результатов.

Для реальных газов и растворов давление насыщенных паров P и давление в системе Π заменяют соответственно фугитивностью жидкости и паров. Уравнение приобретает вид:

$$f_{T,P}^{\text{ж}} x' = f_{T,\Pi}^{\text{п}} y'$$

а константа фазового равновесия равна

$$k = \frac{f_{T,P}^{\text{ж}}}{f_{T,P}^{\text{п}}}$$

Фугитивность характеризует степень отклонения свойств реального газа от идеального в случае изотермического процесса. При низких давлениях и высоких температурах реальный газ приближается к состоянию идеального газа, а величина f - к величине P . Фугитивность имеет ту же размерность, что и давление. Отношение фугитивности к давлению называется коэффициентом активности

$$y = \frac{f}{P} \quad (36)$$

Для идеального газа $y=1$.

Установлено, что коэффициент активности является функцией приведенных температуры и давления. Поэтому значение фугитивности можно определить, пользуясь графиком (рисунок 9). По приведенной температуре $T_{\text{пр}}$ и приведенному давлению $P_{\text{пр}}$ находят коэффициент активности. Затем, подставляя в уравнение (36) давление насыщенных паров P или давление системы Π , получают соответственно фугитивность жидкости или паров.

Для точных расчетов константы фазового равновесия, когда жидкий компонент находится не под давлением P своих насыщенных паров, а под любым другим давлением, фугитивность этого компонента в жидкой фазе находят по формуле (6).

$$2,3 \lg \frac{f_{T,\Pi}^{\text{ж}}}{f_{T,P}^{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{ж}}(\Pi - P)}{RT} \quad (37)$$

где $f_{T,P}^*$, $f_{T,P}^*$ - фугитивность жидкости при давлении в системе П и давлении насыщенных паров Р соответственно, Па; $V_{ж}$ мольный объем компонента, л/моль, м³/кмоль; Па; П- давление в системе, Па; Р- давление насыщенных паров чистого компонента, Па; R - универсальная газовая постоянная, КДж/(кмоль*К); Т - температура системы, К. [7]

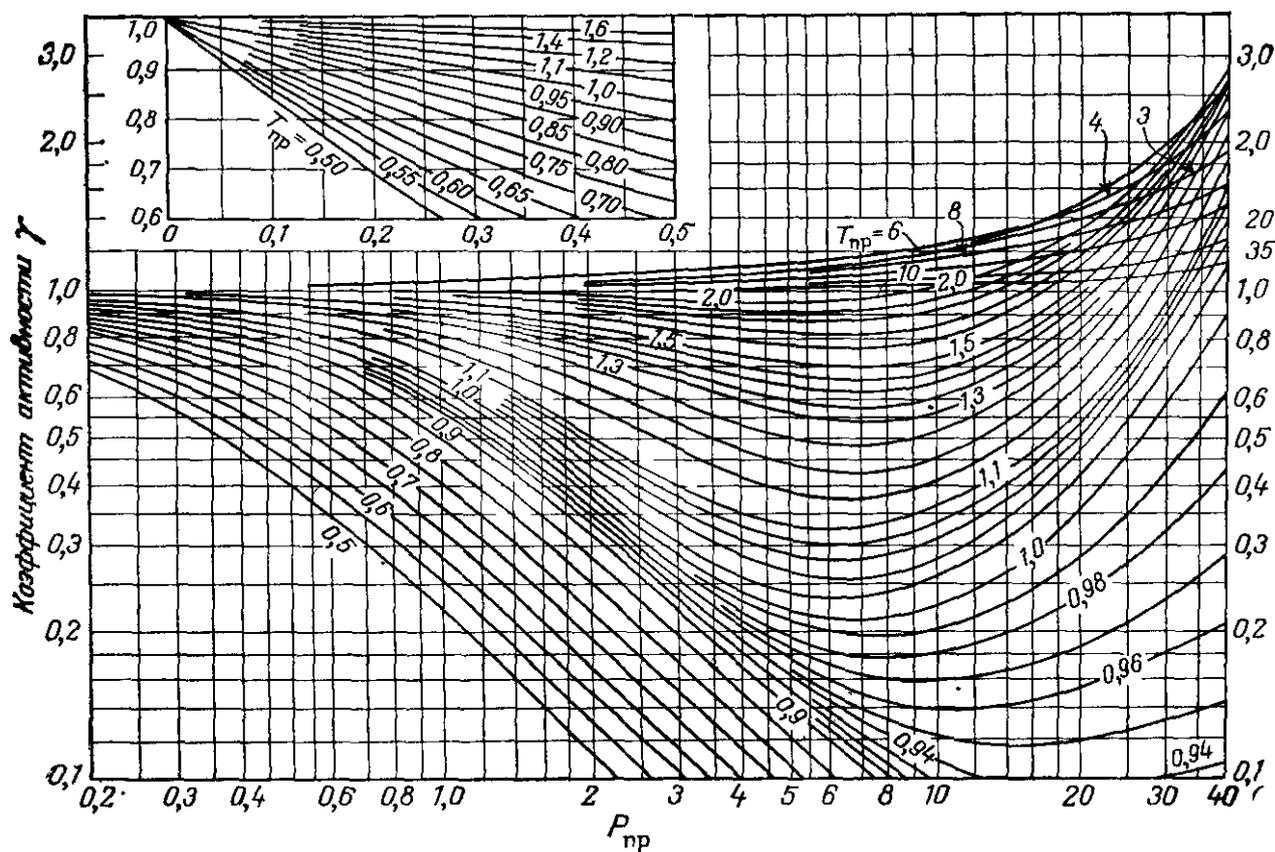
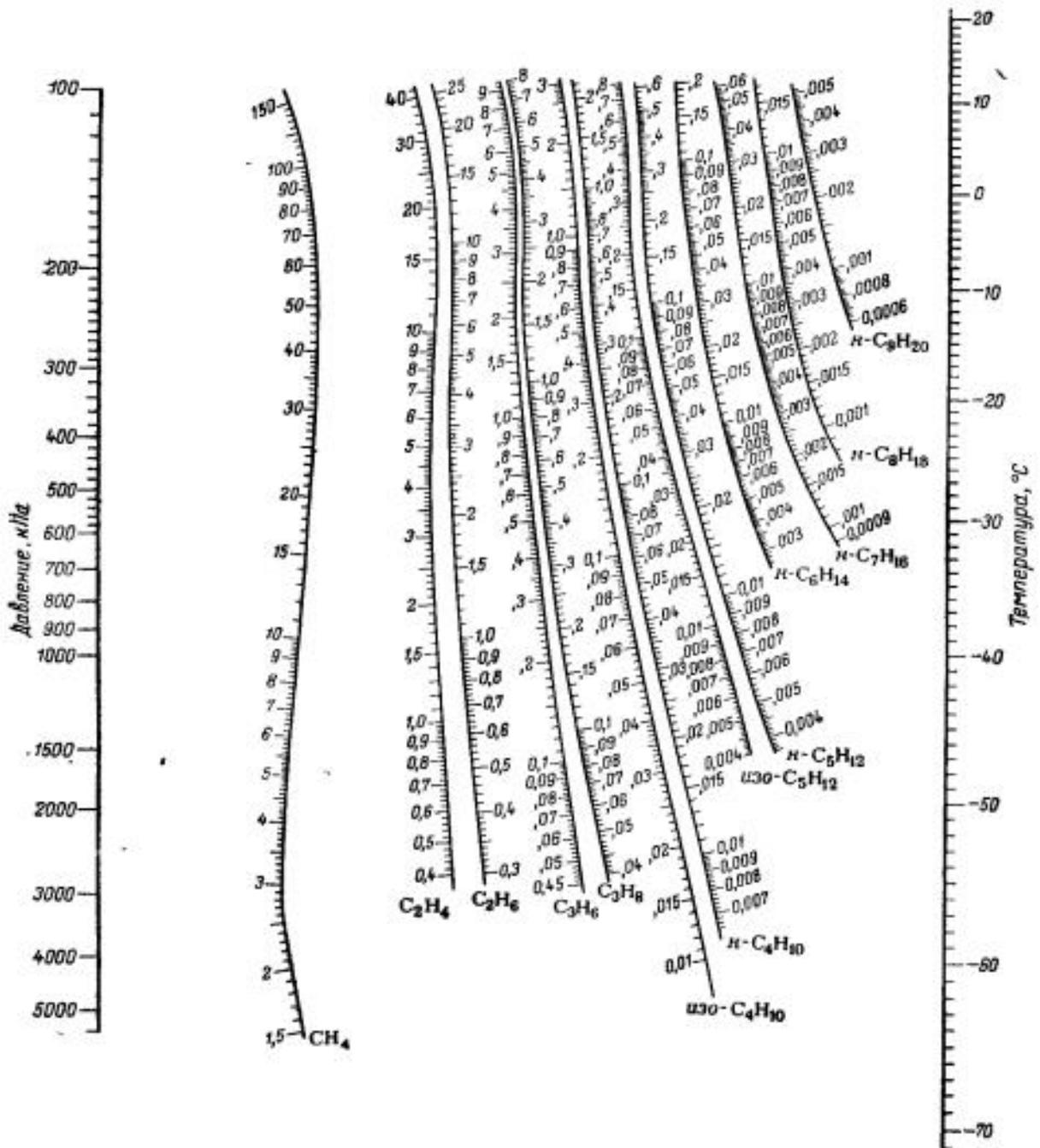
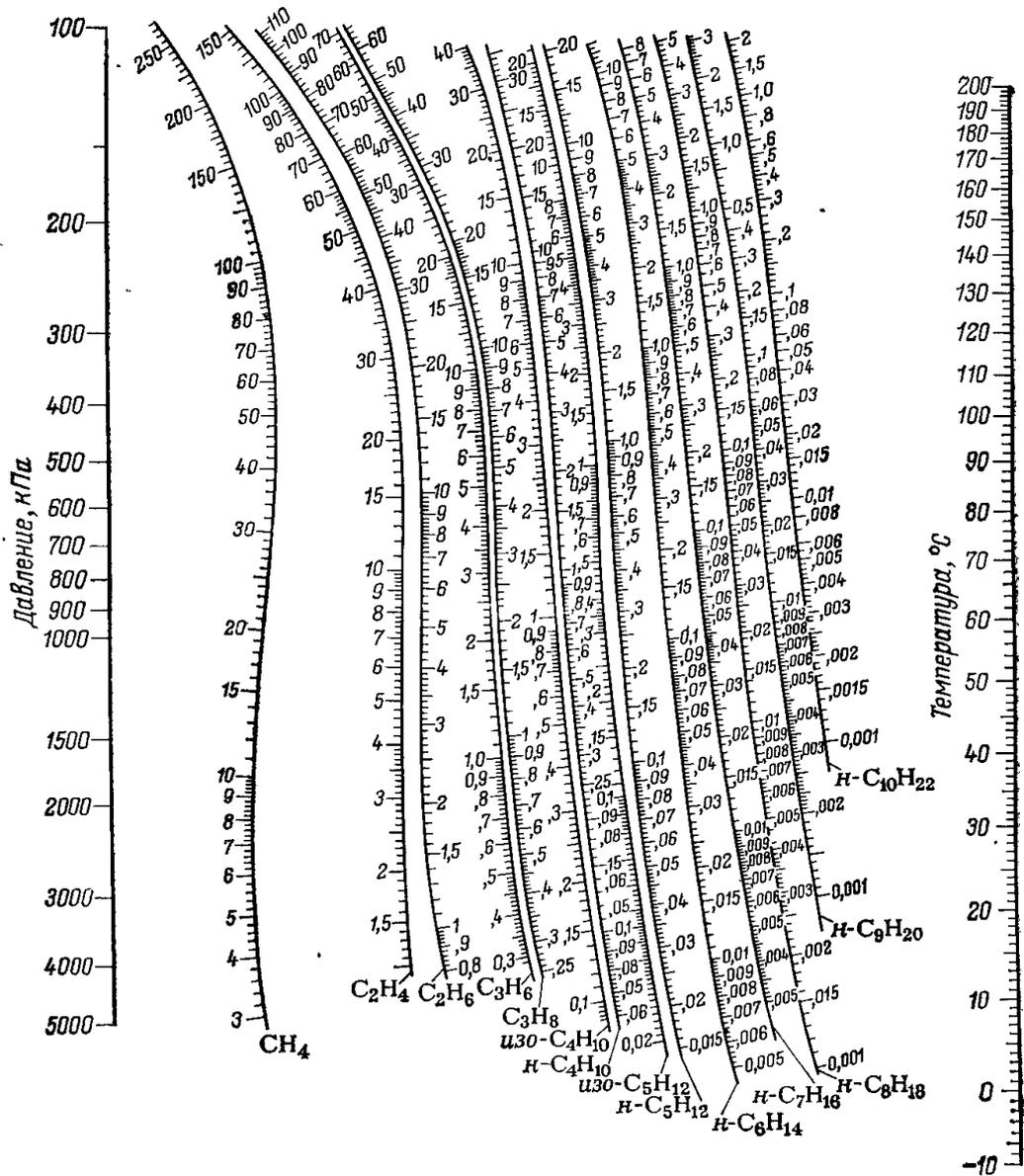


Рисунок 9. График для определения коэффициента активности γ при известных приведенных температуре и давлении.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ k УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ k УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

2.8 Вязкость

Вязкость является одной из важных характеристик жидкостей и газов. Вязкость нефтепродуктов определяет их подвижность в условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияет на расход энергии при транспортировании, фильтрации, перемешивании. Вязкость определяет способность жидкости и газа сопротивляться взаимному перемещению их частиц. Вязкость характеризуется коэффициентом внутреннего трения (μ), или

коэффициентом динамической вязкости, называемым также динамической вязкостью. Коэффициент динамической вязкости и зависит от природы жидкости (газа) и температуры. Единица динамической вязкости в системе СИ - паскаль-секунда (Па·с). Для выражения динамической вязкости целесообразно применить дольную единицу - миллипаскаль-секунда (мПа·с).

В нефтепереработке наиболее широко пользуются понятием кинематической вязкости. Кинематической вязкостью (ν) называется отношение динамической вязкости к плотности данной жидкости или газа при той же температуре

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (38)$$

Для практической характеристики нефтепродуктов пользуются условной вязкостью является

$$\nu = \frac{1 - \frac{\text{КГ}}{\text{М} * \text{С}}}{1 - \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}} = 1\text{М}^2/\text{с}$$

Для практической характеристики нефтепродуктов пользуются условной вязкостью (измеряемой в градусах ВУ-°ВУ), под которой понимают отношение длительности истечения 200 мл испытуемого нефтепродукта из стандартного вискозиметра при температуре испытания к длительности истечения того же количества дистиллированной воды при 20°С. Условную вязкость пересчитывают в кинематическую по таблице (Приложение 12). Для перевода больших значений вязкости (выше 16°ВУ) рекомендуется пользоваться формулой

$$\nu_t = 7,41 * \text{ВУ}_t \quad (39)$$

где ν_t -кинематическая вязкость при температуре t , $\text{м}^2/\text{с}$; ВУ_t - условная вязкость при той же температуре, °ВУ.

При выполнении технологических расчетов часто приходится пересчитывать вязкость с одной температуры на другую. Для этой цели предложен ряд формул (1-3, 6), , но наиболее широко пользуются номограммой, приведенной в Приложении 13. [7]

ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА ЕДИНИЦ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ (мм²/с) В УСЛОВНУЮ (°ВУ)

мм ² /с	°ВУ														
1,00	1,00	6,20	1,50	11,8	2,03	22,2	3,22	32,6	4,54	43,2	5,92	53,8	7,30	64,4	8,71
1,10	1,01	6,30	1,51	12,0	2,05	22,4	3,24	32,8	4,56	43,4	5,95	54,0	7,33	64,6	8,74
1,20	1,02	6,40	1,52	12,2	2,07	22,6	3,27	33,0	4,59	43,6	5,97	54,2	7,35	64,8	8,77
1,30	1,03	6,50	1,53	12,4	2,09	22,8	3,29	33,2	4,61	43,8	6,00	54,4	7,38	65,0	8,80
1,40	1,04	6,60	1,54	12,6	2,11	23,0	3,31	33,4	4,64	44,0	6,02	54,6	7,41	65,2	8,82
1,50	1,05	6,70	1,55	12,8	2,13	23,2	3,34	33,6	4,66	44,2	6,05	54,8	7,44	65,4	8,85
1,60	1,06	6,80	1,56	13,0	2,15	23,4	3,36	33,8	4,69	44,4	6,08	55,0	7,47	65,6	8,87
1,70	1,07	6,90	1,56	13,2	2,17	23,6	3,39	34,0	4,72	44,6	6,10	55,2	7,49	65,8	8,90
1,80	1,08	7,00	1,57	13,4	2,19	23,8	3,41	34,2	4,74	44,8	6,13	55,4	7,52	66,0	8,93
1,90	1,09	7,10	1,58	13,6	2,21	24,0	3,43	34,4	4,77	45,0	6,16	55,6	7,55	66,2	8,96
2,00	1,10	7,20	1,59	13,8	2,24	24,2	3,46	34,6	4,79	45,2	6,18	55,8	7,57	66,4	8,98
2,10	1,11	7,30	1,60	14,0	2,26	24,4	3,48	34,8	4,82	45,4	6,21	56,0	7,60	66,6	9,00
2,20	1,12	7,40	1,61	14,2	2,28	24,6	3,51	35,0	4,85	45,6	6,23	56,2	7,62	66,8	9,03
2,30	1,13	7,50	1,62	14,4	2,30	24,8	3,53	35,2	4,87	45,8	6,26	56,4	7,65	67,0	9,06
2,40	1,14	7,60	1,63	14,6	2,33	25,0	3,56	35,4	4,90	46,0	6,28	56,6	7,68	67,2	9,08
2,50	1,15	7,70	1,64	14,8	2,35	25,2	3,58	35,6	4,92	46,2	6,31	56,8	7,70	67,4	9,11
2,60	1,16	7,80	1,65	15,0	2,37	25,4	3,61	35,8	4,95	46,4	6,34	57,0	7,73	67,6	9,14
2,70	1,17	7,90	1,66	15,2	2,39	25,6	3,63	36,0	4,98	46,6	6,36	57,2	7,75	67,8	9,17
2,80	1,18	8,00	1,67	15,4	2,42	25,8	3,65	36,2	5,00	46,8	6,39	57,4	7,78	68,0	9,20
2,90	1,19	8,10	1,68	15,6	2,44	26,0	3,68	36,4	5,03	47,0	6,42	57,6	7,81	68,2	9,22
3,00	1,20	8,20	1,69	15,8	2,46	26,2	3,70	36,6	5,05	47,2	6,44	57,8	7,83	68,4	9,25
3,10	1,21	8,30	1,70	16,0	2,48	26,4	3,73	36,8	5,08	47,4	6,47	58,0	7,86	68,6	9,28
3,20	1,21	8,40	1,71	16,2	2,51	26,6	3,76	37,0	5,11	47,6	6,49	58,2	7,88	68,8	9,31
3,30	1,22	8,50	1,72	16,4	2,53	26,8	3,78	37,2	5,13	47,8	6,52	58,4	7,91	69,0	9,34
3,40	1,23	8,60	1,73	16,6	2,55	27,0	3,81	37,4	5,16	48,0	6,55	58,6	7,94	69,2	9,36
3,50	1,24	8,70	1,73	16,8	2,58	27,2	3,83	37,6	5,18	48,2	6,57	58,8	7,97	69,4	9,39
3,60	1,25	8,80	1,74	17,0	2,60	27,4	3,86	37,8	5,21	48,4	6,60	59,0	8,00	69,6	9,42
3,70	1,26	8,90	1,75	17,2	2,62	27,6	3,89	38,0	5,24	48,6	6,62	59,2	8,02	69,8	9,45
3,80	1,27	9,00	1,76	17,4	2,65	27,8	3,92	38,2	5,26	48,8	6,65	59,4	8,05	70,0	9,48
3,90	1,28	9,10	1,77	17,6	2,67	28,0	3,95	38,4	5,29	49,0	6,68	59,6	8,08	70,2	9,50
4,00	1,29	9,20	1,78	17,8	2,69	28,2	3,97	38,6	5,31	49,2	6,70	59,8	8,10	70,4	9,53
4,10	1,30	9,30	1,79	18,0	2,72	28,4	4,00	38,8	5,34	49,4	6,73	60,0	8,13	70,6	9,55
4,20	1,31	9,40	1,80	18,2	2,74	28,6	4,02	39,0	5,37	49,6	6,76	60,2	8,15	70,8	9,58
4,30	1,32	9,50	1,81	18,4	2,76	28,8	4,05	39,2	5,39	49,8	6,78	60,4	8,18	71,0	9,61
4,40	1,33	9,60	1,82	18,6	2,79	29,0	4,07	39,4	5,42	50,0	6,81	60,6	8,21	71,2	9,63
4,50	1,34	9,70	1,83	18,8	2,81	29,2	4,10	39,6	5,44	50,2	6,83	60,8	8,23	71,4	9,66
4,60	1,35	9,80	1,84	19,0	2,83	29,4	4,12	39,8	5,47	50,4	6,86	61,0	8,25	71,6	9,69
4,70	1,36	9,90	1,85	19,2	2,86	29,6	4,15	40,0	5,50	50,6	6,89	61,2	8,28	71,8	9,72
4,80	1,37	10,0	1,86	19,4	2,88	29,8	4,17	40,2	5,52	50,8	6,91	61,4	8,31	72,0	9,75
4,90	1,38	10,1	1,87	19,6	2,90	30,0	4,20	40,4	5,54	51,0	6,94	61,6	8,34	72,2	9,77
5,00	1,39	10,2	1,88	19,8	2,92	30,2	4,22	40,6	5,57	51,2	6,96	61,8	8,37	72,4	9,80
5,10	1,40	10,3	1,89	20,0	2,95	30,4	4,25	40,8	5,60	51,4	6,99	62,0	8,40	72,6	9,82
5,20	1,41	10,4	1,90	20,2	2,97	30,6	4,27	41,0	5,63	51,6	7,02	62,2	8,42	72,8	9,85
5,30	1,42	10,5	1,91	20,4	2,99	30,8	4,30	41,2	5,65	51,8	7,04	62,4	8,45	73,0	9,88
5,40	1,42	10,6	1,92	20,6	3,02	31,0	4,33	41,4	5,68	52,0	7,07	62,6	8,48	73,2	9,90
5,50	1,43	10,7	1,93	20,8	3,04	31,2	4,35	41,6	5,70	52,2	7,09	62,8	8,50	73,4	9,93
5,60	1,44	10,8	1,94	21,0	3,07	31,4	4,38	41,8	5,73	52,4	7,12	63,0	8,53	73,6	9,95
5,70	1,45	10,9	1,95	21,2	3,09	31,6	4,41	42,0	5,76	52,6	7,15	63,2	8,55	73,8	9,98
5,80	1,46	11,0	1,96	21,4	3,12	31,8	4,43	42,2	5,78	52,8	7,17	63,4	8,58	74,0	10,01
5,90	1,47	11,2	1,98	21,6	3,14	32,0	4,46	42,4	5,81	53,0	7,20	63,6	8,60	74,2	10,03
6,00	1,48	11,4	2,00	21,8	3,17	32,2	4,47	42,6	5,84	53,2	7,22	63,8	8,63	74,4	10,06
6,10	1,49	11,6	2,01	22,0	3,19	32,4	4,51	42,8	5,86	53,4	7,25	64,0	8,66	74,6	10,09
								43,0	5,89	53,6	7,28	64,2	8,68	74,8	10,12
														75,0	10,15

2.8.1 Вязкостно-массовая константа (ВМК) устанавливает связь между вязкостью и плотностью, но так как по плотности можно в некоторой степени судить о химическом составе нефтепродукта, то ВМК дает косвенную зависимость между вязкостными и химическими свойствами минеральных смазочных масел. Для определения ВМК предложен ряд формул [1- 3], но наиболее широко используют зависимость, предложенную Ю. А. Пинкевичем

$$ВМК = \frac{d_{15}^{15} - 0,468 - 0,038 \cdot \lg v_{100}}{0,689 - 0,011 \cdot \lg v_{100}} \quad (41)$$

где ВМК - вязкостно-массовая константа; d_{15}^{15} - относительная плотность нефтепродукта; ν_{100} -- кинематическая вязкость нефтепродукта при 100°C, мм²/с. Для высококипящих фракций нефти ВМК изменяется в пределах 0,75-0,90.

Чем больше значение ВМК, тем ниже вязкостно температурные качества масел.

2.8.2 Вязкость смеси.

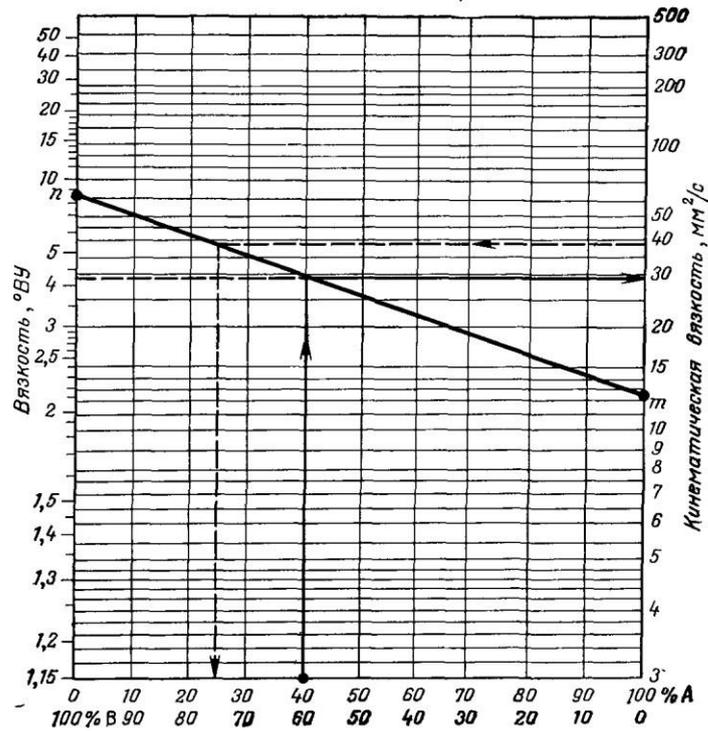
Вязкость - не аддитивное свойство, поэтому вязкость смеси нельзя вычислить по правилу аддитивности. Наиболее надежно определять вязкость смеси экспериментально.

Предложен также ряд формул [1-3] и номограмм, но большая их часть дает лишь приблизительные результаты. Наиболее надежные результаты можно получить для смесей, приготовленных из компонентов, близких между собой по свойствам или взятых примерно в одинаковых количествах. Вязкость смеси нефтепродуктов можно вычислить по формуле Вальтера [1]. В практике широко пользуются также номограммой, приведенной в Приложении 15.

Используя эту номограмму, можно определить вязкость смеси двух нефтепродуктов различной вязкости при данной температуре и смешанных между собой в определенном отношении, а также определить соотношение компонентов в смеси для получения продукта определенной вязкости при данной температуре.

[7]

ПРИЛОЖЕНИЕ 15



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ.

2.9 Тепловые свойства

При технологических расчетах аппаратов нефтеперерабатывающих заводов приходится учитывать такие тепловые свойства нефтей и нефтепродуктов, как теплоемкость, теплота испарения и конденсации, энтальпия (теплосодержание), теплота сгорания и др.

Удельная теплоемкость вещества - количество тепла, которое требуется для нагрева 1 кг данного вещества на 1°С. Удельная теплоемкость зависит от температуры, при которой она определяется. В приближенных расчетах иногда удельная теплоемкость вещества принимается постоянной. В таких случаях надо брать среднее значение удельной теплоемкости вещества в рассматриваемом пределе температур.

Единица измерения удельной теплоемкости в СИ - Дж/(кг·К), кратные единицы - кДж/(кг·К), МДж/(кг·К).

Средняя теплоемкость жидких нефтепродуктов до температуры 200 °С может быть определена по формуле [1, 2, 5]

$$C = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} (0,762 - 0,0034T) \quad (42)$$

где d_{15}^{15} - относительная плотность нефтепродукта; T - температура нефтепродукта.

Истинная теплоемкость нефтепродукта в паровой фазе при малом постоянном давлении можно подсчитать по формуле [1, 2, 5, 6]:

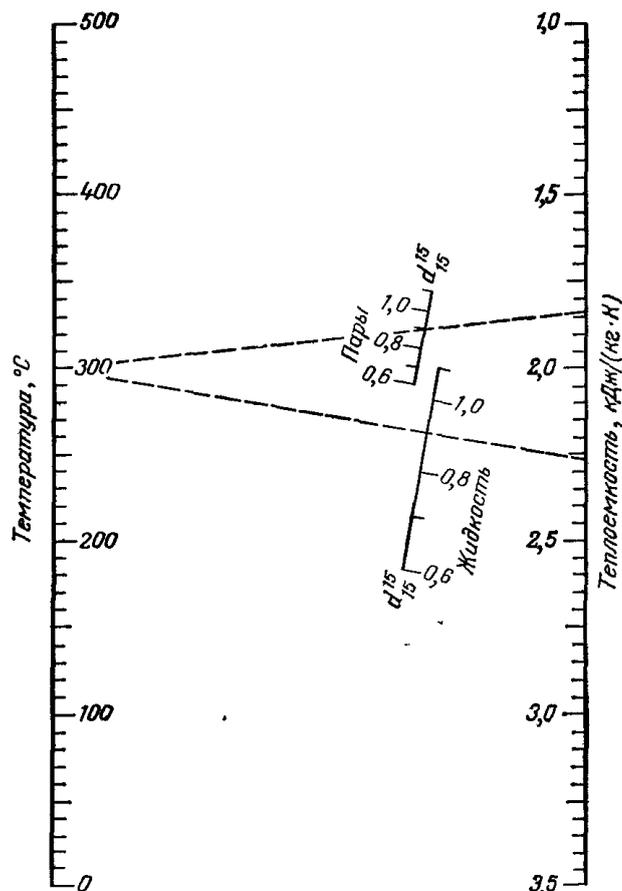
$$C_p = \frac{4-d_{15}^{15}}{1541} (0,762 - 0,0034T) \quad (43)$$

С учетом характеризующего фактора уравнение будет иметь вид

$$C_p = \frac{4-d_{15}^{15}}{1541} (1,8T + 211)(0,146K - 0,41) \quad (44)$$

Для упрощенных расчетов можно пользоваться номограммой (Приложение 16).

ПРИЛОЖЕНИЕ 16



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ПАРОВ И ЖИДКОСТЕЙ).

Зная плотность жидкого нефтепродукта, можно определить по этой номограмме теплоемкость паров и жидкость нефтепродукта при температурах от 0 до 500°C. Например, для нефтяной фракции плотностью $d_{15}^{15}=0,900$ теплоемкость паров и жидкости при 300°C (на номограмме показано пунктирной линией) соответственно равна 1,96 и 2,31 кДж/(кг. К).

Теплоемкость некоторых газообразных и жидких углеводородов дана в Приложениях 17 и 18.

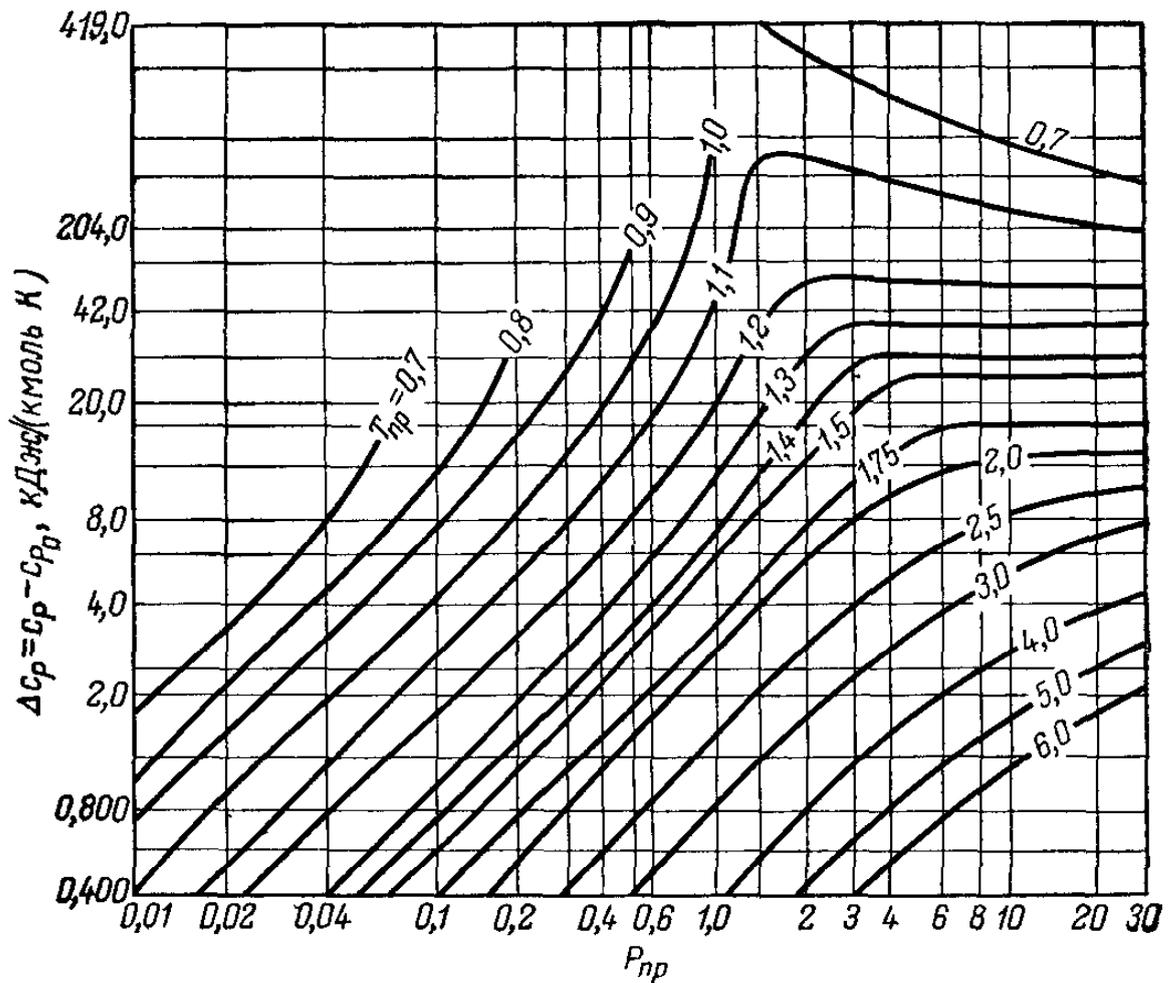


Рисунок 10. График для определения изменения теплоемкости нефтяных паров с повышением давления.

По графику (рисунок 10) можно определить теплоемкость паров при повышенном давлении в зависимости от $T_{пр}$ и $P_{пр}$.

Теплотой парообразования называется количество тепла, которое нужно сообщить единице массы жидкости, находящейся при температуре кипения для

того, чтобы перевести ее в газообразное состояние (при постоянном давлении). При конденсации пара (газа) происходит выделение теплоты.

Теплота испарения численно равна теплоте конденсации. Единица измерения теплоты испарения в СИ- Дж/кг; наиболее часто применяемые кратные единицы - кДж/кг, МДж/кг. Для химически чистых индивидуальных углеводородов теплота испарения известна и приводится в литературе. В Приложении 19 дана теплота испарения некоторых углеводородов. Поскольку нефтяная фракция представляет собой смесь углеводородов и поэтому выкипает не при строго определенной температуре, а в некотором интервале температур, тепло затрачивается не только на испарение, но и на повышение температуры смеси.

Теплота испарения нефтепродуктов значительно меньше теплоты испарения воды, что имеет большое значение в технологии переработки нефти и газа. В среднем теплота испарения легких нефтепродуктов составляет 250-340 кДж/кг, тяжелых 160-220 кДж/кг. Значение теплоты испарения L для некоторых нефтепродуктов:

	L , кДж/кг
Бензин.....	293-314
Керосин.....	230-251
Масла.....	167-219

Теплота испарения при повышенном давлении меньше, а в вакууме больше, чем при атмосферном давлении, а при критических температуре и давлении она равна нулю. Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение Крега

$$L = \frac{1}{d_{15}^{15}} (354,1 - 0,3768T_{\text{ср.мол}}) \quad (46)$$

На рисунке 11 дан график, по которому можно определить теплоту испарения в зависимости от $T_{\text{ср.мол}}$ и молекулярной массы или характеристического фактора K .

Теплота испарения (конденсации) может быть найдена по известной энтальпии нефтепродукта в паровой и жидкой фазе, при одинаковых температуре и давлении :

$$L = l_t^п - l_t^ж \quad (47)$$

где $l_t^п - l_t^ж$ - энтальпия нефтепродукта в паровой и жидкой фазе, кДж/кг.

Энтальпия жидких нефтепродуктов численно равна количеству тепла (в калориях или джоулях), необходимого для нагрева 1 кг

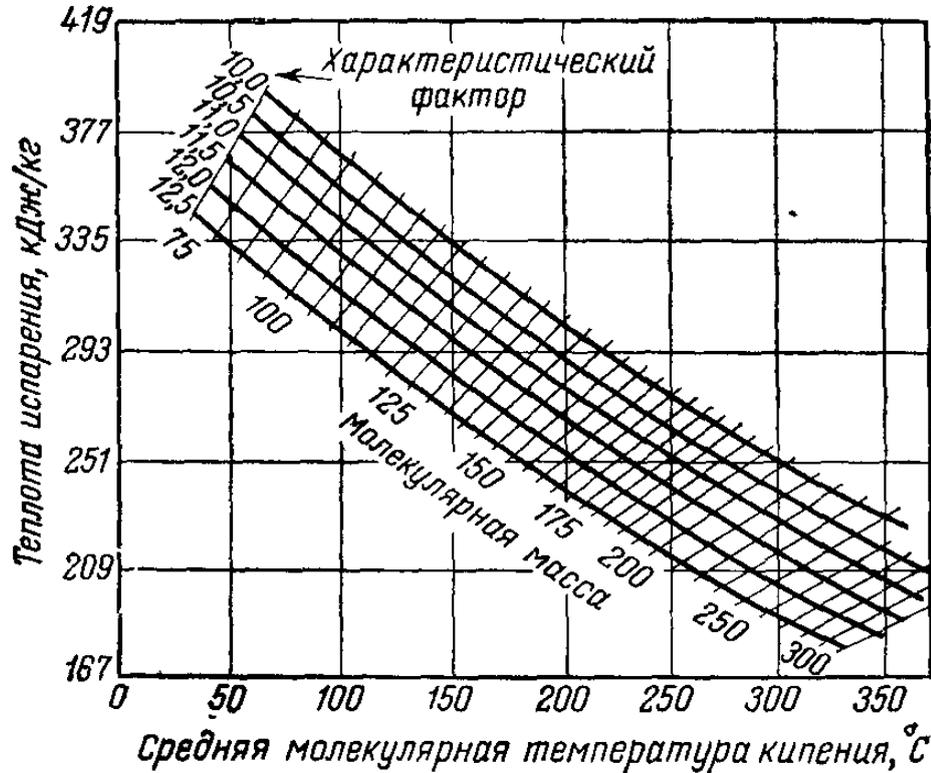


Рисунок 11. График для определения теплоты испарения нефтяных фракций в зависимости от средней молекулярной температуры кипения, молекулярной массы, характеризующего фактора.

продукта от 0°С (273 К) до заданной температуры. Энтальпией паров при заданной температуре принято считать количество тепла, необходимого для нагрева вещества от 0°С до заданной температуры с учетом тепла испарения при той же температуре и перегрева паров. Энтальпия измеряется в кДж/кг.

Для определения энтальпии жидких нефтепродуктов пользуются уравнением (в кДж/кг)

$$I_{0,t}^{\text{ж}} = \frac{I (0,0017T + 0,762T - 334,25)}{\sqrt{d_{15}^{15}}}$$

Обозначив $a=(0,0017T+0,762-334,25)$, получим упрощенный вид уравнения

$$I_{0,t}^{\text{ж}} = \frac{I}{\sqrt{d_{15}^{15}}} a \quad (48)$$

В Приложении 20 приведены значения энтальпии жидкого нефтепродукта в зависимости от температуры (величина a).

Для определения энтальпии паров нефтепродуктов при атмосферном давлении пользуются уравнением (в кДж/кг)

$$l_{0,t}^{\text{п}} = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2) (4 - d_{15}^{15}) - 308,99$$

Обозначая $a= (129,58+0,134T+0,00059T^2)$, получим упрощенный вид уравнения

$$l_{0,t}^{\text{п}} = a (4 - d_{15}^{15}) - 308,99 \text{ кДж/кг} \quad (49)$$

В Приложении 21 приведены таблицы для определения зависимости энтальпии паров нефтепродуктов от температуры. Энтальпию некоторых углеводородов можно найти в Приложениях 22-26.

Энтальпия нефтяных паров при повышенных давлениях уменьшается, так как уменьшается теплота испарения. Для определения этого показателя можно пользоваться графиком, изображенным на рисунке 12.

Разность энтальпий паров нефтяных фракций при повышенном и атмосферном давлении зависит от приведенных давления $P_{\text{пр}}$ и температуры $T_{\text{пр}}$:

$$\frac{M\Delta I}{T_{\text{пр}}} = f(P_{\text{пр}}, T_{\text{пр}}) \quad (50)$$

На графике (рисунок 12) в зависимости от $T_{пр}$ и $P_{пр}$ находят поправку, которую нужно вычесть из энтальпии паров при атмосферном давлении для получения соответствующего значения энтальпии паров при повышенном давлении.

В Приложении 27 дана номограмма для определения энтальпии паров и жидких нефтепродуктов. [7].

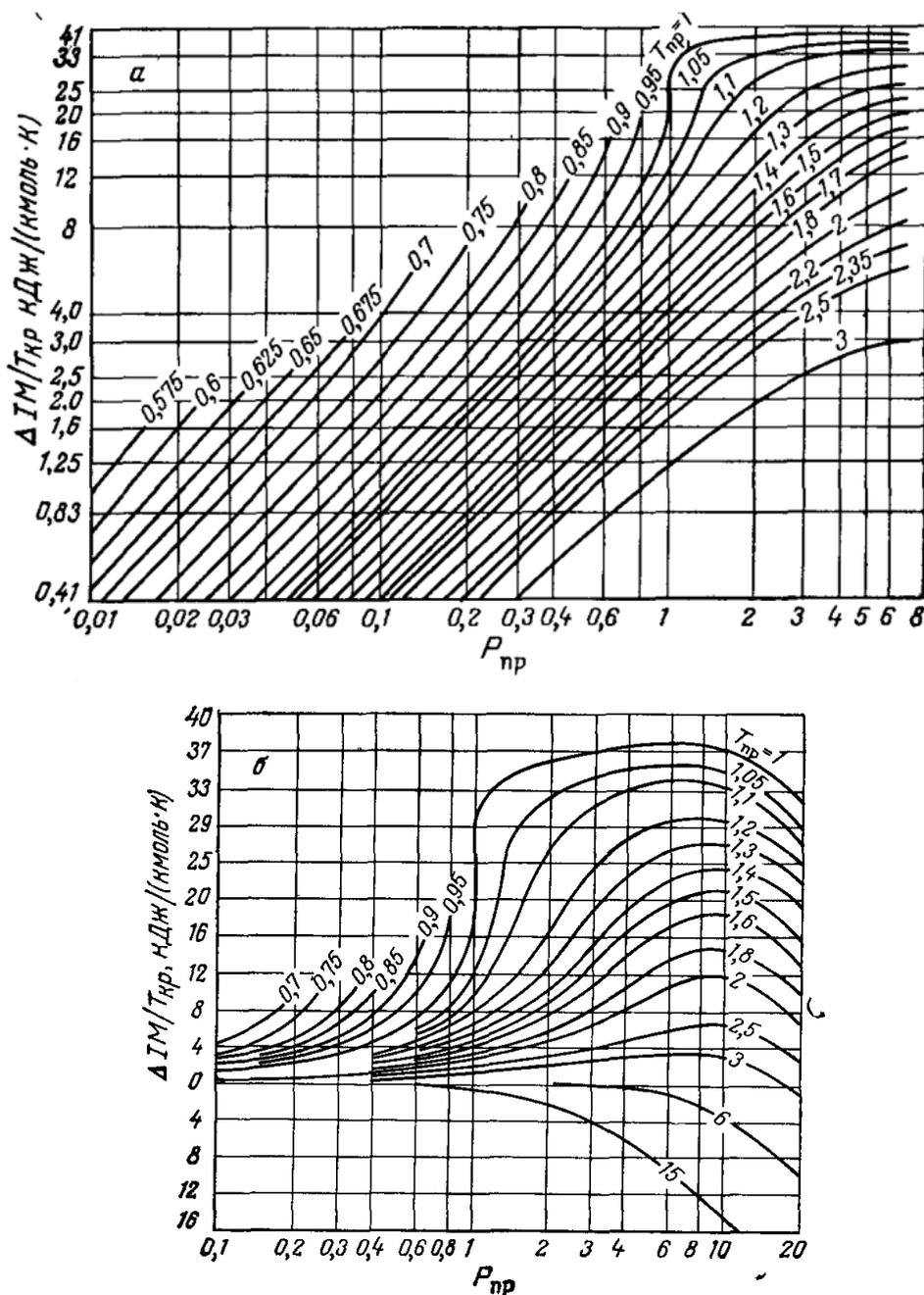


Рисунок 12. График зависимости энтальпии нефтяных паров от приведенных температур и давления: а- в узком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$; б- в широком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$.

Энтальпию смеси можно считать аддитивным свойством, если пренебречь теплотой растворения компонентов смеси друг в друге

$$l_{см} = \sum_1^n l_i x_t$$

где l_i , x_t - энтальпия и доля компонента в смеси.

В нефтепереработке широко используют водяной пар. Обычно пар применяют при самых разнообразных давлениях. Пары жидкости, в том числе и воды, могут быть в состоянии насыщения, либо в различной степени ненасыщенности.

Насыщенным паром какого-либо вещества можно назвать такой пар, который при данной температуре имеет максимальное давление и плотность. Любой пар, полученный до момента насыщения, можно назвать ненасыщенным. Перегретым называется та кой пар, который имеет температуру более высокую, чем температура насыщенного пара данного давления. При изменении давления свойства водяного пара и воды резко меняются.

Значения теплоемкости воды, перегретого водяного пара, теплоты испарения, энтальпии перегретого и насыщенного пара даны в Приложениях 28 и 29. При пользовании таблицами для насыщенного водяного пара достаточно знать температуру или давление, чтобы найти все его тепловые свойства, так как для насыщенного пара определенному давлению соответствует определенная температура. Для перегретого пара, температура которого выше температуры насыщения, требуется знать температуру перегрева и давление. [7]

ПРИЛОЖЕНИЕ 17

ПЛОТНОСТЬ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЗДУХА И ВОДЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Температура, °С	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость воздуха, кДж/(кг·К)	Теплоемкость воды, кДж/(кг·К)
0	1293,0	1,005	4,2295
20	1204,5	1,005	4,1868
40	1126,7	1,009	4,1793
60	1059,5	1,009	4,1864
80	999,8	1,009	4,1973
100	945,8	1,013	4,2094

ПРИЛОЖЕНИЕ 18

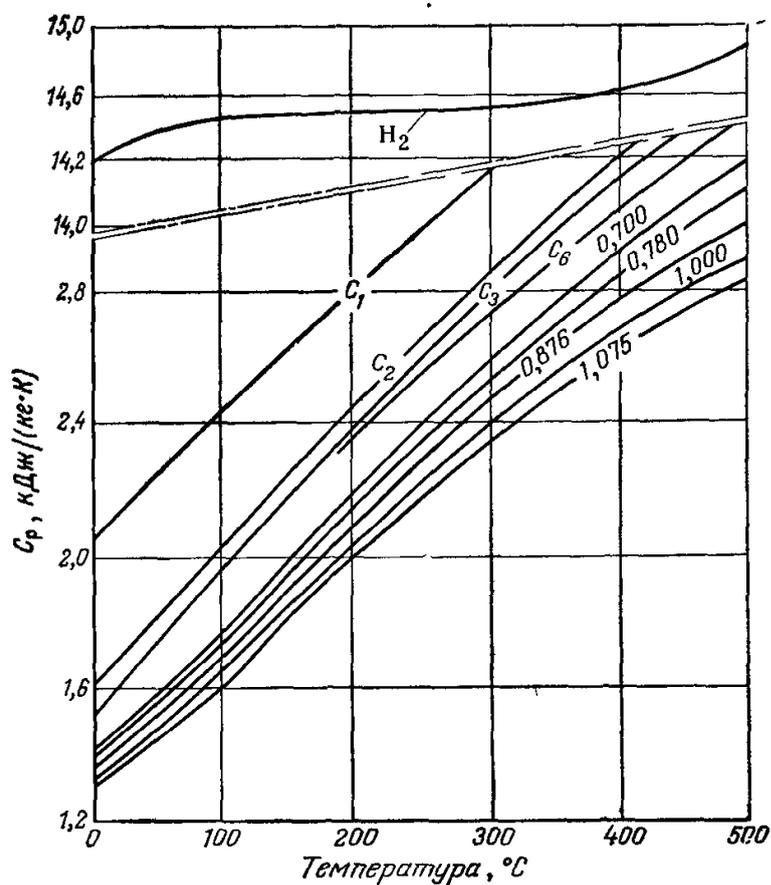


ГРАФИК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОДОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЦИФРЫ НА КРИВЫХ — ПЛОТНОСТЬ d^{20}

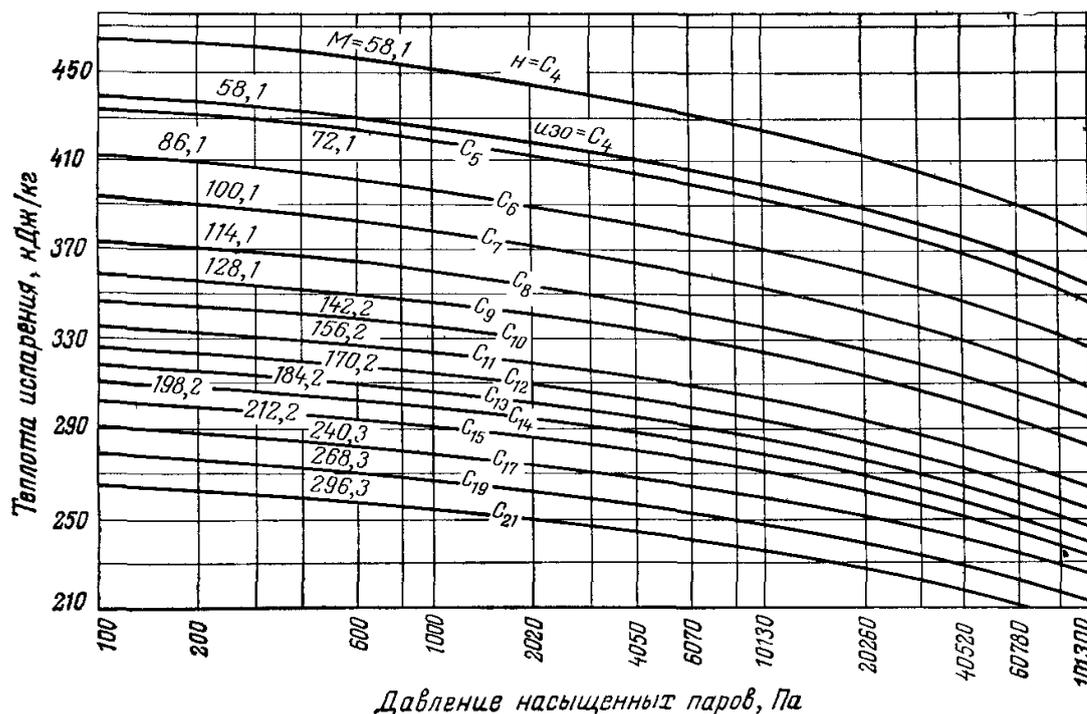


ГРАФИК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 20

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ [величина *a* в формуле (47)]

<i>t</i> , °C (K)	<i>a</i> (47), кДж/кг	<i>t</i> , °C (K)	<i>a</i> (47), кДж/кг	<i>t</i> , °C (K)	<i>a</i> (47), кДж/кг	<i>t</i> , °C (K)	<i>a</i> (47), кДж/кг
0(273)	0,00	130(403)	248,17	260(533)	553,75	390(663)	916,39
5(278)	8,46	135(408)	258,90	265(538)	566,65	395(668)	931,73
10(283)	17,05	140(413)	269,66	270(543)	579,60	400(673)	946,94
15(288)	25,72	145(418)	279,89	275(548)	592,67	405(678)	962,19
20(293)	34,44	150(423)	291,45	280(553)	605,83	410(683)	977,56
25(298)	43,28	155(428)	302,47	285(558)	619,07	415(688)	992,98
30(303)	52,16	160(433)	313,62	290(563)	632,39	420(693)	1008,53
35(308)	61,17	165(438)	324,80	295(568)	645,80	425(698)	1024,16
40(313)	70,26	170(443)	336,07	300(573)	659,29	430(703)	1039,83
45(318)	79,40	175(448)	347,47	305(578)	672,87	435(708)	1055,62
50(323)	88,66	180(453)	358,91	310(583)	686,53	440(713)	1071,50
55(328)	98,00	185(458)	370,47	315(588)	700,27	445(718)	1091,62
60(333)	107,38	190(463)	382,08	320(593)	714,10	450(723)	1103,47
65(338)	116,94	195(468)	393,77	325(598)	728,01	455(728)	1119,14
70(343)	126,78	200(473)	405,59	330(603)	742,00	460(733)	1135,82

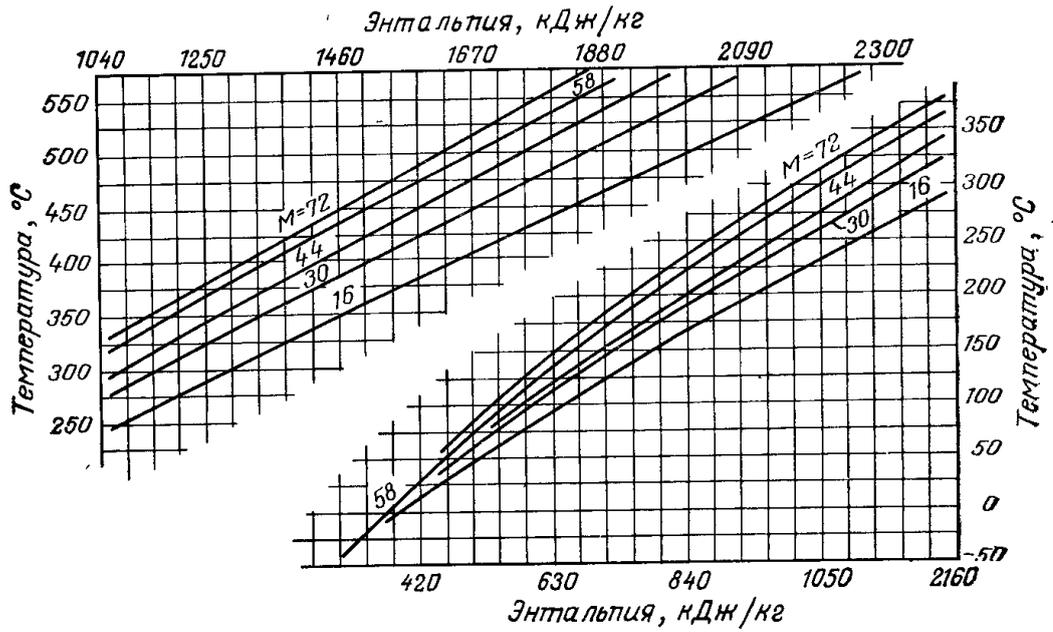
$t, ^\circ\text{C (K)}$	$a (47),$ кДж/кг						
75(348)	136,30	205(478)	417,44	335(608)	756,08	465(738)	1152,08
80(353)	145,93	210(483)	429,43	340(613)	770,28	470(743)	1164,48
85(358)	155,44	215(488)	441,45	345(618)	784,53	475(748)	1184,93
90(363)	165,71	220(493)	453,60	350(623)	798,86	480(753)	1201,48
95(368)	175,72	225(498)	465,84	355(628)	813,02	485(758)	1218,11
100(373)	185,82	230(503)	478,12	360(633)	827,81	490(763)	1234,83
105(378)	196,00	235(508)	490,52	365(638)	842,39	495(768)	1251,63
110(383)	206,27	240(513)	503,00	370(643)	857,06	500(773)	1268,52
115(388)	216,62	245(518)	515,53	375(648)	871,85		
120(393)	227,05	250(523)	528,19	380(653)	886,68		
125(398)	237,57	255(528)	540,88	385(658)	901,64		

ПРИЛОЖЕНИЕ 21

ЭНТАЛЬПИЯ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ [величина a в формуле (49)]

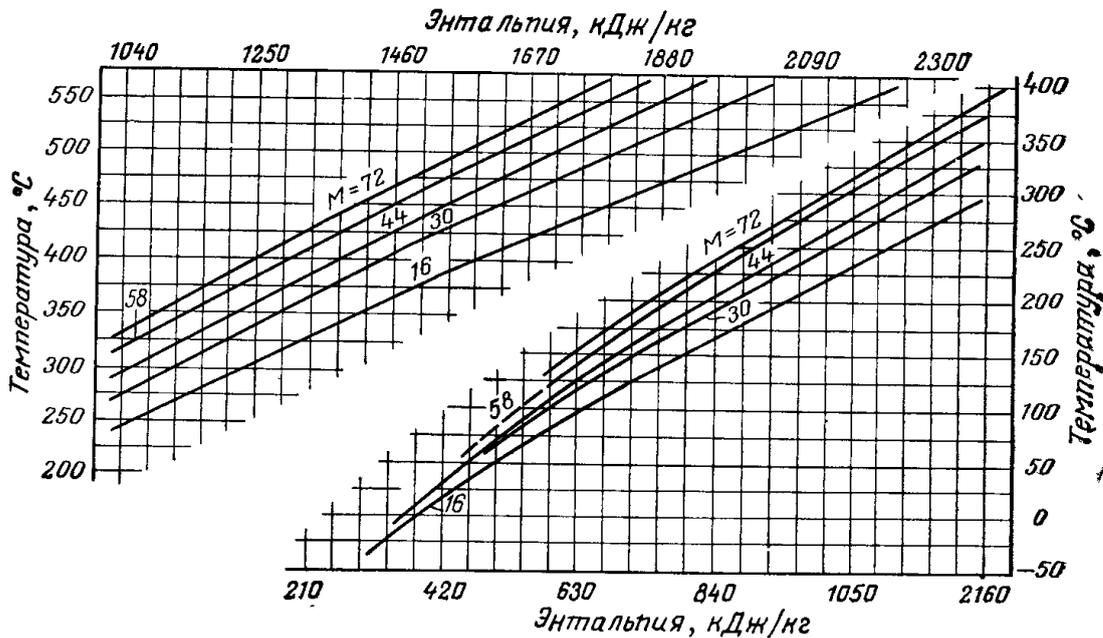
$t, ^\circ\text{C (K)}$	$a (49),$ кДж/кг						
5(278)	212,54	130(403)	279,64	260(533)	268,72	390(663)	477,66
10(283)	214,94	135(408)	282,69	265(538)	372,57	395(668)	482,31
15(288)	217,33	140(413)	285,75	270(543)	376,42	400(673)	486,87
20(293)	219,72	145(418)	288,90	275(548)	380,28	405(678)	491,52
25(298)	222,11	150(423)	292,04	280(553)	384,22	410(683)	496,17
30(303)	224,58	155(428)	295,22	285(558)	388,16	415(688)	500,91
35(308)	227,05	160(433)	298,41	290(563)	392,10	420(693)	505,60
40(313)	229,52	165(438)	301,68	295(568)	396,12	425(698)	510,38
45(318)	232,08	170(443)	304,94	300(573)	400,14	430(703)	515,20
50(323)	234,64	175(448)	308,21	305(578)	404,20	435(708)	520,02
55(328)	237,23	180(453)	311,56	310(583)	408,27	440(713)	524,83
60(333)	239,83	185(458)	314,87	315(588)	412,42	445(718)	529,74
65(338)	242,51	190(463)	318,27	320(593)	416,56	450(723)	534,64
70(343)	245,19	195(468)	321,66	325(598)	420,71	455(728)	539,58
75(348)	247,88	200(473)	325,14	330(603)	425,15	460(733)	542,43
80(353)	250,64	205(478)	328,62	335(608)	429,18	465(738)	549,56
85(358)	253,41	210(483)	332,09	340(613)	433,41	470(743)	554,54
90(363)	256,17	215(488)	335,66	345(618)	437,72	475(748)	559,61
95(368)	259,02	220(493)	339,22	350(623)	442,04	480(753)	564,68
100(373)	261,87	225(498)	342,78	355(628)	446,40	485(758)	569,79
105(378)	264,76	230(503)	346,38	360(633)	450,76	490(763)	574,95
110(383)	267,65	235(508)	350,07	365(638)	455,20	495(768)	580,14
115(388)	270,63	240(513)	353,71	370(643)	459,60	500(773)	585,34
120(393)	273,60	245(518)	357,44	375(648)	464,08		
125(398)	276,58	250(523)	361,17	380(653)	468,60		
		255(528)	364,94	385(658)	473,13		

ПРИЛОЖЕНИЕ 22



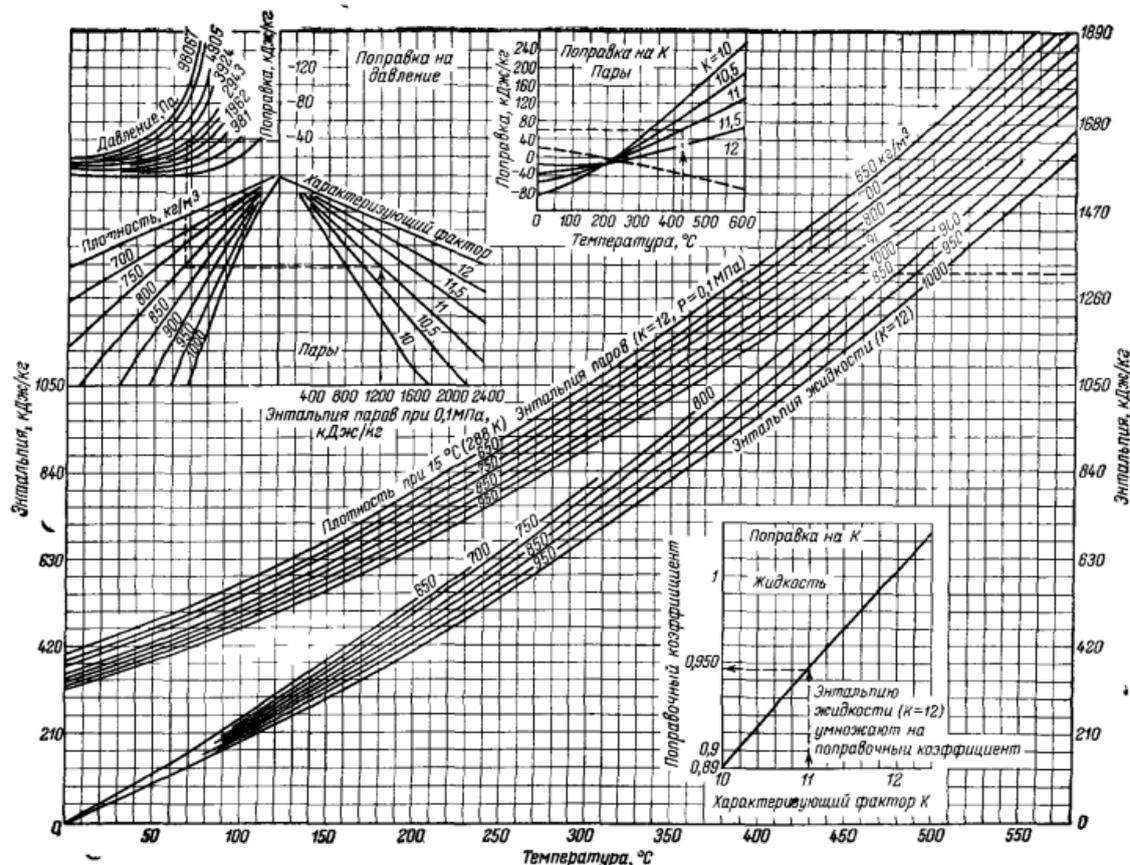
ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 23



ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 0,685 МПа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 27.



НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ НЕФТЯНЫХ ПАРОВ И ЖИДКОСТЕЙ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 29

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМОСТЬ ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА

Давление, 10 ⁵ Па	Температура кипения, °С	Энтальпия, кДж/кг				Средняя теплоемкость, кДж/(кг·К)					
		насыщенного пара	при 100 °С	при 200 °С	при 300 °С	при 400 °С	до 100 °С	до 200 °С	до 300 °С	до 400 °С	до 500 °С
0,05	32,55	2562	2690,0	2881,8	3078,8	3282,4	1,9060	1,9148	1,9693	2,0363	2,1033
0,10	45,45	2588	2689,9	2881,4	3078,7	3282,4	1,9190	1,9149	1,9734	2,0364	2,1033
0,20	59,67	2610	2688,7	2881,0	3078,6	3282,3	1,9831	1,9232	1,9776	2,0364	2,1033
0,30	68,68	2626	2687,4	2880,6	3078,3	3282,2	1,9625	1,9315	1,9777	2,0365	2,1033
0,40	75,42	2638	2686,2	2880,2	3078,3	3282,0	1,9734	1,9399	1,9818	2,0366	2,1033
0,50	80,86	2643	2684,9	2879,3	3077,9	3282,0	2,0153	1,9441	1,9860	2,0405	2,1033
0,60	85,45	2654	2683,2	2878,9	3077,6	3282,0	2,0320	1,9567	1,9861	2,0447	2,1033
0,70	89,45	2661	2682,4	2878,5	3077,5	3281,6	2,0321	1,9609	1,9902	2,0405	2,1075
0,80	92,99	2666	2681,1	2878,1	3077,1	3281,5	2,0900	1,9693	1,9903	2,0447	2,1075
0,90	96,18	2671	2679,5	2877,2	3076,7	3281,2	2,0901	1,9776	1,9944	2,0448	2,1075
1,00	99,09	2676	—	2876,9	3076,6	3281,1	2,0905	1,9860	1,9986	2,0449	2,1075
1,50	110,79	2694	—	2874,3	3075,0	3280,3	—	2,0112	2,0070	2,0531	2,1117
2,00	119,62	2708	—	2871,8	3074,2	3279,5	—	2,0237	2,0237	2,0531	2,1159
2,50	126,79	2718	—	2869,3	3072,5	3278,6	—	2,0656	2,0321	2,0614	2,1201
3,00	132,88	2726	—	2866,7	3071,2	3278,2	—	2,1033	2,0447	2,0698	2,1201
4,00	142,92	2739	—	2862,6	3068,7	3276,5	—	2,1494	2,0614	2,0782	2,1243
5,00	151,11	2749	—	2856,3	3066,2	3274,9	—	2,1788	2,1369	2,0866	2,1285
6,00	158,08	2758	—	2851,7	3063,7	3273,2	—	2,2332	2,1201	2,0950	2,1369
7,00	164,17	2765	—	2847,1	3060,7	3271,9	—	2,2877	2,1369	2,1117	2,1369
8,00	169,61	2770	—	2841,6	3058,2	3270,2	—	2,3464	2,1662	2,1201	2,1452
9,00	174,53	2775	—	2835,7	3055,7	3268,6	—	2,3841	2,1997	2,1285	2,1536
10,00	179,04	2779	—	2829,9	3052,8	3266,9	—	2,4218	2,2290	2,1410	2,1578

ПАРАМЕТРЫ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА

Давление, 10 ⁵ Па	Температура, °С	Удельный объем, м ³ /кг	Энтальпия, кДж/кг		Теплота испарения, кДж/кг
			жидкости	пара	
0,01	6,70	131,6	28,19	2514,8	2486,7
0,015	12,74	89,6	53,54	2526,1	2472,5
0,020	17,20	68,3	72,27	2534,5	2462,0
0,025	20,78	55,27	87,23	2540,8	2453,6
0,030	23,77	46,52	99,76	2546,6	2446,9
0,040	28,64	35,46	120,12	2555,0	2434,3
0,050	32,55	28,72	136,46	2562,1	2425,5
0,060	35,82	24,19	150,12	2568,0	2418,0
0,080	41,16	18,45	172,46	2577,6	2405,0
0,100	45,45	14,95	190,43	2585,2	2395,0
0,120	49,05	12,59	205,51	2591,9	2386,2
0,150	53,60	10,20	224,54	2599,8	2375,3
0,20	59,67	7,789	249,93	2610,7	2360,6
0,30	68,68	5,324	287,68	2626,2	2464,1
0,40	75,42	4,066	315,96	2637,6	2321,6
0,50	80,86	3,299	338,80	2646,4	2307,4
0,60	85,45	2,782	358,11	2652,2	2296,1
0,70	89,45	2,408	374,96	2661,0	2286,0
0,80	92,99	2,125	389,87	2666,5	2276,4
0,90	96,18	1,903	403,32	2671,5	2268,0
1,0	99,09	1,725	386,27	2676,5	2258,4
1,2	104,25	1,455	435,76	2684,5	2247,0
1,4	108,74	1,259	456,37	2691,2	2234,9
1,6	112,73	1,111	473,26	2697,2	2224,0
1,8	116,33	0,995	488,55	2702,9	2214,4
2,0	119,62	0,9018	502,54	2707,9	2205,6
3,0	132,88	0,6169	558,94	2726,4	2167,4
4,0	142,92	0,4709	602,10	2739,8	2137,7
5,0	151,11	0,3817	637,29	2749,8	2112,1
6,0	158,08	0,3214	667,46	2758,2	2090,3
7,0	164,17	0,2778	694,28	2764,9	2070,6
8,0	169,61	0,2448	718,16	2770,4	2052,6
9,0	174,53	0,2189	739,53	2775,0	2035,5
10	179,04	0,1980	759,64	2779,2	2019,9
11	183,20	0,1808	778,08	2782,5	2004,4
12	187,08	0,1663	795,26	2785,9	1990,6
13	190,71	0,1540	811,18	2788,8	1977,6
14	194,13	0,1434	826,68	2791,3	1964,6
15	197,36	0,1342	840,90	2793,4	1952,1
16	200,43	0,1261	854,76	2795,1	1940,3
17	203,35	0,1189	867,33	2796,8	1928,6
18	206,14	0,1125	880,73	2798,0	1917,3
19	208,81	0,1067	892,88	2799,7	1906,8
20	211,38	0,1015	904,62	2801,0	1896,3
30	232,76	0,06797	1003,92	2803,1	1801,7
40	249,18	0,05077	1082,69	2805,6	1720,4

2.10 Массовый, объемный и мольный состав

Смесь, состоящая из двух и более компонентов, характеризуется, а свойствами и содержанием этих компонентов. Состав смеси может быть задан массой, объёмом, числом молей отдельных компонентов, а также значениями их концентраций. Концентрацию компонента в смеси можно выразить в массовых, мольных и объемных долях или процентах, а также в других единицах.

Массовая доля x_i какого-либо компонента определяется отношением массы m_i данного компонента к массе всей смеси m

$$\bar{x}_1 = \frac{m_1}{m}; \quad \bar{x}_2 = \frac{m_2}{m}; \quad \bar{x}_n = \frac{m_n}{m}$$

Учитывая, что суммарная масса смеси равна сумме масс отдельных компонентов смеси, т.е.

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_1^n m_i$$

можно написать

$$\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_n = \frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \dots + \frac{m_n}{m} = \frac{\sum m_i}{m} = 1$$

или сокращенно

$$\sum_1^n \bar{x}_i = 1 \quad (52)$$

т.е. сумма массовых долей всех компонентов смеси равна единице.[7]

3. РЕЗУЛЬТАТЫ (RESULTS)

Миннибаевская нефть - составная часть Ромашкинского месторождения

$v1 := 9\%$ $v2 := 13\%$ $v3 := 15\%$ $v4 := 17\%$ $v5 := 21\%$ $v6 := 27\%$ $v7 := 28\%$
 $v8 := 32\%$ $v9 := 35\%$ $v10 := 40\%$ $v11 := 48\%$ $t1 := 120$ $t2 := 140$ $t3 := 150$
 $t4 := 160$ $t5 := 180$ $t6 := 200$ $t7 := 220$ $t8 := 240$ $t9 := 260$ $t10 := 280$
 $t11 := 300$

Значения взяты с книги нефти СССР. том 1 разгонка нефти по ГОСТ

$$T_{сроб} := (t1 + t2 + t3 + t4 + t5 + t6 + t7 + t8 + t9) \div 9 = 185.556$$

$$(t9 - t1) \div (v9 - v1) = 538.462 \quad T_{сроб} := 185.556$$

Среднее массовая температура кипения

$G1 := 3.19\%$ $G7 := 6.22\%$ $t1 = 120$ $t6 = 200$
 $G2 := 4.41\%$ $G8 := 1.65\%$ $t2 = 140$ $t7 = 220$
 $G3 := 21.16\%$ $G9 := 0.11\%$ $t3 = 150$ $t8 = 240$
 $G4 := 28.69\%$
 $G5 := 17.4\%$ $t4 = 160$ $t9 = 260$
 $G6 := 17.17\%$ $t5 = 180$

Химическая формула	Содержание компонентов, %
2	3
CO ₂	3.19
H ₂ S	4.41
N ₂	21.16
CH ₄	28.69
C ₂ H ₆	17.40
C ₃ H ₈	17.17
i-C ₄ H ₁₀	6.22
n-C ₄ H ₁₀	1.65
C ₅ + выше	0.11
-	100.00

$$(G1 \cdot t1 + G2 \cdot t2 + G3 \cdot t3 + G4 \cdot t4 + G5 \cdot t5 + G6 \cdot t6 + G7 \cdot t7 + G8 \cdot t8 + G9 \cdot t9) \div 9 = 19.026$$

Значения для решения T взяты с приложения 2

$$T1 := 5 \quad T2 := -6 \quad T3 := -14 \quad T4 := -23$$

Угол наклона кривой разгонки α

$$T_{срмасс} := T_{сроб} + T(1, 2, 3, 4) = \blacksquare$$

$$T_{срмасс} := T_{сроб} + T1 = 190.556$$

$$T_{сруср} := T_{сроб} + T3 = 171.556$$

$$T_{сркуб} := T_{сроб} + T2 = 179.556$$

$$T_{срмол} := T_{сроб} + T4 = 162.556$$

Характеристический фактор

$$(d_4)^{20} := 0.862 \quad \text{стр. 441 (Том 1)}$$

$$K := \left(1.2251 \cdot \sqrt[3]{171.556}\right) \div (0.862 + 0.0092) = 7.814$$

К равный 10 и менее относится к ароматизированным нефтепродуктам

Плотность

$$(d_4)^{20} := \beta \cdot \left(\frac{tcp}{100}\right)^n \quad \beta := 0.736 \quad n := 0.13 \quad tcp := 70$$
$$d := 0.736 \cdot \left(\frac{70}{100}\right)^{0.13} = 0.703 \quad (d^t)_4 := (d_4)^{20} - a \cdot (t - 20)$$

$$a := 0.000897 \quad токсп := 22$$

$$dt := 0.703 - a \cdot (токсп - 20) = 0.701$$

$$\frac{100}{dcm} := \frac{Гсрмасс + Гсркуб + Гсруср + Гсрмол}{(d_4)^{20} + (d_4)^{20} + (d^t)_4}$$

$$(0.8174 + 0.703 + 0.701) \cdot 100 := (190.556 + 179.556 + 171.556 + 162.556) \cdot dcm$$

$$(0.8174 + 0.703 + 0.701) \cdot 100 = 222.14$$

$$190.556 + 179.556 + 171.556 + 162.556 = 704.224$$

$$dcm := \frac{222.14}{704.224} = 0.315$$

$$100 \cdot dcm := \sum_1 \left[Vt \cdot (d_4)^{20} \right] \quad 100 \cdot 0.315 := 2.2214 \cdot Vt \quad (100 \cdot 0.315) \div 2.2214 = 14.18$$

$$Vt := 14.18$$

$$\frac{G}{dcm} := \sum_1 \frac{Gt}{(d_4)^{20}} \quad G := (100 \cdot dcm) \div 2.2214 = 14.2$$

Относительная плотность газа равна отношению массы m газа занимающего объем V при тех же температурах и давлений то есть G/V_t

$$d := \frac{G}{V_t} = 1.001$$

Если считать газ идеальным то при $T=273,16$ К $P=0,1$ МПа и объем 22,414 мл масса m равна молекулярной массе M газа. В тех условиях масса 22,414 мл воздуха составляет 28,9 г

$$d := \frac{M}{28.9} \quad M := 1.001 \cdot 28.9 = 28.929$$

Абсолютную плотность газов и паров ρ , кг/м³ при нормальных условиях можно найти, зная массу M и объем 1 моль газа 22,414 л

$$M = 28.929 \quad \rho := \frac{M}{22.4} = 1.291$$

При абсолютной температуре T и давлении P (10^5 Па) плотность газа может быть найдена по формуле

$t := 22$ температура в лаборатории

$T := 295$ температура в лаборатории (в Кельвинах)

$$P_T := p \cdot \frac{273}{t + 273} \quad \underline{P_T} := 1.291 \cdot \frac{273}{22 + 273} = 1.195$$

Молекулярную массу находим по формуле Б.М. Воинова уточнил А.С. Эйгейнсон введя характеризующий фактор К

С введением характеризующего фактора формула принимает вид

$$K := 7.814$$

$$\underline{M} := (7 \cdot K - 21.5) + (0.76 - 0.04 \cdot K) \cdot T_{\text{срмол}} + (0.0003 \cdot K - 0.00245) T_{\text{срмол}}^2 = 103.136$$

Молекулярная масса смеси находится по формуле

$$\underline{C} := 85.13\% \quad \underline{H} := 13\% \quad \underline{O} := 0.09\% \quad S := 1.61\% \quad N := 0.17\% \quad M_{\text{см}} := 75$$

(стр 442)

$$\frac{100}{M_{\text{ср}}} := \frac{100}{75} \quad \frac{(100 - 75)}{100} = 75$$

Для подсчета давления насыщенных паров узких фракций при низких давлениях
Данные $f(T)$ взяты из приложения 9

$$\lg := 101300 \quad f_{T0} := 4.124 \quad f_T := 2.924$$

$$\lg(P - 3158) := 7.6715 - \frac{2.68 \cdot f_T}{f_{T0}} \cdot \blacksquare$$

$$\lg(P - 3158) := 5.771325$$

$$P - 3158 := 584635.2225$$

$$P := 584635.2225 + 3158 = 5.878 \times 10^5$$

$$\phi_p := 2$$

$$P_{38} := 6 + 23.3 \cdot \phi_p = 52.6$$

Критические параметры $T_{кр}$ и $P_{кр}$ можно подсчитать по эмпирическим формулам

$$T_{кр} := 355.1 + 0.97 \cdot a - 0.00049 \cdot a^2 = 355.101$$

$$a = 8.97 \times 10^{-4} \quad k := 6.7$$

$$P_{кр} := 6.7 \cdot \frac{T_{кр}}{M} = 23.068 \quad M = 103.136$$

$$T_{пр} := \frac{T_{срмол}}{T_{кр}} = 0.458$$

$$P_{пр} := \left(\frac{P}{P_{кр}} \right) \cdot 10^{-5} = 0.255$$

Коэффициент сжимаемости можно определить по графику рис 7 (раздел 2.6)
 $Z=0.7$

$$T_{пкр} := \sum (Y_i \cdot T_{кр}) \quad T_{пкр} = 16 \cdot T_{кр} = 5.682 \times 10^3$$

$$P_{пкр} := 16 \cdot P_{кр} = 369.092$$

$$y_i := 16$$

$$P_{пкр} := \sum (y_i \cdot P_{кр}) \quad P_{пкр} = 16 \cdot P_{кр} = \blacksquare$$

$$P := 5.878 \cdot 10^5 \text{ Па} \quad 588 \text{ кПа} \quad \text{Раздел 2.7} \quad \text{Приложение - 10} \quad \text{при низких температурах}$$

$$x_1 := 17 \quad x_2 := 3.2 \quad x_3 := 1.8 \quad x_4 := 5.8 \quad x_5 := 3.8 \quad x_6 := 0.3 \quad x_7 := 0.7 \quad x_8 := 0.24 \quad x_9 := 0.06$$

$$x_{10} := 0.04 \quad x_{11} := 0.002$$

C – P приложение – 11 при высоких температурах

$$y_1 := 34 \quad y_2 := 15 \quad y_3 := 9.5 \quad y_4 := 4.5 \quad y_5 := 4.1 \quad y_6 := 2.2 \quad y_7 := 1.7 \quad y_8 := 0.8 \quad y_9 := 0.7$$

$$y_{11} := 0.14 \quad y_{12} := 0.06 \quad y_{13} := 0.025 \quad y_{14} := 0.01 \quad y_{10} := 0.3$$

$$x_{см} := x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} = 32.942$$

$$y_{см} := y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8 + y_9 + y_{10} + y_{11} + y_{12} + y_{13} + y_{14} = 73.035$$

$$\frac{y_{см}}{x_{см}} = 2.217 \quad k := 2.217$$

коэффициент активности определили по графику 9 на 23 странице

$$f_1 := 5.807 \cdot 10^5$$

$$Y := \frac{f_1}{P} = 0.988 \quad Y \cdot P = 5.807 \times 10^5$$

затем подставляя в уравнение в 36 находим f фугитивность

Вязкость

Источники величин [5-6]

$$m1 := 0.00001028 \quad m2 := 0.00001223 \quad m3 := 0.00000750 \quad m4 := 0.00000690$$

$$m5 := 0.00000623 \quad m6 := 0.00001665 \quad m7 := 0.00001367 \quad m8 := 0.00001179$$

$$mд := m1 + m2 + m3 + m4 + m5 + m6 + m7 + m8 = 8.525 \times 10^{-5}$$

$$v := \frac{mд}{dсм} = 2.703 \times 10^{-4}$$

условную вязкость (приложения 12)

$$vUt := 1.08$$

$$vt := 7.41 \cdot vUt = 8.003$$

Динамическая вязкость при 25 градусах=19
плотность 1.015 г/см3
Кинематическая вязкость = 0,0187

При небольших давлениях вязкость пр жидких продуктов можно вычислить по формуле

$$a := 0.01 \quad Pизб := 18$$

$$mд := m1 + m2 + m3 + m4 + m5 + m6 + m7 + m8 = 8.525 \times 10^{-5}$$

$$mр := mд \cdot (1 + a \cdot Pизб) = 1.006 \times 10^{-4}$$

Вязкостно-массовая константа (ВМК)

v100 вычисляем по формуле 39 для больших значений вязкости выше 16 ВУ

$$d15 := (d_4)^{20} + 5 \cdot a \quad d15 := 0.862 + 5 \cdot a = 0.912$$

$$v100 := 7.41 \cdot vUt = 8.003 \quad \frac{мм^2}{с}$$

$$ВМК := (d15 - 0.468 - 0.038 \cdot \lg v100) \div 0.689 \cdot 0.011 \cdot \lg v100$$

$$ВМК := (d15 - 0.468 - 0.038 \cdot 0.90325) \div 0.689 \cdot 0.011 \cdot 0.90325 = 5.908 \times 10^{-3}$$

Тепловые свойства

Средняя теплоемкость жидких нефтепродуктов до температуры 200°C может быть определена по формуле

$$C_{ср} := \left(\frac{1}{\sqrt{d15}} \right) \cdot (0.762 - 0.0034 \cdot t) = 0.72$$

Истинная теплоемкость нефтепродукта в паровой фазе при малом постоянном давлении можно подсчитать по формуле

$$C_p := \left(\frac{4 - d15}{1541} \right) \cdot (1.8 \cdot T + 211) = 1.487$$

с учетом характеризующего фактора уравнение будет иметь вид

$$C := \left(\frac{4 - d15}{1541} \right) \cdot (1.8 \cdot T + 211) \cdot (0.146 \cdot K - 0.41) = 1.087$$

Теплоемкость смесей нефтепродуктов может быть выражена

$$C_{см} := C1 \cdot x1 + C2 \cdot x2 + C3 \cdot x3$$

теплоемкость отдельного компонента рассчитывается по формуле 42

$$C1 := \left(\frac{4 - d1}{1541} \right) \cdot (1.8 \cdot T + 211) \quad dc := 0.82$$

$$C_{см} := \left(\frac{4 - dc}{1541} \right) \cdot (1.8 \cdot T + 211) = 1.531$$

Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение Крега

$$L_{\text{исп}} := \left(\frac{1}{d15} \right) \cdot (354.1 - 0.3768 \cdot T_{ср,ол}) = 321.106$$

Теплота испарения конденсации может быть найдена где $Lп$ и $Lж$ энтальпия в паровой и жидкой фазе

$$Lк := Lп - Lж$$

для определения энтальпии жидких нефтепродуктов

$$Lж := \left(\frac{1}{\sqrt{d15}} \right) \cdot (0.0017 \cdot T + 0.762 \cdot T - 334.25) = -114.094$$

для определения энтальпии паров нефтепродуктов

$$Lп := (129.58 + 0.134 \cdot T + 0.00059 \cdot T^2)(4 - d15) - 308.99 = 371.774$$

$$Lк := Lп - Lж = 485.869$$

$$\frac{M \cdot I}{Tкр} := f(P_{нр}, T_{нр}) \quad \text{отсюда находим } I \text{ для каждого компонента газа} \quad \frac{M \cdot I}{Tкр} := 4$$

чтобы потом определить энтальпию смеси

$$I1 := \frac{4 \cdot Tкр}{16} = 88.775 \quad I2 := \frac{4 \cdot Tкр}{44} = 32.282 \quad I3 := \frac{4 \cdot Tкр}{28} = 50.729$$

$$I4 := \frac{4 \cdot Tкр}{32} = 44.388 \quad I5 := \frac{4 \cdot Tкр}{34} = 41.777$$

$$Iсм := I1 \cdot 0.97 + I2 \cdot 0.004 + I3 \cdot 0.016 + I4 \cdot 0.003 + I5 \cdot 0.007 = 87.478$$

Массовый,объемный и мольный состав

рассчитываем массовую долю на 1000 кг

$$mд1 := 1000 \cdot 0.8513 = 85 \quad mд2 := 1000 \cdot 0.13 = 130 \quad mд3 := 1000 \cdot 0.0009 = 0.9$$

$$mд4 := 1000 \cdot 0.0161 = 16.1 \quad mд5 := 1000 \cdot 0.0017 = 1.7$$

$$mсм := mд1 + mд2 + mд3 + mд4 + mд5 = 1 \times 10^3$$

$$d1 := 0.8513 \quad d2 := 0.13 \quad d3 := 0.0009 \quad d4 := 0.0161 \quad d5 := 0.0017$$

$$dсм := d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$$

4. Выводы (Conclusions)

В данной работе были освоены расчетные и графические методы определения физико-химических характеристик нефти и нефтепродуктов: относительной плотности, молекулярной массы, давления насыщенных паров, вязкости, критических параметров температуры и давления, тепловых свойств и компонентного состава. Все расчеты были произведены с помощью программного продукта Mathcad.

Список литературы (References):

1. Суханов, В. П. Переработка нефти : учебник / В. П. Суханов. - Москва : Высшая школа, 1974. - 336 с. : ил. - Библиогр.: с. 334.
2. Баранова З. Н. Нефти СССР. Справочник. Том 1. Нефти северных районов Европейской части СССР и Урала //М.: Химия. – 1971.
3. Расчёты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник/Рабинович Г. Г., Рябых П. М., Хохряков П. А. и др.; Под редакцией Е. Н. Судакова. -3-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия,1979. -568с.
4. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа: ч.1. М.: Химия, 1972.360 с.
5. Справочник. Под ред. акад. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
6. Физические величины : Справочник / [А. П. Бабичев и др.]; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. - М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1231.
7. А. Г. Сарданашвили. А. И. Львова. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. - 2-е изд., пер. и доп. - М., Химия,. -. 1980.-256 с.