Государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение
Самарской области
«Самарский политехнический колледж»

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ПМ. 02 «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий»

«Типовые расчеты по химии и технологии переработки нефти и газа»

раздел Физико-химические свойства и состав нефтей и нефтепродуктов

МДК 02.01. Управление технологическим процессом

для студентов специальности 240134

«Переработка нефти и газа»

среднего профессионального образования.

(базовая и углубленная подготовка)

Составитель Жукова Регина Маратовна

Самара,2017

Расчет физико-химических свойств и состава нефти и нефтепродуктов

1.1 Плотность. Молярная масса

Плотность. Для нефти или нефтепродукта плотность является важнейшей физической величиной, определяемой отношением массы вещества к его объёму. В качестве единицы плотности в СИ применяют килограмм на кубический метр (кг/м^3) и дольные единицы. На практике чаще используют относительную плотность.

Относительная плотность жидкого нефтепродукта – безразмерная величина, представляющая собой отношение его истинной плотности к плотности дистиллированной воды, взятых при определенных температурах.

При этом относительная плотность обозначается символом $\rho_{t_1}^{t_2}$, где t_1 – температура воды, ^{0}С(К), t_2 – температура нефтепродукта, ^{0}С(К). В России стандартными приняты температуры: для воды 4^{0}С для нефтепродуктов 20^{0}С (ρ_4^{20}) . В США, Англии и некоторых других странах стандартные температуры для нефтепродуктов и воды одинаковы – 15,6^{0}С (ρ_{15}^{15}).

Известно, что плотность уменьшается с ростом температуры. Для большинства нефтей и нефтяных фракций эта зависимость носит линейный характер и определяется формулой Д.И. Менделеева:

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

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре t;

ρ_4^{20} -относительная плотность при 20^{0}С;

α - средняя температурная поправка относительной плотности на один градус.

Значения температурной поправки даны в прил. А1.

Формула Д.И. Менделеева применима в сравнительно узком интервале температур от 0 до 50^{0}С для нефтепродуктов, содержащих относительно небольшие количества парафинов и ароматических углеводородов. Плотность жидких нефтепродуктов при высоких температурах можно определить по графику (рис.1.1) и номограммам (прил. А2 и А3). Указанные номограммы дают хорошие результаты при давлении до 1,5 МПа.

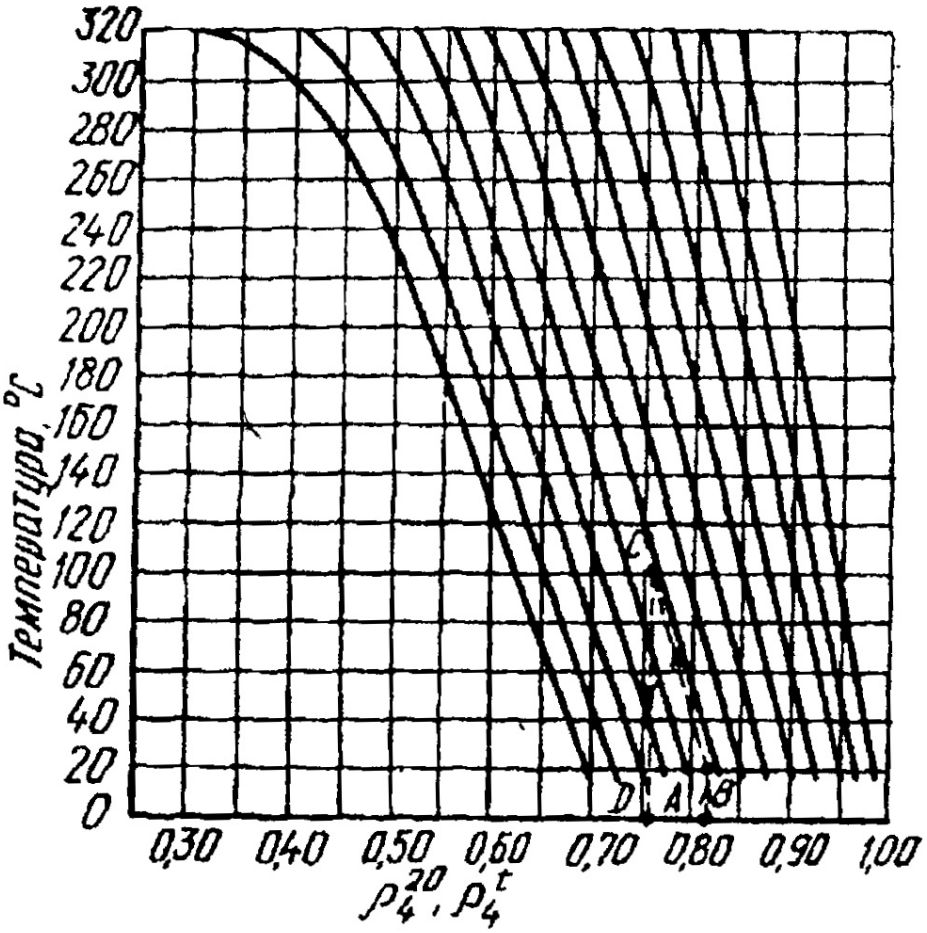

Рис. 1.1 Зависимость относительной плотности жидких нефтепродуктов от температуры

Пример 1.1 Определить относительную плотность жидкой нефтяной фракции при 100^0С, если ее $\rho_4^{20} = 0{,}811$.

Решение. Воспользуемся графиком (рис.1.1), который позволяет по известной плотности найти любую другую. На оси абсцисс отложим значение плотности 0,811. Из полученной точки А восстановим перпендикуляр до пересечения с горизонталью, соответствующей температуре 20^0С, при которой определена заданная плотность (точка В). Из точки В параллельно ближайшей наклонной кривой проводим линию до пересечения с горизонталью, соответствующей искомой температуре (точка С). Опустив из точки С перпендикуляр на ось абсцисс (точка D), находим требуемую плотность $\rho_4^{120} = 0{,}755$.

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

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

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

по заданным массам компонентов

$$\rho_{см} = \frac{m}{\sum (m_i / \rho_i)};$$

по массовым долям

$$\rho_{см} = \frac{1}{\sum (x_i / \rho_i)};$$

по объемным долям

$$\rho_{см} = \sum x_{V_i} \rho_i .$$

Если состав выражен в молярных долях, их следует вначале пересчитать в массовые доли и затем определить плотность смеси.

Молярная масса. В СИ необходимо четко различать безразмерную величину - относительную молекулярную массу M_r и размерную 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 (килограмм 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 записывается в виде

$$M = 60 + 0{,}3t_{ср.м.} + 0{,}001t_{ср.м.}^2$$

или

$$M = 52{,}63 - 0{,}246T_{ср.м.} + 0{,}001T_{ср.м.}^2.$$

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

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

или

$$M = (40{,}28K - 411{,}6) + (2{,}0977 - 0{,}2038K)T_{ср.м.} + (0{,}0003K - 0{,}00245)T_{ср.м.}^2.$$

(1.3)

По формуле (1.3) можно определить молярную массу фракций, выкипающих до 350^{0}С со средней относительной ошибкой 5%.

Пример 1.2 В качестве сырья каталитического риформинга для получения ксилолов используется узкая бензиновая фракция 120-140^{0}С с плотностью ρ_4^{20}=0,7513. Известно содержание (в молярных долях) в сырье 5-градусных фракций: 120-125^{0}С – 0,20; 125-130^{0}С – 0,24; 130-135^{0}С – 0,30; 135-140^{0}С – 0,26.

Найти среднюю молярную массу сырья.

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

$$t_1 = \frac{120+125}{2} = 122{,}5^0 C; \qquad t_2 = \frac{125+130}{2} = 127{,}5^0 C;$$

$$t_3 = 132{,}5^0 C; \qquad t_4 = 137{,}5^0 C.$$

Найдем среднюю молярную температуру кипения сырья:

$$t_{ср.м.} = \sum x_i^{/} t_i = 0{,}20 \cdot 122{,}5 + 0{,}24 \cdot 127{,}5 + 0{,}30 \cdot 132{,}5 + 0{,}26 \cdot 137{,}5 = 130{,}6^0 C$$

Пересчитаем ρ_4^{20} на ρ_{15}^{15} по формуле (1.2)

$$\rho_{15}^{15} = 0{,}7513 + 5 \cdot 0{,}000831 = 0{,}7554.$$

Используя формулу $$K = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T_{ср.\mu}}}{\rho_{15}^{15}},$$

где $T_{ср.\mu}$ – средняя молярная температура кипения, К;

определим характеризующий фактор, т.е. условную величину отражающую химическую природу и степень парафинистости нефтепродукта

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

Теперь можно подсчитать среднюю молярную массу сырья по формуле (1.3)

$$M = (7 \cdot 11{,}9 - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}04 \cdot 11{,}9)130{,}6 + (0{,}0003 \cdot 11{,}9 - 0{,}00245) \cdot (130{,}6)^2 = 117{,}99 \approx 118 кг/кмоль$$

Зависимость между молярной массой и плотностью выражает формула Крэга:

$$M = \frac{44{,}29\rho_{15}^{15}}{1{,}03 - \rho_{15}^{15}}. \qquad (1.4)$$

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

$$M = \sum M_i x_i'; \qquad M = \frac{1}{\sum (x_i / M_i)}.$$

Пример 1.3 Смешали 27 кг масляной фракции I$\left(\rho_4^{20} = 0{,}8647\right)$ и 63 кг масляной фракции II$\left(\rho_4^{20} = 0{,}8795\right)$. Определить молярную массу смеси.

Решение. Найдем плотность ρ_{15}^{15} для фракции I

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

Для фракции II

$$\rho_{15}^{15} = 0{,}8795 + 5 \cdot 0{,}000673 = 0{,}8829,$$

По формуле (1.4) определим молярную массу каждой фракции

$$M_1 = \frac{44{,}29 \cdot 0{,}8681}{1{,}03 - 0{,}8681} = 237{,}5 кг/кмоль; \; M_2 = \frac{44{,}29 \cdot 0{,}8829}{1{,}03 - 0{,}8829} = 265{,}8 кг/кмоль.$$

Зная количество фракций, определим их массовые доли:

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

Молярная масса смеси

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

1.2 Давление насыщенных паров. Критические и приведенные параметры. Фугутивность

Давление насыщенных паров. Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре. При проведении практических расчетов исходят 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 всего используется формула Ашворта

$$\lg\left(P_{H_i} - 3158\right) = 7{,}6715 - \frac{2{,}68 f(T)}{f(T_0)} \quad , \qquad (1.5)$$

где P_{H_i} - давление насыщенных паров при температуре Т, Па;

T_0 – средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, К.

Функция температур f(T) и f(T_0) выражается уравнением

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

Значения функции при различных температурах даны в прил. А4.

Формула Ашворта дает достаточно хорошие результаты, однако применима она только при P≤101,3кПа.

Пример 1.4. Определить давление насыщенных паров узкой бензиновой фракции при 150^0С, если средняя температура кипения этой фракции составляет 95^0С.

Решение. Для подсчета давления насыщенных паров воспользуемся формулой Ашворта (1.5).

Определим вначале по прил. А4 значение функции f(T) и $f(T_0)$ для температур 150^0С и 95^0С с помощью интерполяции: f(T)=4,48 и $f(T_0)$=5,73.

Найденные значения подставляем в формулу (1.5):

$$\lg\left(P_{H_i} - 3158\right) = 7{,}6715 - \frac{2{,}68 \cdot 4{,}48}{5{,}73} = 5{,}576;$$

По таблицам антилогарифмов или с помощью микрокалькулятора определяем

$$P_{H_i} - 3158 = 376704;\ P_{H_i} = 376704 + 3158 = 379{,}9 кПа.$$

При необходимости пересчета давления насыщенных паров с одной температуры на другую или средней температуры кипения нефтепродукта при измерении давления используют номограммы (прил. А5,6). Номограмма прил. А5 известна так же, как график Кокса, применимый для узких нефтяных фракций.

Пример 1.5. Средняя температура кипения узкой бензиновой фракции при атмосферном давлении $\left(\approx 1 \cdot 10^5\ Па\right)$ составляет 127^0С. Найти температуру кипения при давлении $2 \cdot 10^5$Па.

Решение. На графике Кокса (прил. А5) находим точку с координатами 10^5 и 127^0С (400К). 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 температуре 151^0С (424К). Эта температура и является температурой кипения фракции при давлении $2 \cdot 10^5$Па.

Пример 1.6. При вакуумной разгонке нефтяного остатка в стандартном аппарате АРН-2 при давлении 133,3Па была получена

фракция 196-213^{0}С. Каковы пределы выкипания этой фракции при атмосферном давлении?

Решение. Воспользуемся номограммой (прил. А6). На правой шкале отметим остаточное давление 133,3 Па (1мм.рт.ст.), на левой – температуры начала кипения и конца кипения фракции при данном давлении. Тогда на средней шкале получим точки, соответствующие температурам кипения при атмосферном давлении: 400-420^{0}С.

Таким образом, искомая фракция выкипает в пределах 400-420^{0}С при атмосферном давлении.

Критические и приведенные параметры. При определенных значениях температуры 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].

Приближенно критические параметры нефтяных фракций определяют с помощью графика (рис. 1.2) по известным молярным массам, средним температурам кипения и относительной плотности.

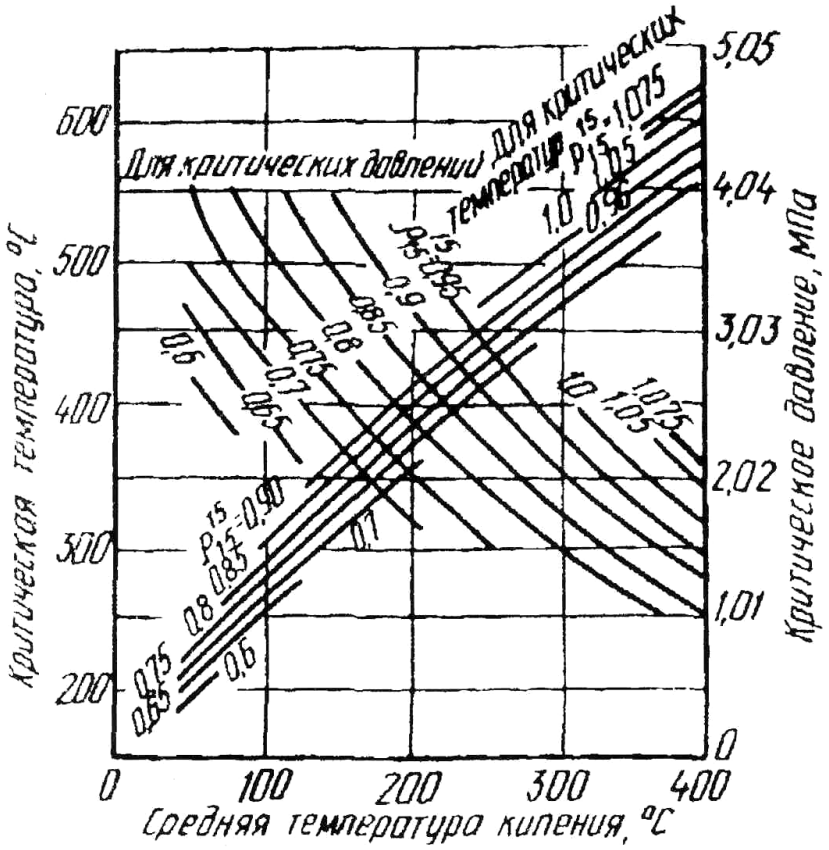

Рис. 1.2 График для определения критических температур и давлений нефтепродуктов разной плотности

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

$$T_{кр} = 355 + 0{,}97a - 0{,}00049a^2; \qquad (1.6)$$

$$P_{кр} = k_p \frac{T_{кр} \cdot 10^5}{M}. \qquad (1.7)$$

Константы а и k_p, входящие в уравнения (1.6) и (1.7), рассчитываются по формулам:

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

$k_p = 5{,}53 + 0{,}855\frac{t_{70} - t_{10}}{60}$,

где t_{10}, t_{70} -температуры отгона 10 и 70% нефтепродукта по ГОСТ 2177-99, ^{0}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 а вместо средней молярной температуры кипения нефтяной фракции приближенно можно взять температуру ее 50%-го отгона. Последняя так же входит в упрощенную формулу подсчета критической температуры [1];

$$T_{кр} = 1{,}05 T_{ср} + 146 . \qquad (1.8)$$

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

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

$$T_{пр} = T / T_{кр} .$$

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

$$P_{пр}=P/P_{кр}. \qquad (1.9)$$

Пример 1.7. Керосиновый дистиллят самотлорской нефти имеет фракционный состав: 10% - 132^{0}С, 50% - 180^{0}С, 70% - 203^{0}С. Его плотность ρ_4^{20}=0,7945, молярная масса М=156 кг/кмоль. Рассчитать критические температуру и давление дистиллята.

Решение. Критическую температуру находим по формуле (1.6), предварительно подсчитав ρ_{15}^{15} и константу а,

ρ_{15}^{15}=0,7945+5·0,000778=0,7984.

Примем вместо $T_{ср.м}$ температуру 50%-го отгона, выразив ее в кельвинах. Тогда а=(1,8·453-359)0,7984=364,4 и

$T_{кр}$= 355+0,97·364,4-0,00049·364,4^2=643,4К.

Критическое давление найдем по формуле (1.7), определив вначале константу k_p:

$$k_p = 5{,}53 + 0{,}855\frac{203-132}{60} = 6{,}544;$$

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

Пример 1.8. Определить приведенные температуру и давление для бензиновой фракции (ρ_{15}^{15}=0,75, $t_{ср.м.}$=100^{0}С) при 150^{0}С и 2МПа.

Решение. Найдем вначале по графику (рис. 1.2) критические параметры бензиновой фракции

$t_{кр}$=275^{0}С; $P_{кр}$=3,16 МПа.

По формулам (1.8) и (1.9) определим приведенные параметры:

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

Фугитивность. Нефтепродукты и их пары не всегда являются идеальными системами. При невысоких давления и повышенных температурах они подсчитываются законом Рауля и Дальтона.

$$P_{Hi} x_i^{/} = P_i y_i^{/} \quad \text{или} \quad \frac{y_i^{/}}{x_i^{/}} = \frac{P_{Hi}}{P} = k_i, \qquad (1.10)$$

где $x_i^{/}, y_i^{/}$ - молярная доля i-го компонента в жидкой и паровой фазе;

P_{Hi} - давление насыщенных паров i-го компонента, Па;

P – общее давление в системе, Па;

k_i – константа фазового равновесия.

Пример 1.9. Определить константу фазового равновесия k для бензиновой фракции 120-140^{0}С, уходящей сверху колонны чёткой ректификации при температуре 132^{0}С и давлении 101,3 кПа.

Решение. По формуле Ашворта (1.5) определим P_{Hi} , P_{Hi} = 105,9 кПа;

$k_i = P_{Hi}/P$=105,9/101,3=1,05.

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 (1.10) можно записать в виде:

$k_i = f_i^{ж} / f_i^{П}$ или $f_i^{ж} x_i' = f_i^{П} y_i'$.

Здесь величины $f_i^{ж} и\ f_i^{П}$ представляют фугитивность (летучесть) 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 её находят по графикам [1,2,6,7], один из которых приведен на рис. 1.3.

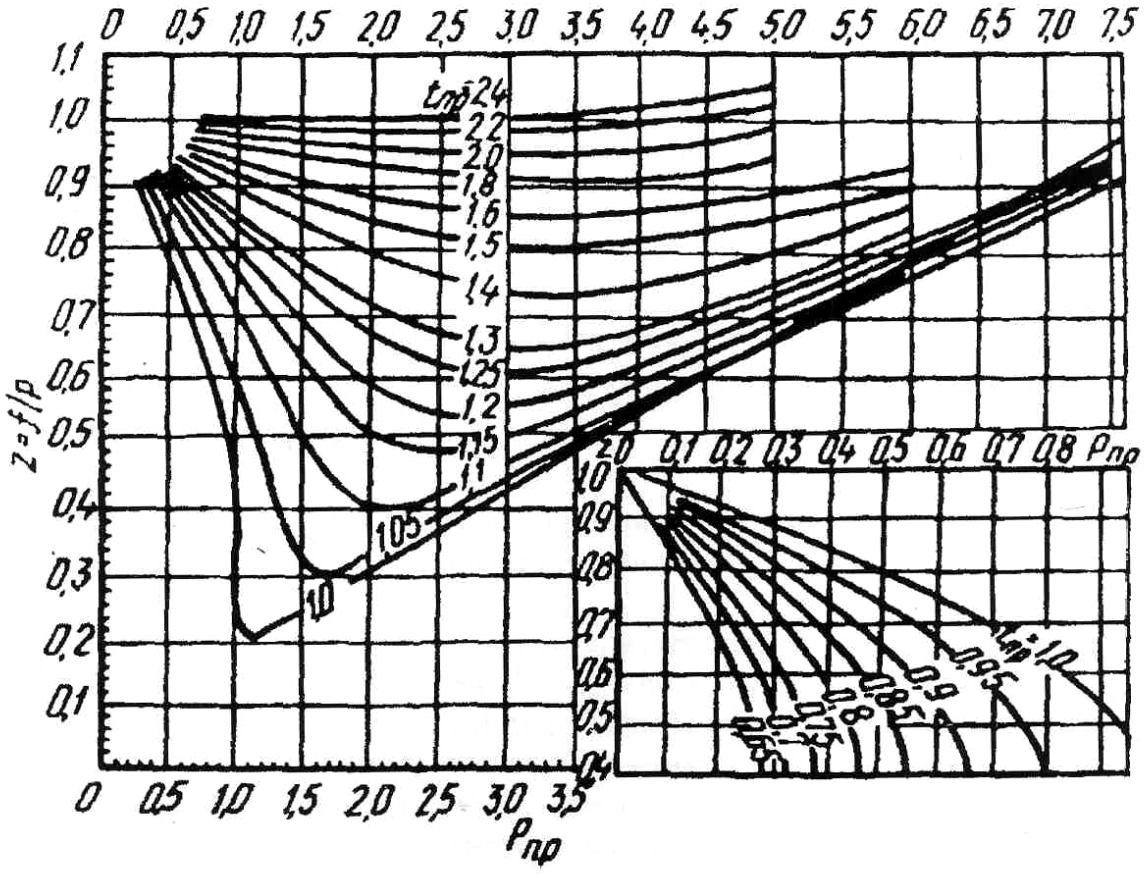

Рис. 1.3 График для определения коэффициента фугитивности (летучести) нефтепродуктов

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

$$Z=f/P. \qquad (1.11)$$

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

Пример 1.10. Найти фугитивность фракции 62-85^{0}С при 220^{0}С и 2,5 МПа. Критические параметры $t_{кр}$=247^{0}С и $P_{кр}$=3,56МПа.

Решение. Определим приведенные температуру и давление:

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

По графику (рис.1.3) находим коэффициент летучести z=0,57. По формуле (1.11) фугитивность равна f=zp=0,57·2,5=1,43 МПа.

Пример 1.11. Определить константу фазового равновесия k для н-пентана при 115^0С и 1,2 МПа. Его критические параметры: $t_{кр}$=197,2^0С, $P_{кр}$=3,34 МПа.

Решение. Найдем фугитивность для паровой фазы н-пентана. Приведенные параметры:

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

По графику (рис.1.3) определим z=0,76 и $f^{П}$ = 0,76·1,2=0,91МПа.

Жидкая фаза находится при той же температуре, но под давлением собственных насыщенных паров, которое определим по графику Кокса (прил. А5) $P_{Н}$=0,8 МПа.

Приведенное давление в этом случае

$$P_{пр} = \frac{P_{Н}}{P_{кр}} = \frac{0{,}8}{3{,}34} = 0{,}24.$$

Коэффициент летучести для жидкой фазы (рис.1.3) z=0,81, фугитивность жидкой фазы $f^{ж}$=0,81·0,8=0,65 МПа. Константа фазового равновесия определится как отношение фугитивностей

$$k = \frac{f^{ж}}{f^{П}} = \frac{0{,}65}{0{,}91} = 0{,}7.$$

Кроме рассмотренного способа, константу фазового равновесия можно находить по номограммам (прил. А8,9).

1.3 Вязкость

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

Динамическая вязкость μ , характеризует 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 ($м^2/с$). Дольная единица квадратный миллиметр на секунду ($мм^2/с$) 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 20^0С. Условная вязкость измеряется в градусах ВУ - ^{0}ВУ. Пересчет условной вязкости в кинематическую осуществляют по прил. А7.

Вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. При необходимости вязкость несложно пересчитать с одной температуры на другую с помощью номограммы (прил. А10). Номограмма дает возможность по двум известным величинам вязкости при любых температурах методом интер- или экстраполяции найти вязкость того же нефтепродукта для заданной температуры.

Пример 1.12. Условная вязкость масляной фракции при 100 и 50^0С равна соответственно 2,6 и 20^0ВУ. Найти ее условную вязкость при 70^0С.

Решение. Для нахождения неизвестной вязкости воспользуемся номограммой (прил. А10). На координатной сетке монограммы обозначим две точки с координатами 100^0С , $2,6^0$ВУ и 50^0 С, 20^0ВУ. Через найденные точки А и В проведем прямую. Отметим точку С, где прямая пересечет вертикаль, соответствующую 70^0С. Проецируя точку С на ось ординат, получим значение условной вязкости при 70^0С $ВУ_{70}$ =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 (прил. А11) по известным значениям кинематической вязкости при двух температурах (обычно 50 и 100^0С). С улучшением качества масла его индекс вязкости возрастает.

Пример 1.13. Вязкость моторного масла при 100^0С составляет 10,5мм^2/с, а при 50^0С-59мм^2/с. Определить индекс вязкости масла.

Решение. На ординатных осях вязкости и температуры отметим точки, соответствующие величинам ν_{100}=15,5 мм^2/с и t=50^0С, и проведем через них прямую линию. Вторую линию проведем через две другие точки: ν_{50}=59 мм^2/с и t=50^0С. Точка пересечения двух прямых будет находиться на кривой, обозначенной 100. Следовательно, индекс вязкости масла равен 100 (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 и более нефтепродуктов вязкость полученной смеси целесообразно

определять экспериментально. Однако для приближенной оценки иногда пользуются эмпирическими формулами или номограммами, разработанными на их основе [1,2,6]. Наиболее часто применяют номограмму (прил. А12), которая позволяет определить вязкость смеси нефтепродуктов, взятых в известных соотношениях, или наоборот, найти соотношение компонентов для получения продукта заданной вязкости. На номограмме для удобства отложенный значения вязкости в квадратных миллиметрах на секунду (мм^2/с) и ^{0}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 1.14. Смесь составлена из компонентов А (ν_{50}=12,5 мм^2/с) и В (ν_{50}=60 мм^2/с). Определить: а) вязкость смеси состоящей из 40% компонента А и 60% компонента В (по объему); б) соотношение смеси компонентов А и В, при котором кинематическая вязкость ν_{50}=39 мм^2/с.

Решение. На координатных осях номограммы (прил. А12), соответствующих 100% компонента А и 100% компонента В, отложим значения вязкости 12,5 и 60 мм^2/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 абцисс, отвечающей составу смеси (40% А и 60% В), восстановим перпендикуляр до пересечения с прямой mn. Ордината точки пересечения даст значение кинематической вязкости данной смеси ν_{50}=29,5 мм^2/с (на номограмме – сплошная линия). Ответ на другой вопрос находим следующим образом. На оси ординат определяем точку с

кинематической вязкостью ν_{50}=39 мм^2/с и через прямую mn проецируем ее на ось абцисс. Получаем соотношение компонентов А –25% и В –75% (пунктирная линия).

1.4 Тепловые свойства

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 измерения в СИ – джоуль на килограмм·кельвин (Дж/(кг·К)), допускаются так же кратные единицы.

С повышением температуры нагрева теплоемкость жидких нефтепродуктов возрастает, поэтому и в нефтепереработке приняты истинная и средняя теплоемкости.

Истинная теплоемкость (с, кДж /(кг·К)) соответствует некоторой фиксированной температуре Т и до 200^{0}С определяется по формуле Крэга [1,9]

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}\left(0{,}762 + 0{,}0034\mathrm{T}\right). \qquad (1.12)$$

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]

$$c_{cp} = 1{,}444 + 0{,}00371 t_{cp}\left(2{,}1 - \rho_{15}^{15}\right), \qquad (1.13)$$

где t_{cp} - средняя арифметическая температура температурного интервала, ^{0}С.

Формулы (1.12) и (1.13) позволяют подсчитать теплоемкость жидких фракций. Теплоемкость паров нефтепродуктов определяется по другим формулам. Так, истинную теплоемкость паров парафинистых нефтепродуктов $c_п$ можно рассчитать по уравнению Бальке [1,2]

$$c_П = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541}\left(1{,}8\mathrm{T} + 211\right) \qquad (1.14)$$

Уравнение (1.14) применимо при температурах до 350^{0}С и небольших давлениях.

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

$$c_П = c - 0{,}3768 / \rho_{15}^{15}.$$

Приближенно теплоемкости жидких нефтепродуктов и их паров можно определить по номограмме (прил. А13).

Пример 1.15. Определить среднюю теплоемкость нефтяной фракции, плотность которой ρ_4^{20}=0,8119, в температурном интервале от 90^{0}С до 130^{0}С.

Решение. Пересчитаем плотность

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

Среднюю теплоемкость определим по формуле (1.13)

$c_{ср}$=1,444+0,00371·110(2,1-0,8157)=1,94 кДж/ (кг·К).

Пример 1.16. Найти теплоемкости жидкого бензина и его паров при температуре 100^0С.

Решение. Теплоемкость жидкой фазы найдем по формуле (1.12)

$$c = \frac{1}{\sqrt{0,743}}\left(0,762 + 0,0034 \cdot 373\right) = 2,35 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

По формуле (1.14) определим теплоемкость паров

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

Теплоемкость смесей нефтепродуктов подсчитывается по правилу аддитивности

$$c_{см} = c_1 x_1 + c_2 x_2 + ... + c_n x_n = \sum c_i x_i \ .$$

Теплота испарения. 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 всего в килоджоулях на килограмм.

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

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

$$L = \frac{1}{\rho_{15}^{15}}\left(354,1 - 0,3768\text{Т}_{ср.м.}\right), \qquad (1.15)$$

где L - удельная теплота испарения, кДж/кг.

Возможен расчет теплоты испарения по разности энтальпий паровой $I_t^{\text{П}}$ и жидкой $I_t^{Ж}$ фаз, взятых при одинаковой температуре и давлении, $L = I_t^{\text{П}} - I_t^{Ж}$.

Пример 1.17. Определить теплоту испарения узкой бензиновой фракции 62-85^{0}С, если ее плотность ρ_{15}^{15}=0,7056 и средняя молярная температура кипения $t_{ср.м}$=74^{0}С.

Решение. Расчет теплоты испарения ведем по формуле Крэга (1.15)

$$L = \frac{1}{0{,}7056}\left(354{,}1 - 0{,}3768 \cdot 347\right) = 316{,}5 кДж/кг.$$

Энтальпия. Удельная энтальпия жидких нефтяных фракций выражает количество теплоты (в джоулях или килоджоулях), которой необходимо сообщить 1 кг (1 кмоль) продукта при его нагреве от 0°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 Т находят по уравнению Крэга [2]

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

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

$$I_t^{ж} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} a. \qquad (1.16)$$

В прил. А14 приведены значения величины *a* в зависимости от температуры.

Энтальпию паров нефтепродуктов определяют по уравнению *Итона*[1]

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

Это уравнение также можно упростить, обозначив

b = (129,58 + 0,134Т+0,00059Т^2).

Тогда

$$I_t^n = b(4-\rho_{15}^{15}) - 308{,}99. \qquad (1.17)$$

Прил. А16 дает значения величины b в зависимости от температуры.

Пример 1.18. Нефтяная фракция плотностью ρ_{15}^{15}= 0,8346 при 170°С представляет парожидкостную смесь. Определить энтальпию жидкости и паров фракции.

Решение. Энтальпию жидкости подсчитаем по формуле (1.16). По прил. А14 найдем значение а при 170°С: а = 336,07;

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

Для определения энтальпии паров используем уравнение (1.17). Коэффициент b найдем по прил. А16 при температуре 170°С: b = 304,94.

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

Как и теплоемкость, энтальпию смеси можно рассчитать по правилу
аддитивности $I_{см} = \sum I_i x_i$. Для технических расчётов расчетные теплоёмкости
следует округлять до 1 кДж /кг.