

**Е. П. Запорожец  
Н. А. Шостак  
Е. Е. Запорожец**

**ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОДГОТОВКИ  
И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
ГАЗОВ**

*Монография*

Москва Вологда  
«Инфра-Инженерия»  
2021

УДК 622.279.8+665.62  
ББК 35.514  
3-33

Р е ц е н з е н т ы :

доктор технических наук, заведующий кафедрой нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический  
университет» *Хижняк Григорий Петрович*;

доктор технических наук, профессор кафедры оборудования нефтяных и газовых  
промыслов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический  
университет» *Долгов Сергей Викторович*

**Запорожец, Е. П.**

**3-33** Процессы и оборудование в технологиях подготовки и переработки  
углеводородных газов : монография / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак,  
Е. Е. Запорожец. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 600 с. :  
ил., табл.

ISBN 978-5-9729-0723-6

Представлены свойства и методы расчетов параметров индивидуальных  
углеводородов и их смесей. Рассмотрены гидрогазомеханические, тепловые и  
массообменные процессы. Описаны некоторые процессы синтеза жидкости с  
получением моторных топлив из углеводородных газов. Приведены пути повыше-  
ния эффективности процессов и оборудования.

Для специалистов газовой и нефтяной промышленности. Издание может  
быть полезно преподавателям, аспирантам и студентам технических вузов.

УДК 622.279.8+665.62  
ББК 35.514

ISBN 978-5-9729-0723-6

© Запорожец Е. П., Шостак Н. А., Запорожец Е. Е., 2021  
© Издательство «Инфра-Инженерия», 2021  
© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

# СОДЕРЖАНИЕ

---

## ЧАСТЬ 1

---

<b>СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ</b> .....	11
--	----

### ГЛАВА 1

<b>ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ</b> .....	11
1.1. Идеальные газы .....	11
1.2. Реальные газы .....	13

### ГЛАВА 2

<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ</b> .....	18
2.1. Общие физические параметры .....	18
2.2. Основные зависимости для выражения составов многокомпонентных смесей .....	20
2.3. Молекулярная масса многокомпонентных углеводородных газов и жидкостей .....	21
2.4. Плотность, коэффициент объемного расширения .....	23
2.5. Температура кипения .....	27
2.6. Критические и псевдокритические температуры, давление, молекулярный объем и фактор сжимаемости .....	28
2.7. Давление насыщенных паров .....	34
2.8. Поверхностное натяжение .....	38
2.9. Вязкость .....	41
2.9.1. Вязкость индивидуальных жидкостей и их смесей .....	43
2.9.2. Вязкость газов и паров .....	46
2.10. Парахор, реохор, лиопарахор, ортохор .....	48
2.11. Факторы сжимаемости, ацентричности, характеристический .....	50
2.12. Фугитивность, активность, химический и термодинамический потенциалы .....	53
2.13. Теплоемкость, показатель адиабаты .....	60
2.14. Теплота испарения .....	67

2.15. Энтальпия .....	69
2.16. Теплопроводность .....	74
2.17. Параметры движения молекул в газах и жидкостях .....	85
2.18. Теплота сгорания топлива, теоретический и действительный расход воздуха, коэффициент избытка воздуха .....	90
2.19. Таблицы термодинамических параметров некоторых неуглеродородных газов и воды .....	92

## **ГЛАВА 3**

### **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ**

<b>УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ .....</b>	<b>111</b>
3.1. Система жидкость – пар в равновесных условиях .....	111
3.2. Система жидкость – пар в неравновесных условиях .....	114

## **ГЛАВА 4**

<b>ГИДРАТЫ И ИХ СВОЙСТВА .....</b>	<b>115</b>
4.1. Общие сведения .....	115
4.2.1. Структурные особенности .....	116
4.2.2. Условия образования, существования и диссоциации .....	119
4.2. Физико-химические параметры гидратов .....	123
4.2.1. Состав гидратов .....	125
4.2.2. Плотность гидратов .....	125
4.2.3. Диэлектрические свойства .....	127
4.2.4. Механические свойства .....	129
4.2.5. Теплофизические свойства .....	130
<b>Литература к части I .....</b>	<b>133</b>

## **ЧАСТЬ II**

<b>ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ, ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ .....</b>	<b>136</b>
---	------------

### **РАЗДЕЛ 1**

<b>ГИДРОГАЗОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....</b>	<b>139</b>
---	------------

#### **ГЛАВА 1**

##### **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ**

<b>ГИДРОСТАТИКИ .....</b>	<b>139</b>
1.1. Уравнение гидростатики .....	139
1.2. Принцип сообщающихся сосудов .....	139
1.3. Некоторые практические приложения основного уравнения гидростатики .....	140

## **ГЛАВА 2**

### **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ**

<b>ГИДРОДИНАМИКИ</b> .....	141
2.1. Характеристики движения жидкостей .....	142
2.1.1. Скорость и расход жидкости .....	142
2.1.2. Гидравлический радиус и эквивалентный диаметр .....	143
2.1.3. Установившийся и неуставившийся потоки .....	143
2.1.4. Режимы движения жидкости .....	143
2.1.5. Критерии гидрогазодинамического подобия .....	144
2.1.6. Уравнение Бернулли .....	145
2.1.7. Образование газожидкостных структур и сопротивления их движению по трубопроводам .....	146
2.2. Истечение жидкости через сопла и насадки .....	152
2.2.1. Расход жидкости через сопла лемнискатного и коноидального типов .....	153
2.2.2. Измерение расхода жидкости или газа с помощью трубки Пито – Прандтля .....	155
2.2.3. Измерение расхода жидкости или газа диафрагмой и соплами .....	156
2.3. Гидродинамическая кавитация .....	160
2.3.1. Общие сведения .....	160
2.3.2. Некоторые физические эффекты при кавитации .....	167
2.4. Гидравлический удар .....	170

## **ГЛАВА 3**

<b>ГАЗОДИНАМИКА</b> .....	173
3.1. Основные расчетные уравнения газодинамики .....	173
3.2. Конденсация и кристаллизация в газовых потоках .....	176
3.2.1. Гомогенная спонтанная конденсация в однокомпонентном сверхзвуковом потоке .....	176
3.2.2. Гетерогенная конденсация в двухкомпонентном сверхзвуковом потоке .....	180
3.2.3. Конденсация в потоке многокомпонентного углеводородного газа .....	182
3.2.4. Кристаллизация твердой фазы в сверхзвуковых потоках .....	184

## **ГЛАВА 4**

### **НАГНЕТАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ, КОМПРИМИРОВАНИЕ**

<b>И РАСШИРЕНИЕ ГАЗОВ</b> .....	186
4.1. Насосные установки .....	186
4.2. Вентиляторы, газодувки .....	191
4.3. Компрессоры .....	192
4.4. Детандеры .....	198
4.5. Монтежю .....	198

## **ГЛАВА 5**

<b>СТРУЙНЫЕ ТЕЧЕНИЯ И АППАРАТЫ</b> .....	199
5.1. Общие сведения об эжекционных течениях и струйных нагнетателях .....	199
5.2. Гидроприводные струйные компрессорные агрегаты .....	214
5.3. Создание вакуума .....	227
5.4. Вихревой эффект. Термотрансформатор Ранка –Хилша .....	228
5.5. Процесс энергоразделения в пульсационной струе .....	238

## **ГЛАВА 6**

<b>ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ</b> .....	251
6.1. Осаждение тяжелой фазы под действием гравитационной силы .....	253
6.1.1. Свободное осаждение .....	253
6.1.2. Стесненное осаждение .....	261
6.1.3. Разделители .....	263
6.2. Очистка газа от жидкости под действием центробежных сил .....	267
6.3. Отделение дисперсной жидкости от газа под действием инерционных сил .....	282
6.3.1. Общие сведения .....	282
6.3.2. Сепараторы с насыпными слоями .....	287
6.3.3. Сетчатые сепараторы (демистеры) .....	290
6.3.4. Сепараторы жалюзийные .....	293
6.3.5. Сепараторы с регулярными насадками .....	296
6.3.6. Эффективность насадочных сепараторов .....	298
6.4. Фильтрование .....	301
6.4.1. Общие сведения .....	301
6.4.2. Очистка газа в капиллярных фильтрах .....	310
6.4.3. Электрокинетическое удаление жидкости из фильтров .....	314
6.5. Отделение больших масс жидкости от газа .....	318
6.5.1. Нестационарные процессы при поступлении большой массы жидкости из газопровода в емкость .....	318
6.5.2. Параметры динамического напора жидкостной пробки, поступающей в емкость аппарата из газопровода .....	320
6.5.3. Техника для улавливания больших масс жидкости, поступающих в виде пробок из газопровода .....	320
6.5.3.1. Схемы оборудования .....	320
6.5.3.2. Устройства, применяемые для уменьшения динамического напора жидкости .....	328
6.5.3.2.1. Сужающийся насадок .....	328
6.5.3.2.2. Сопло Вентури .....	331
6.5.3.3. Рассекатель потока жидкости .....	334
<b>Литература к разделу 1</b> .....	337

## **РАЗДЕЛ 2**

### **ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ..... 347**

#### **ГЛАВА 1**

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ .....	347
1.1. Трубчатые теплообменники .....	349
1.1.1. Кожухотрубные теплообменники .....	349
1.1.2. Теплообменники «труба в трубе» .....	354
1.1.3. Оросительные теплообменники .....	355
1.1.4. Погружные теплообменники .....	356
1.2. Пластинчатые теплообменники .....	356
1.3. Спиральные теплообменники .....	357
1.4. Теплообменники с поверхностью теплообмена, образованной стенками аппарата .....	358
1.5. Теплообменники с оребренными поверхностями теплообмена .....	360
1.6. Сравнение и выбор теплообменных аппаратов .....	362

#### **ГЛАВА 2**

##### **ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ФОРМУЛЫ**

ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛООБМЕННОЙ АППАРАТУРЫ .....	366
2.1. Тепловой баланс .....	366
2.2. Уравнение теплопроводности .....	367
2.3. Уравнение теплопередачи .....	369
2.4. Тепловое подобие .....	373
2.5. Теплоотдача .....	376
2.5.1. Конвективная теплоотдача .....	376
2.5.1.1. Теплоотдача при вынужденной конвекции .....	376
2.5.1.2. Теплоотдача при свободной конвекции .....	378
2.5.1.3. Теплоотдача при конденсации пара .....	379
2.5.1.4. Теплоотдача при кипении жидкости .....	381
2.5.2. Теплоотдача при непосредственном соприкосновении теплоносителей .....	383
2.5.3. Экспериментальные коэффициенты теплоотдачи .....	383
2.6. Теплопередача при тепловом излучении твердых тел .....	385
2.6.1. Общие сведения .....	385
2.6.2. Закон Стефана – Больцмана .....	385
2.6.3. Закон Кирхгофа .....	386
2.6.4. Теплообмен лучеиспусканием между телами.....	386
2.6.5. Лучеиспускание газов .....	387
2.6.6. Совместная передача тепла конвекцией и лучеиспусканием .....	389
2.7. Интенсификация теплообмена .....	390
2.7.1. Рациональная интенсификация теплообмена .....	390
2.7.2. Поверхность с регулярной шероховатостью .....	391
2.7.3. Гидродинамика и теплопередача в винтообразно профилированных трубах .....	394

2.7.4. Теплоотдача и сопротивление в каналах с кольцевой накаткой .....	399
2.7.5. Механизм интенсификации теплоотдачи в профилированных каналах .....	401
2.7.6. Влияние интенсификации теплоотдачи на солеотложения в трубах .....	402
2.7.7. Особенности образования отложений на стенке с интенсификаторами теплосъема .....	403

## **ГЛАВА 3**

<b>ХОЛОДИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ</b> .....	403
3.1. Дросселирование газов .....	404
3.2. Охлаждение газов при их расширении в детандере .....	407
3.3. Охлаждение испаряющейся жидкостью .....	408
3.4. Холодильные циклы, используемые при охлаждении и разделении нефтяных и природных газов .....	409
3.4.1. Холодильные циклы, основанные на использовании Джоуль-Томсоновского эффекта .....	409
3.4.2. Дроссельные холодильные циклы, основанные на испарении жидкости .....	410
3.4.3. Цикл, основанный на использовании изоэнтропийного расширения газа .....	411
3.4.4. Холодильный цикл на многокомпонентном холодильном агенте .....	412
3.5. Методы охлаждения газа в струйных аппаратах и установках .....	413
3.5.1. Теплогазодинамический сепаратор .....	413
3.5.2. Эжекторная холодильная установка .....	422
<b>Литература к разделу 2</b> .....	424

## **РАЗДЕЛ 3**

<b>МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ</b> .....	426
-------------------------------------	-----

### **ГЛАВА 1**

<b>ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ</b> .....	426
1.1. Равновесие между фазами .....	428
1.2. Материальный баланс процессов массообмена .....	429
1.3. Уравнение массопередачи .....	431
1.4. Процесс массообмена между фазами .....	433
1.5. Связь коэффициента массопередачи и коэффициентов массоотдачи ...	437
1.6. Массопередача с твердой фазой .....	437
1.7. Средняя движущая сила и методы расчета процессов массопередачи .	440



## **ГЛАВА 2**

АБСОРБЦИЯ .....	444
2.1. Физические основы процесса абсорбции .....	444
2.1.1. Равновесие между фазами .....	444
2.2. Устройство абсорберов .....	448
2.2.1. Поверхностные абсорберы .....	448
2.2.2. Пленочные абсорберы .....	449
2.2.3. Трубчатый абсорбер .....	449
2.2.4. Абсорбер с листовой насадкой .....	450
2.2.5. Насадочные абсорберы .....	450
2.2.6. Барботажные (тарельчатые) абсорберы .....	465
2.2.7. Распыливающие абсорберы .....	481
2.2.8. Эжекционные абсорберы .....	485
2.3. Расчет абсорберов .....	488
2.3.1. Расчет насадочных абсорберов .....	489
2.3.2. Расчет барботажных тарельчатых абсорберов .....	492
2.4. Десорбция.....	494
2.5. Схемы абсорбционных установок .....	495

## **ГЛАВА 3**

ДИСТИЛЛЯЦИЯ .....	497
3.1. Простая дистилляция .....	497
3.2. Дистилляция в токе водяного пара и инертных газов .....	500
3.3. Молекулярная дистилляция .....	501

## **ГЛАВА 4**

РЕКТИФИКАЦИЯ .....	502
4.1. Сущность процесса ректификации .....	502
4.2. Схемы ректификационных установок для разделения бинарных смесей .....	503
4.3. Материальный и тепловой балансы непрерывной ректификации бинарных смесей .....	506
4.4. Ректификация многокомпонентных смесей .....	512
4.5. Устройство ректификационных аппаратов .....	514
4.6. Специальные виды ректификации .....	517

## **ГЛАВА 5**

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ЭКСТРАГИРОВАНИЕ .....	522
5.1. Общая характеристика процесса .....	523
5.2. Методы экстракционного разделения .....	528

## **ГЛАВА 6**

АДСОРБЦИЯ .....	533
6.1. Общие сведения .....	533

6.2. Пористая структура адсорбентов .....	536
6.3. Основные виды пористых адсорбентов .....	538
6.4. Теплота адсорбции .....	549
6.5. Типы адсорбционных процессов и установок .....	550
<b>Литература к разделу 3</b> .....	<b>559</b>

#### **РАЗДЕЛ 4**

##### **НЕКОТОРЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ЖИДКОСТЕЙ**

<b>ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ</b> .....	<b>561</b>
--------------------------------------	------------

<b>Литература к разделу 4</b> .....	<b>593</b>
-------------------------------------	------------

# ЧАСТЬ I

## СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

В данном разделе кратко представлены основные законы состояния идеальных и реальных газов, расчеты основных параметров индивидуальных углеводородов и их смесей, фазовые равновесия многокомпонентных углеводородных систем, а также свойства газовых гидратов. Все данные взяты из литературных источников [1–52], приведенных в конце раздела.

### ГЛАВА 1

---

#### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В технологиях нефтегазовой промышленности широко применяются процессы, связанные с нагреванием и охлаждением, сжатием и расширением газов. В связи с этим значительный интерес представляют законы изменения состояния газа.

Газообразное (или парообразное) состояние веществ характеризуется незначительной величиной межмолекулярных сил взаимодействия. При тепловом движении молекулы газа мало стеснены и равномерно распределены в объеме, занятом газом.

##### 1.1. Идеальные газы

Под идеальными понимают гипотетические газы, состоящие из вполне упругих молекул, между которыми отсутствуют силы взаимного притяжения и объемы которых исчезающе малы по сравнению с объемом межмолекулярного пространства.

Понятие об идеальном газе введено для представления о предельном состоянии данного вещества при достаточно низком давлении и высокой температуре.

Уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моля идеального газа:

$$P \cdot \vartheta = R_{const} \cdot T, \quad (1.1.1)$$

где  $R_{const}$  – универсальная (молярная) газовая постоянная;  $P$  – давление;  $\vartheta$  – мольный объем;  $T$  – температура.

*Закон Бойля – Мариотта.* При постоянной температуре объем идеального газа обратно пропорционален давлению:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.1.2)$$

где  $V_1$  – объем газа при давлении  $P_1$ ;  $V_2$  – объем газа при давлении  $P_2$ .

*Закон Гей-Люссака.* При постоянном давлении объем идеального газа прямо пропорционален абсолютной температуре:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}, \quad (1.1.3)$$

где  $T_1$  – температура газа при его объеме  $V_1$ ;  $T_2$  – температура газа при его объеме  $V_2$ .

На основе закона Гей-Люссака вычисляется объем  $V_T$  данной массы газа при постоянном давлении в зависимости от изменения температуры  $\Delta T$

$$V_T = V_0 \cdot (1 + \alpha_T \cdot \Delta T), \quad (1.1.4)$$

$$\alpha_T = \frac{1}{273}, \quad (1.1.5)$$

где  $V_0$  – объем газа при начальной температуре;  $\alpha_T$  – коэффициент объемного расширения газа при постоянном давлении, примерно равный для всех газов  $K^{-1}$ .

*Закон Авогадро.* При постоянных давлении и температуре в одинаковом объеме содержится одинаковое число молекул любого газа.

Объем, занимаемый одним киломолем любого газа, есть величина постоянная и равная  $22,4 \text{ м}^3$  (при  $T_0 = 273 \text{ К}$  и  $P_0 = 101325 \text{ Па}$ ).

*Закон Дальтона.* Общее давление смеси газов (насыщенных паров) равно сумме парциальных давлений составляющих смеси:

$$P = \sum_{i=1}^n p_i, \quad (1.1.6)$$

Из закона Дальтона следует, что парциальное давление газа  $p_i$  равно произведению  $P$  общего давления смеси газов на его мольную долю  $y_{mi}$ :

$$p_i = P \cdot y_{mi}. \quad (1.1.7)$$

*Закон Амага.* Общий объем  $V$  газовой смеси равен сумме парциальных объемов  $V_i$  компонентов при температуре и давлении системы:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i. \quad (1.1.8)$$

*Закон Генри.* Парциальное давление газа над раствором пропорционально его мольной концентрации  $x_{mi}$  в растворе, или растворимость газа  $Q_i$  пропорциональна его парциальному давлению.

$$p_i = C_i \cdot x_{mi}, \quad (1.1.9)$$

$$Q_i = K_i \cdot p_i, \quad (1.1.10)$$

где  $C_i, K_i$  – коэффициенты пропорциональности;  $Q_i$  – количество  $i$ -го газообразного компонента, растворенного в единице объема жидкости при данной температуре.

Закон Генри применим для идеального раствора при небольших давлениях, низких концентрациях растворенного в жидкости газа при условии, что газ и жидкость не образуют химических или молекулярных соединений.

*Закон Рауля.* Относительное понижение давления пара данного вещества в растворе численно равно мольной доле второго вещества в этом же растворе:

$$\frac{P_{нп1} - p_1}{P_{нп1}} = x_{m2}, \quad \frac{P_{нп2} - p_2}{P_{нп2}} = x_{m1}, \quad (1.1.11)$$

где  $P_{ни}$  – давление насыщенного пара  $i$ -го компонента.

Из закона Рауля следует:

$$p_1 = P_{нп1} \cdot x_{m1}, \quad p_2 = P_{нп2} \cdot x_{m2}. \quad (1.1.12)$$

Для жидкостей, состоящих из компонентов разной химической природы, закон Рауля точен для разбавленных растворов; для жидких смесей компонентов, близких по химической природе (углеводородные смеси), закон Рауля применим в достаточно широких пределах.

Для идеальных растворов  $p_i$  из уравнения Рауля численно совпадает с коэффициентом  $C_i$  уравнения Генри.

Комбинированное уравнение Дальтона – Рауля применительно к равновесным условиям сосуществования пара и жидкости имеет вид:

$$P \cdot y_{mi} = P_{ни} \cdot x_{mi}. \quad (1.1.13)$$

Здесь паровая фаза – идеальный газ, а жидкость – идеальная жидкость (в которой отсутствуют внутреннее трение и теплопроводность).

## 1.2. Реальные газы

При небольших давлениях и сравнительно высоких температурах реальные газы мало отклоняются от законов идеальных газов. Реальный газ тем более отличается от идеального, чем выше давление. При высоких давлениях плотность паровой фазы может значительно превышать плотность жидкой фазы. Так, при давлении 1500 МПа и температуре 338 К плотность газообразного водорода составляет 130 кг/м<sup>3</sup>, тогда как плотность жидкого водорода равна 70 кг/м<sup>3</sup>, а твердого 80 кг/м<sup>3</sup>.

При давлении 1500 МПа и температуре, превышающей критическую, фактический объем азота в 16 раз больше объема, рассчитанного по уравнению для идеальных газов.

Уравнение Дальтона для бинарной смеси реальных газов в формулировке Кричевского и Казарновского

$$P = p_1 \cdot y_{m1} + p_2 \cdot y_{m2} + \alpha \cdot y_{m1} \cdot y_{m2} \cdot (p_1 - p_2), \quad (1.2.1)$$

где  $\alpha$  – константа для данной смеси, зависящая от температуры.

Уравнение (1.2.1) применимо в широком интервале давлений (до 50 МПа).

Уравнение Менделеева – Клапейрона применительно к реальному газу:

$$P \cdot \vartheta = z \cdot R_{const} \cdot T, \quad (1.2.2)$$

где  $z$  – фактор сжимаемости.

Разность между объемом идеального и реального газа называют остаточным объемом, который равен:

$$A = V_{ид} - V_{реальн} = \frac{R_{const} \cdot T}{V} - V_{реальн}, \quad (1.2.3)$$

Применительно к смесям газов уравнение (1.2.3) принимает вид:

$$P \cdot V = z_{см} \cdot R_{const} \cdot T \cdot \sum_{i=1}^n y_{mi}. \quad (1.2.4)$$

Взаимосвязь  $P - V - T$  для газа при умеренных давлениях и высоких температурах, исключающих конденсацию, может быть найдена по уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - b) = R_{const} \cdot T, \quad (1.2.5)$$

где  $\vartheta$  – мольный объем газа  $\left(\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}\right)$ ;  $a, b$  – константы, характеризующие степень отклонения состояния реального газа от идеального и рассчитываемые по формулам:

$$a = \frac{4,03 \cdot R_{const}^2 \cdot T_{кр}}{P_{кр}}, \quad (1.2.6)$$

$$b = \frac{121 \cdot R_{const} \cdot T_{кр}}{P_{кр}}, \quad (1.2.7)$$

$$\vartheta = \frac{0,9869 \cdot R_{const} \cdot T}{P_{нп}}, \quad (1.2.8)$$

где  $P_{кр}, T_{кр}$  – критические давление и температура;  $T$  – температура газа.

Числовые значения этих констант для углеводородов даны в таблице 1.2.1.

Для смесей газов:

$$\sqrt{a_{см}} = \sum_{i=1}^n (y_{mi} \cdot \sqrt{a_i}), \quad (1.2.9)$$

$$b_{см} = \sum_{i=1}^n (y_{mi} \cdot b_i). \quad (1.2.10)$$

Термодинамическое состояние реальных газов характеризуют эмпирическими уравнениями состояния, связывающими давление  $P$ , температуру  $T$  и объем  $V$ .

**Таблица 1.2.1 – Константы уравнения Ван-дер-Ваальса**

Углеводороды	$a \cdot 10^{20}$ , м <sup>6</sup> .Па	$b \cdot 10^9$ , м <sup>3</sup>	Углеводороды	$a \cdot 10^{20}$ , м <sup>6</sup> .Па	$b \cdot 10^9$ , м <sup>3</sup>
Метан	4,44	1,91	Изопентан	35,35	6,41
Этан	10,56	2,85	Гексан	48,65	7,87
Этилен	8,78	2,55	Циклогексан	42,93	6,36
Пропан	1,67	3,77	Гептан	61,97	11,85
Бутан	28,42	5,47	Октан	73,42	10,57
Изобутан	25,26	5,10	Бензол	35,43	5,15
Пентан	37,40	6,52	Толуол	47,27	6,53

Эмпирические уравнения состояния получены на основе обработки экспериментальных данных  $P - V - T$ ; на основе исследования эффекта Джоуля – Томсона и обработки данных о теплоемкости реальных газов при разных давлениях и температурах.

Уравнения состояния подразделяют на две группы в зависимости от области применения:

- для идеальных сред с высокой степенью точности (например, уравнение Бенедикта – Вебба – Рубина для углеводородных газов);
- для всех сред с относительной степенью точности (например, уравнения Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга).

Уравнение Бенедикта – Вебба – Рубина (БВР):

$$P = R_{const} \cdot T \cdot \rho + [B_0 \cdot R_{const} \cdot T - A_0 - (C_0/T^2)] \cdot \rho^2 + (b \cdot R_{const} \cdot T - a) \cdot \rho^3 + a \cdot \alpha \cdot \rho^6 + c \cdot \rho^3 \times \exp(-\gamma \cdot \rho^2), \quad (1.2.11)$$

где  $\rho$  – мольная плотность вещества  $\left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}\right)$ ;  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  – коэффициенты не зависящие от давления, температуры, плотности и постоянные для определенного вещества. Их числовые значения приведены в таблице 1.2.2.

Уравнение БВР применимо для расчета термодинамических свойств смесей легких углеводородов. В этом случае коэффициенты уравнения для смеси находят по известным коэффициентам (см. табл. 1.2.2).

$$A_0 = \left(\sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot A_{0i}^{0,5}\right)^2, \quad (1.2.12)$$

$$B_0 = \sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot B_{0i}, \quad (1.2.13)$$

$$C_0 = \left(\sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot C_{0i}^{0,5}\right)^2, \quad (1.2.14)$$

$$a = \left(\sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot a_i^{\frac{1}{3}}\right)^3, \quad (1.2.15)$$

**Таблица 1.2.2 – Коэффициенты для индивидуальных углеводородов в уравнении БВР**

Компонент	$B_0$	$A_0$	$C_0 \cdot 10^{-6}$	$b$	$a$	$c \cdot 10^{-6}$	$\alpha \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^2$
Метан	0,04260	1,8550	0,02257	0,00338004	0,4940	0,0025450	0,124359	0,6000
Этан	0,0627724	4,15556	0,179592	0,0111220	0,345160	0,0327670	0,243389	1,180
Пропан	0,973130	6,87225	0,508256	0,022500	0,94770	0,12900	0,607175	2,200
Изобутан	0,137544	10,23264	0,849943	0,0424352	1,93763	0,286010	1,07408	3,400
н-Бутан	0,124361	10,0847	0,992830	0,0399983	1,88231	0,316400	1,10132	3,400
Изопентан	0,160053	12,7959	1,74632	0,066812	3,75620	0,695000	1,700	4,630
н-Пентан	0,156761	12,1794	2,12122	0,0668120	4,07480	0,82417	1,810	4,750
н-Гексан	0,174813	14,4375	3,31935	0,109131	7,11671	1,51276	2,81086	6,66849
н-Гептан	0,199005	17,5206	4,74574	0,151954	10,36475	2,47000	4,35611	9,00
н-Октан	–	–	–	–	–	–	–	–
н-Нонан	2,32095	131,56	3,20417	0,856466	55,1599	0,781821	2,32899	0
н-Декан	6,23189	358,180	0,131900	1,96701	125,122	0,00442954	2,14459	0
CO <sub>2</sub>	0,0499101	2,73742	–	0,00721045	0,136814	0,0149180	0,0847	0,539
Азот	0,0407426	1,053642	–	0,0023277	0,025102	0,00072841	0,1272	0,53



$$b = \left( \sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot b_i^{\frac{1}{3}} \right)^3, \quad (1.2.16)$$

$$c = \left( \sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot c_i^{\frac{1}{3}} \right)^3, \quad (1.2.17)$$

$$\Gamma = \left( \sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot \gamma_i^{\frac{1}{2}} \right)^2, \quad (1.2.18)$$

$$A = \left( \sum_{i=1}^n u_{mi} \cdot \alpha_i^{\frac{1}{3}} \right)^3, \quad (1.2.19)$$

где  $u_{mi}$  – мольная концентрация компонента в смеси.

В дальнейшем буквами:  $u$  выражаются концентрации компонентов, находящиеся в неизвестном фазовом состоянии (газообразном или жидкостном);  $x$  – концентрации компонентов в жидком состоянии;  $y$  – концентрации компонентов в газообразном состоянии.

Уравнение БВР довольно точно описывает поведение газовых смесей, а для жидких смесей оно применимо при плотности:

$$P_l < 1,8 \cdot \rho_{кр}, \quad (1.2.20)$$

где  $\rho_l$  – плотность жидкостной смеси;  $\rho_{кр}$  – критическая плотность.

При решении уравнения относительно плотности получается несколько значений. Наименьшее из полученных значений соответствует плотности паровой фазы, наибольшее – плотности жидкой фазы.

*Уравнение состояния Редлиха – Квонга (РК)*

$$P = \frac{987 \cdot R_{const} \cdot T}{10^3 \cdot \vartheta - b} - \frac{100 \cdot a}{[\vartheta \cdot (10^3 \cdot \vartheta + b)] \cdot \sqrt{T}}, \quad (1.2.21)$$

где  $\vartheta$  – мольный объем;  $a, b$  – константы уравнения.

Для индивидуальных компонентов они рассчитываются по формулам:

$$a_i = 4,1887 \cdot R_{const}^2 \cdot \frac{T_{кр i}^2}{P_{кр i}}, \quad (1.2.22)$$

$$b_i = 85,87 \cdot R_{const} \cdot \frac{T_{кр i}}{P_{кр i}}, \quad (1.2.23)$$

где  $T_{кр i}, P_{кр i}$  – критические температура и давление.

При применении уравнения РК к углеводородным смесям коэффициенты  $a, b$  определяют по правилу аддитивности:

$$a_{см} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot u_{mi}, \quad (1.2.24)$$

$$b_{см} = \sum_{i=1}^n b_i \cdot u_{mi}. \quad (1.2.25)$$

Уравнение РК является одним из наиболее надежных для расчета термодинамических функций углеводородных газов. Оно применимо к широкому ряду газовых компонентов, но для полярных, таких как сероводород, моно- и диоксид азота, уравнение РК в таком виде недостаточно точно описывает состояние смесей и становится неточным для индивидуальных углеводородов при условиях, приближающихся к критической точке. Поэтому уравнение РК подвергалось неоднократной модификации. Модифицированные уравнения носят названия, например, Чу-Праусница, Ли-Эдмистера, РК в модификации В. Д. Барсука. В настоящее время известно более 150 эмпирических уравнений состояния. Они подробно рассматриваются в специальной литературе.

## ГЛАВА 2

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

В данной главе представлены некоторые методы расчетов теплофизических и термодинамических свойств индивидуальных веществ, углеводородов и их смесей. Дополнительно в табличном виде представлены термодинамические параметры некоторых индивидуальных газов и воды.

#### 2.1. Общие физические параметры

*Единичная атомная масса* –  $\frac{1}{12}$  часть массы изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ :

$$m_A = \frac{^{12}\text{C}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (2.1.1)$$

*Относительная молекулярная (атомарная) масса*:

$$m = \frac{m_{\text{мол}}}{m_A}, \quad (2.1.2)$$

где  $m_{\text{мол}}$  – масса молекулы (атома) вещества (кг).

*Масса вещества* (кг):

$$M = m_{\text{мол}} \cdot n, \quad (2.1.3)$$

где  $n$  – число молекул.

*Количество вещества в системе СИ* характеризуется числом его структурных элементов и выражается в молях. *Моль* есть количество вещества системы,

которая содержит  $6,022140857 \times 10^{23}$  специфицированных структурных единиц. Моль любого вещества содержит одинаковое число структурных элементов (*постоянная Авогадро*):

$$N_A = \frac{0,012}{12 \cdot m_A} = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}, \quad (2.1.4)$$

$$N_A \cdot m_A \approx 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}. \quad (2.1.5)$$

*Молярная масса*  $\left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right)$ :

$$m_r = \frac{m_{\text{мол}} \cdot 10^{-3}}{m_A}. \quad (2.1.6)$$

*Число молей*:

$$\Phi = \frac{n}{N_A}, \quad (2.1.7)$$

$$\Phi = \frac{M}{m_r}. \quad (2.1.8)$$

*Моль газа при фиксированных давлениях и температурах занимает одинаковый объем.* При нормальных условиях ( $P_a = 101325 \text{ Па}$ ;  $T_a = 273,15 \text{ К}$ ) этот объем равен:

$$\Theta_a = \frac{R_{\text{const}} \cdot T_a}{P_a} = 22,41383 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \quad (2.1.9)$$

где  $R_{\text{const}} = 8,31441 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;  $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – универсальная (молярная) газовая постоянная.

*Молярный объем*  $\left(\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}\right)$ :

– для идеального газа:

$$\vartheta = \frac{R_{\text{const}} \cdot T}{P}, \quad (2.1.10)$$

– для реального газа:

$$\vartheta_p = \frac{R_{\text{const}} \cdot T \cdot z}{P}. \quad (2.1.11)$$

где  $T$  – температура, К;  $P$  – давление, Па;  $z$  – фактор сжимаемости газа (см. раздел 2.8).

*Газовая постоянная* для газа, состоящего из одного компонента  $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right)$ :

$$R = \frac{8,31441}{m_r} = \frac{8314,41}{m}. \quad (2.1.12)$$

Постоянная Больцмана:

$$k_B = \frac{R_{const}}{N_A} = 1,380662 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}. \quad (2.1.13)$$

## 2.2. Основные зависимости для выражения составов многокомпонентных смесей

Теплофизические свойства смеси, состоящей из индивидуальных веществ (компонентов), зависят от количества, химического состава и теплофизических параметров компонентов, содержащихся в смеси. Состав многокомпонентных смесей, выражается в *долях*:

– *массовых*:

$$u_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^n M_i}, \quad (2.2.1)$$

– *объемных*:

$$u_{oi} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}, \quad (2.2.2)$$

– *мольных*:

$$u_{mi} = \frac{\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \varphi_i} \quad (2.2.3)$$

В формулах (2.2.1)–(2.2.3)  $M_i$  – масса  $i$ -го компонента (кг);  $V_i$  – объем  $i$ -го компонента ( $\text{м}^3$ );  $\varphi_i$  – число молей  $i$ -го компонента.

Буквами:  $u$  выражаются концентрации компонентов, находящиеся в неизвестном фазовом состоянии (газообразном или жидкостном);  $x$  – концентрации компонентов в жидком состоянии;  $y$  – концентрации компонентов в газообразном.

*Связь массовых и мольных концентраций выражается уравнением:*

$$u_{mi} = u_i \frac{m_c}{m_i}, \quad (2.2.4)$$

где  $m_i$  и  $m_c$  – соответственно, относительная молекулярная масса  $i$ -го компонента и средняя относительная молекулярная масса смеси.

*Пересчет массовых концентраций в объемные выполняется по формуле:*

$$u_{oi} = u_i \frac{\rho_c}{\rho_i}, \quad (2.2.5)$$

где  $\rho_i$  и  $\rho_c$  – соответственно, плотность  $i$ -го компонента и средняя плотность смеси (см. раздел 2.4).

*Пересчет мольных концентраций в объемные:*

$$u_{oi} = u_{mi} \frac{m_i \cdot \rho_c}{m_c \cdot \rho_i} \quad (2.2.6)$$

### 2.3. Молекулярная масса многокомпонентных углеводородных газов и жидкостей

Молекулярная масса – величина, показывающая во сколько раз молекулы данного вещества больше  $\frac{1}{12}$  части массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Молекулярная масса индивидуальных веществ подсчитывается по их химическим формулам и атомным массам элементов, входящих в состав молекул. В связи с тем, что во многих практических расчетах применяется в основном относительная молекулярная (атомарная) масса  $m$  (2.1.2) в дальнейшем для краткости ее наименование *молекулярная масса*.

*Молекулярные массы многокомпонентных углеводородных газов и жидкостей известного состава* рассчитываются по правилу аддитивности:

$$m_c = \sum_{i=1}^n (u_{mi} \cdot m_i) = \sum_{i=1}^n (u_{oi} \cdot m_i), \quad (2.3.1)$$

$$m_c = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_i}{m_i}\right)}. \quad (2.3.2)$$

Под молекулярной массой нефти, нефтяных фракций и нефтепродуктов (бензина, керосина, лигроина и др.) подразумевается их *средняя молекулярная масса*. Их расчет выполняют по уравнениям Воинова:

$$m_l = 52,63 - 0,246 \cdot T_k + 0,001 \cdot T_k^2, \quad (2.3.3)$$

– для *средней молекулярной массы нормальных парафиновых углеводородов и узких* (кипящих в 30-градусных интервалах температур) *нефтяных фракций парафинового основания*:

$$m_l = (40,28 \cdot K - 411,6) + T_k \cdot (2,0977 - 0,2038 \cdot K) + T_k^2 \cdot (0,0001 \cdot K - 0,00245); \quad (2.3.4)$$

– для *средней молекулярной массы нефтяной фракции как функции характеризующего фактора K*, показывающего степень «парафинистости» нефтепродукта,

$$K = 1,216 \cdot \sqrt[3]{\frac{T_k}{\rho_{288}^{288}}} \quad (2.3.5)$$

В (2.3.3) – (2.3.5)  $T_k$  – средняя мольная температура кипения,  $K$  (см. далее п. 2.9);  $\rho_{288}^{288}$  – относительная плотность нефтяной фракции при 288 К (см. далее п. 2.4).

Для расчетов *средней молекулярной массы бензинов* и их фракций применяют формулу:

$$m_l = 0,4 \cdot T_{50} - 45, \quad (2.3.6)$$

где  $T_{50}$  – температура выкипания 50 % бензина,  $K$ .

Средняя молекулярная масса *многокомпонентной углеводородной жидкости* рассчитывается из уравнения Крега:

$$m_l = 1,03 \cdot (\vartheta_{288} - 43) = \frac{44,29 \cdot \rho_{288}^{288}}{1,03 - \rho_{288}^{288}}, \quad (2.3.7)$$

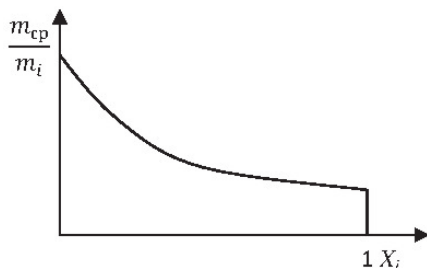
в котором  $\vartheta_{288}$ ,  $\rho_{288}^{288}$  – удельный мольный объем и относительная плотность жидкости при температуре 288 К (см. далее п. 2.4).

В таблице 2.3.1 приведены примерные значения средних молекулярных масс нефти и некоторых нефтепродуктов определенных опытным путем.

**Таблица 2.3.1 – Средние молекулярные массы нефти и нефтепродуктов**

№ п/п	Наименование продукта	Средняя молекулярная масса
1	Нефть	210–250
2	Бензин	95–120
3	Керосин	185–200
4	Дизельное топливо, газойль	210–240
5	Мазут	350–400
6	Масла различной вязкости: $2 \cdot 10^{-5}$ М <sup>2</sup> /с $8,7 \cdot 10^{-5}$ м/с	300–360
		370–470
7	Парафиновое смазочное масло: легкое тяжелое	300
		600

Если отсутствуют опытные данные по молекулярной массе высококипящих фракций нефти, применяют графический метод их определения. Строят график (рис. 2.3.1) зависимости  $\frac{m_{cp}}{m_i}$  из известных величин. Здесь  $m_{cp}$  – средняя молекулярная масса нефти,  $m_i$  – средняя молекулярная масса фракции. Продолжение кривой в область, для которой отсутствуют опытные данные, позволяет приближенно найти искомую среднюю молекулярную массу высококипящей фракции.



**Рисунок 2.3.1 – Графическое определение средней молекулярной массы тяжелых (высокипящих) фракций:**  $m_{cp}$  – средняя молекулярная масса нефти;  $m_i$  – средняя молекулярная масса фракции;  $X_i$  – массовые доли

## 2.4. Плотность, коэффициент объемного расширения

*Плотность* – масса единицы объема вещества,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ :

$$P = \frac{M}{V}. \quad (2.4.1)$$

*Удельный объем*,  $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ :

$$V' = \frac{1}{\rho}. \quad (2.4.2)$$

*Плотность однокомпонентного газа*,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ :

$$P_g = \frac{P \cdot m_r}{R_{const} \cdot T \cdot z}, \quad (2.4.3)$$

или

$$\rho_g = \frac{P \cdot m}{8314,41 \cdot T \cdot z}, \quad (2.4.4)$$

где  $P$  – давление, Па;  $m_r$  – молекулярная масса,  $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ ;  $m$  – относительная молекулярная масса;  $T$  – температура, К;  $R_{const} = 8,31441$  – универсальная газовая постоянная,  $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;  $z$  – фактор сжимаемости (см. далее п. 2.8).

*Плотность многокомпонентного газа:*

$$P_{gc} = \sum_{i=1}^n (y_{oi} \cdot \rho_{gi}), \quad (2.4.5)$$

$$P_{gc} = \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i}{\rho_{gi}} \right) \right]^{-1}, \quad (2.4.6)$$

$$P_{gc} = \sum_{i=1}^n (y_{mi} \cdot m_i) \cdot \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_{mi} \cdot m_i}{\rho_{gi}} \right) \right]^{-1} \quad (2.4.7)$$

В выражениях (2.4.4) – (2.4.6)  $y_{oi}$ ,  $y_i$ ,  $y_{mi}$  – объемная, массовая, мольная доли  $i$ -го компонента в газовой смеси;  $m_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $\rho_{gi}$  – плотность  $i$ -го компонента (2.4.3);  $n$  – число компонентов.

*Плотность смеси жидких углеводородов при температуре  $T = 288$  К и давлении  $P = 1,02 \cdot 10^5$  Па.*

$$P_{lc} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{mi} \cdot m_i)}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{mi} \cdot m_i}{\rho_{li}} \right)}, \quad (2.4.8)$$

где  $x_{mi}$  – мольная доля  $i$ -го компонента углеводородной многокомпонентной жидкости.

Для расчета изменения плотности нефтей и нефтепродуктов от температуры используется формула:

$$\rho_T = \rho_{293} + \xi \cdot (293 - T), \quad (2.4.9)$$

где  $\xi$  – температурная поправка ( $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}$ ), ориентировочно рассчитываемая по формуле:

$$\xi = 1,825 - 0,001315 \cdot \rho_{293}. \quad (2.4.10)$$

*Плотности жидких нефтепродуктов* при температуре  $T$  рассчитывают по формуле Менделеева Д. И.

$$\rho_T = \frac{\rho_{293}}{1 + \beta \cdot (T - 293)}. \quad (2.4.11)$$

где  $\beta$  – коэффициент объемного расширения ( $\text{К}^{-1}$ ):

$$\beta = \frac{\vartheta_T - \vartheta_{273}}{\vartheta_{273} \cdot (T - 273)}. \quad (2.4.12)$$

Средний коэффициент объемного расширения жидкости в интервале температур  $T_1 \div T_2$ :

$$B = \frac{1}{T_2 - T_1} \left( \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - 1 \right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right) \quad (2.4.13)$$

$$B = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2}{2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot (T_2 - T_1)}. \quad (2.4.14)$$

В (2.4.13) и (2.4.14)  $T_2 > T_1$ ;  $\rho_1, \rho_2$  – плотности жидкости при температурах  $T_1, T_2$

Для расчета коэффициента объемного расширения жидких нефтепродуктов применима формула:

$$B = \frac{0,04314}{(T_{\text{кр}} - T)^{0,641}}, \quad (2.4.15)$$

где  $T_{\text{кр}}$  – критическая температура (см. далее п. 2.5).

Коэффициент объемного расширения для фракций первичной перегонки нефти ( $\rho_{293}^T = 0,51 \div 1,0$ ), не содержащих ароматических углеводородов, асфальтосмолистых веществ и твердого парафина, может быть рассчитан в зависимости от относительной плотности  $\rho_{288}^{288}$  по системе уравнений:

$$B = A + 2 \cdot B \cdot (T - 288), \quad (2.4.16)$$

$$\lg(A \cdot 10^5) = 1,09 + \frac{0,7}{\rho_{288}^{288}}, \quad (2.4.17)$$

$$\text{Lg}(B \cdot 10^8) = \frac{2,1}{\rho_{288}^{288}} - 0,69. \quad (2.4.18)$$

*Относительная плотность*, которая является отношением плотности вещества, имеющего температуру  $T_1$ , к плотности эталонного вещества, имеющего температуру  $T_2$ :



$$\rho_{T_2}^{T_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (2.4.19)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – плотности вещества при температурах  $T_1, T_2$ .

Для жидких и твердых веществ в качестве эталонного вещества обычно используется дистиллированная вода при температуре  $T_2 = 277$  К.

Для газообразных веществ используется воздух при температуре  $T_2 = 273$  К и давлении  $P_2 = 1,013 \cdot 10^5$  Па.

Плотность воды при температуре 293 К равна  $998 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ , ее плотность при 288 К (15 °С) –  $1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ . Плотность воздуха при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па и температуре 273 К равна  $1,293 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ . Плотность нефти и нефтепродуктов находится в пределах 700–1100  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$  при температуре 293 К.

Относительная плотность для жидкости при температуре 293 К записывается в виде  $\rho_{277}^{293}$ .

Зависимость относительной плотности жидкости от температуры основана на линейной зависимости:

$$\rho_{277}^T = \rho_{277}^{293} - \alpha \cdot (T - 293). \quad (2.4.20)$$

Уравнение (2.4.20) применимо в относительно небольшом интервале изменения температур и для нефтепродуктов, не содержащих значительное количество твердых парафинов и ароматических углеводородов. Температурная поправка  $\alpha$  рассчитывается по формуле:

$$A = 0,001828 - 0,00132 \cdot \rho_{277}^{293}. \quad (2.4.21)$$

Значения поправки  $\alpha$  представлены в таблице 2.4.1.

В США и Великобритании испытуемый продукт и воду принято брать при температуре 288 К (15 °С), т.е. применять относительную плотность  $\rho_{288}^{288}$ . В этом случае относительная плотность продукта при температуре 293 К рассчитывается по формуле:

$$\rho_{277}^{293} = \rho_{288}^{288} + 5 \cdot \alpha. \quad (2.4.22)$$

**Таблица 2.4.1 – Средние температурные поправки  $\alpha$  на один Кельвин для нефтей и нефтепродуктов**

$\rho_{277}^{293}$	$\alpha$	$\rho_{277}^{293}$	$\alpha$	$\rho_{277}^{293}$	$\alpha$	$\rho_{277}^{293}$	$\alpha$
0,69–0,70	0,00091	0,76–0,77	0,00082	0,83–0,84	0,00072	0,90–0,91	0,00063
0,70–0,71	0,00090	0,77–0,78	0,00080	0,84–0,85	0,00071	0,91–0,92	0,00062
0,71–0,72	0,00088	0,78–0,79	0,00079	0,85–0,86	0,00070	0,92–0,93	0,00061
0,72–0,73	0,00087	0,79–0,80	0,00078	0,86–0,87	0,00069	0,93–0,94	0,00059
0,73–0,74	0,00086	0,80–0,81	0,00076	0,87–0,88	0,00067	0,94–0,95	0,00058
0,74–0,75	0,00084	0,81–0,82	0,00075	0,88–0,89	0,00066	0,95–0,96	0,00057
0,75–0,76	0,00083	0,82–0,83	0,00074	0,89–0,90	0,00065	0,96–0,97	0,00055

Для приближенной оценки значений относительной плотности  $\rho_{288}^{288}$  жидких смесей углеводородов применяют формулу Креза:

$$\rho_{288}^{288} = \frac{1,03 \cdot m_c}{44,29 + m_c}, \quad (2.4.23)$$

где  $m_c$  – молекулярная масса углеводородной смеси.

$$m_c = \sum_{i=1}^n (x_{mi} \cdot m_i) = \sum_{i=1}^n (x_{oi} \cdot m_i), \quad (2.4.24)$$

Относительная плотность нефтепродуктов  $\rho_{288}^T$  при температуре  $T$  может быть найдена по графику, представленному на рисунке 2.4.1 или по уравнению:

$$\rho_{288}^T = \rho_{288}^{288} \cdot [1 + \chi \cdot (288 - T)]. \quad (2.4.25)$$

Таблица 2.4.2 – Значения коэффициента  $\chi$  (2.4.25), от величины  $\rho_{288}^{288}$

$\rho_{288}^{288}$	$\chi$
0,69–0,6999	0,000910
0,70–0,7099	0,000897
0,71–0,7199	0,000884
0,72–0,7299	0,000870

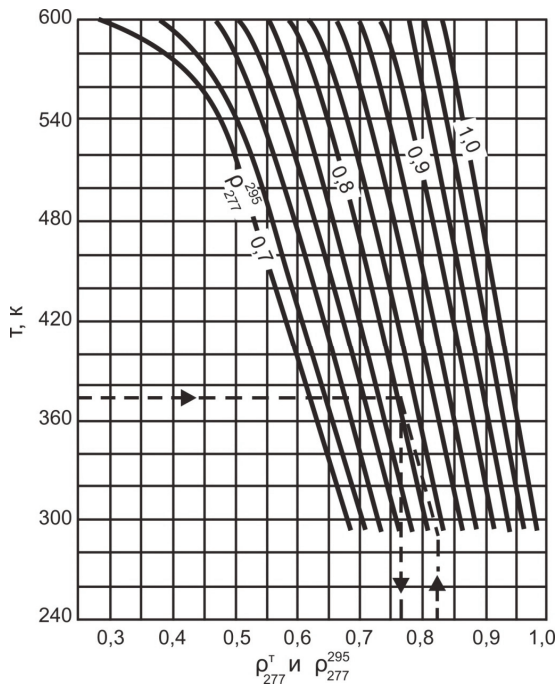


Рисунок 2.4.1 – Зависимость относительной плотности нефтепродуктов от температуры

Относительная плотность узких фракций сернистых нефтей, рассчитывается по формуле:

$$\rho_{277}^{293} = \rho_0 \cdot \left( \frac{T_k - 273}{100} \right)^n, \quad (2.4.26)$$

где  $T_k$  – средняя мольная температура кипения, К.

В выражении (2.4.26) для фракций:

- малосернистых нефтей  $\rho_0 = 0,736$ ,  $n = 0,13$ ;
- сернистых нефтей  $\rho_0 = 0,722$ ,  $n = 0,16$ .

Плотность углеводородной жидкости при кипении:

$$\rho_k = \rho_{кр} \cdot (0,422 \cdot \lg P_{пр} + 1,981), \quad (2.4.27)$$

где  $\rho_{кр}$  – плотность, рассчитанная по формуле (2.4.3) при критических температуре, давлении и факторе сжимаемости  $T = T_{кр}$ ;  $P = P_{кр}$ ;  $z = z_{кр}$ ;  $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$ ,  $z_{кр}$  – критические температура, давление, фактор сжимаемости (см. далее п. 2.6).

Приведенное давление:

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}}, \quad (2.4.28)$$

где  $P$  – давление при котором происходит кипение жидкости.

Плотность смеси жидких нефтепродуктов с достаточной для практики точностью определяют по формуле:

$$\rho_{lc} = \sum_{i=1}^n (\rho_i \cdot y_{oi}), \quad (2.4.29)$$

где  $\rho_{lc}$  – плотность  $i$ -го компонента смеси,  $y_{oi}$  – объемная доля  $i$ -го компонента в смеси.

## 2.5. Температура кипения

Известны средние температуры кипения смеси жидких углеводородов:

– мольная:

$$T_k = \sum_{i=1}^n (x_{mi} \cdot T_{ki}); \quad (2.5.1)$$

– массовая:

$$T_{км} = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot T_{ki}); \quad (2.5.2)$$

– объемная:

$$T_{ко} = \sum_{i=1}^n (x_{oi} \cdot T_{ki}); \quad (2.5.3)$$

– кубическая:

$$T_{\text{КК}} = \left[ \sum_{i=1}^n \left( T_{\text{Ки}}^{\frac{1}{3}} \cdot x_i \right) \right]^3; \quad (2.5.4)$$

– *среднеусредненная*:

$$T_{\text{Ку}} = 0,5 \cdot (T_{\text{КМ}} + T_{\text{КК}}), \quad (2.5.5)$$

где  $x_{mi}$ ,  $x_i$ ,  $x_{oi}$  – мольная, массовая и объемная доли  $i$ -го компонента;  
 $T_{\text{Ки}}$  – температура кипения узких фракций, кипящих в 30-градусных интервалах  $\Delta T = T_2 - T_1$ :

$$T_{\text{Ки}} = 0,5 \cdot (T_1 + T_2), \quad (2.5.6)$$

или температура кипения индивидуального  $i$ -го компонента.

Для расчета температуры кипения нормальных парафиновых углеводородов используется уравнение Эдвина – Кокса:

$$\lg T_{\text{Ки}} = 1,07575 + 0,949 \lg m - 0,101 \cdot (\lg m)^2, \quad (2.5.7)$$

где  $m$  – молекулярная масса углеводорода.

Температура кипения углеводородов  $C_1$ – $C_{20}$  при давлении  $1,01325 \cdot 10^5$  Па можно рассчитать с точностью  $\pm 1$  К по формуле:

$$T_{\text{Ки}} = (193,3 - 0,05 \cdot n) \cdot (n - 1)^{0,91} - 121 \cdot n + 232,7, \quad (2.5.8)$$

где  $n$  – число атомов углерода в компоненте.

**Таблица 2.5.1 – Функциональная зависимость расчета теплофизических свойств смесей углеводородов от средней температуры кипения**

Теплофизическое свойство	Средняя температура кипения
Вязкость, теплоемкость жидкости	Объемная
Критическая температура	Массовая
Псевдокритическая температура, коэффициент теплового расширения жидкостей	Мольная
Средняя молекулярная масса, характеризующий фактор, псевдокритическое давление, теплота сгорания	Среднеусредненная

## 2.6. Критические и псевдокритические температуры, давление, молекулярный объем и фактор сжимаемости

*Критической температурой чистого вещества называется максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы могут сосуществовать в равновесии.* При критической температуре средняя кинетическая энергия молекул становится равной потенциальной энергии их притяжения.

Приближенно критическая температура  $T_{\text{Кри}}$  индивидуальных углеводородов от  $C_1$  до  $C_{15}$  в К рассчитывают по формуле:

$$T_{\text{Кри}} = \frac{391,7 \cdot (n-1)}{2,645 + (n-1)^{0,785}} + 190,7, \quad (2.6.1)$$

где  $n$  – число атомов углерода в компоненте.

Критическую температуру *нормальных парафиновых углеводородов* определяют по уравнению:

$$T_{\text{кpi}} = 101,83 \cdot (lgm)^2 + 101,34 \cdot lgm - 343, \quad (2.6.2)$$

где  $m$  – молекулярная масса.

Критическую температуру *n-алкановых углеводородов* можно рассчитать по уравнениям:

– *Гульдберга-Гюн:*

$$T_{\text{кpi}} = 1,667 \cdot T_{\text{ki}}; \quad (2.6.3)$$

– *Тиличеева-Татевского:*

$$T_{\text{кpi}} = \frac{93,666 \cdot n}{1 + 0,1065 \cdot n} + 164,87; \quad (2.6.4)$$

– *Мамедова:*

$$T_{\text{кpi}} = T_{\text{ki}} \cdot \left( 1,79 - \frac{m-2}{175,88-1,17 \cdot m} \right), \quad (2.6.5)$$

где  $T_{\text{ki}}$  – температура кипения углеводорода;  $n$  – число атомов углерода в компоненте;  $m$  – молекулярная масса.

Критическую температуру *ароматических углеводородов* определяют по формуле:

$$T_{\text{кpi}} = T_{\text{ki}} \cdot \left( 2,1 - \frac{0,001 \cdot T_{\text{ki}}}{\rho_{288}^{288}} \right). \quad (2.6.6)$$

Критическую температуру углеводородных соединений, температура кипения которых при нормальном давлении ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па) не превышает 235 К, можно рассчитать из выражения:

$$T_{\text{кpi}} = 1,7 \cdot T_{\text{ki}} - 2. \quad (2.6.7)$$

Если температура кипения при нормальном давлении находится в пределах 235 ÷ 600 К, то критическую температуру рассчитывают по следующим формулам для:

– *алкенов и алканов:*

$$T_{\text{кpi}} = 1,027 \cdot T_{\text{ki}} + 159; \quad (2.6.8)$$

– *ароматики и нафтенов:*

$$T_{\text{кpi}} = 1,41 \cdot T_{\text{ki}} + 66 - b \cdot (0,383 \cdot T_{\text{ki}} - 93), \quad (2.6.9)$$

$$b = \frac{n'}{\sum_{i=1}^n n^i}; \quad (2.6.10)$$

где  $n'$  – число атомов углерода, находящихся вне кольца;  $\sum_{i=1}^n n^i$  – общее число атомов углерода в соединении.

Для определения критической температуры *индивидуальных углеводородов* в области 220–780 К применяют уравнение *Нокея*:

$$T_{\text{кpi}} = 1,18 + 0,3 \cdot (\lg \rho_{\text{лki}} - 3) + 0,62 \cdot \lg T_{\text{ки}}, \quad (2.6.11)$$

где  $\rho_{\text{лki}}$  – плотность углеводорода при его кипении.

Критическую температуру *всех углеводородов, кроме ароматических*, можно найти *по уравнениям*:

– *Паркера и Макки*:

$$T_{\text{кpi}} = 1,05 \cdot T_{\text{ки}} + 146; \quad (2.6.12)$$

– *Максвелла*:

$$\lg(T_{\text{кpi}} + 150) = 0,634 \cdot \lg T_{\text{ки}} + 1,214. \quad (2.6.13)$$

Критическая температура  $T_{\text{кpi}}$  молекулярная масса  $m$  и плотность  $\rho_{\text{лki}}$  жидкости при ее кипении связаны соотношением:

$$\frac{T_{\text{нпи}}}{T_{\text{кpi}}} = 0,9812 \cdot \left( \frac{m}{\rho_{\text{лki}}} \right)^{0,18}, \quad (2.6.14)$$

где  $T_{\text{нпи}}$  – температура, при которой жидкость находится в равновесии с паром при давлении  $1,01325 \cdot 10^5$  Па.

Критическая температура  $T_{\text{кpi}}$  зависит от поверхностного натяжения  $\sigma_T$  и плотности жидкой фазы  $\rho_{\text{лT}}$  при температуре  $T$ :

$$21,2 \cdot (T_{\text{кpi}} - T - 6) = \sigma_T \cdot \left( \frac{m}{\rho_{\text{лT}}} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.6.15)$$

*Псевдокритическую температуру многокомпонентной смеси углеводородов определяют по уравнению Страуса*:

$$T_{\text{кр}} = \sum_{i=1}^n (u_{mi} \cdot T_{\text{кpi}}). \quad (2.6.16)$$

*Псевдокритическую температуру для многокомпонентных смесей из углеводородов, средняя молярная масса которых  $m_c$  находится в пределах от 16 до 26*, можно определить по формуле:

$$T_{\text{кр}} = 5,4 \cdot m_c + 105,5. \quad (2.6.17)$$

*Критическим давлением называется давление, при котором вещество еще может находиться в жидком состоянии при критической температуре. Другими словами, это давление насыщенного пара при критической температуре.*

Критическое давление определяется:

– для нормальных алкановых углеводородов по уравнению Тилчевского и Татевского:

$$P_{\text{кpi}} = 10^6 \cdot (7,022 - 0,008 \cdot T_{\text{кpi}}); \quad (2.6.18)$$

– для углеводородов  $C_2 - C_5$  по уравнению Фроста:

$$P_{\text{кpi}} = 10^5 \cdot [49,2 - (T_{\text{кpi}} - 300) \cdot 0,095]; \quad (2.6.19)$$

– для углеводородов от  $C_1$  до  $C_{15}$  (в МПа) по формуле:

$$P_{\text{кри}} = \frac{495,1}{7,977 \cdot n^{1,2}}; \quad (2.6.20)$$

– для алифатических углеводородов по формуле Тодеса:

$$P_{\text{кри}} = \frac{10^5 \cdot a}{27 \cdot b}, \quad (2.6.21)$$

где  $a, b$  константы уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{4,03 \cdot R_{\text{const}}^2 \cdot T_{\text{кри}}}{P_{\text{кри}}}, \quad (2.6.22)$$

$$b = \frac{121 \cdot R_{\text{const}} \cdot T_{\text{кри}}}{P_{\text{кри}}}; \quad (2.6.23)$$

– для циклических углеводородов по формуле Герцога:

$$\lg P_{\text{кри}} = 5 + A + B \cdot \lg P, \quad (2.6.24)$$

в которой  $P$  – парадор;  $A, B$  – const для ациклических углеводородов  $A = 3,048; B = -0,653$ ; для ароматических циклических углеводородов (кроме дифенила) и систем с конденсированными циклами  $A = 3,858; B = -0,921$ .

Критическое давление (Па) для углеводородов (см. табл. 2.6.1) рассчитывается по уравнению Льюиса:

$$P_{\text{кри}} = K' \cdot \frac{10^5 \cdot T_{\text{кри}}}{m}, \quad (2.6.25)$$

**Таблица 2.6.1 – Значения константы  $K'$  в уравнении Льюиса**

Углеводород или нефтепродукт	$K'$	Углеводород или нефтепродукт	$K'$
Н-парафины (бутан и более тяжелые)	5,06	Ароматические без боковых цепей	6,22
Изо-парафиновые	5,1–5,3	Насыщенные циклические углеводороды	6,05
Нафтеновые	6,0	Нефтепродукты прямой перегонки	6,3–6,4
Ароматические	6,5–7,0	Крекинг-керосин	6,8–7,0

Критическое давление углеводородов (кроме нафтеновых и ароматических) с температурой кипения  $T_{\text{ки}} = 236 \div 600$  К при давлении 1,01325 Па рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{кри}} = \frac{20,8 \cdot 10^5 \cdot T_{\text{кри}}}{10^3 \cdot \vartheta_{\text{кри}} - 8}, \quad (2.6.26)$$

или по формуле Герцога:

$$P_{\text{кри}} = \frac{21,75 \cdot 10^5 \cdot T_{\text{кри}}}{\vartheta_{\text{кри}}}, \quad (2.6.27)$$

где  $\vartheta_{\text{кри}}$  – мольный объем ( $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ) при критических температуре и давлении (расчет см. далее в настоящем разделе).

В практике расчетов и исследования углеводородных систем применяют *псевдокритическое давление*, которое рассчитывают по *правилу Кея*:

$$P_{кр} = \sum_{i=1}^n (u_{mi} \cdot P_{кри}), \quad (2.6.28)$$

где  $u_{mi}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в смеси.

Псевдокритическое давление для *многокомпонентных смесей из углеводородов, средняя мольная масса которых  $m_c = 16 \div 26$* , можно определить по формуле:

$$P_{кр} = 10^5 \cdot (50 - 0,145 \cdot m_c). \quad (2.6.29)$$

Псевдокритическое давление для *природных газовых смесей*:

$$P_{кр} = 6895 \cdot 10^5 \cdot (710 - 2,07 \cdot m_c). \quad (2.6.30)$$

*Критические параметры вещества связаны соотношением*:

$$z_{кри} = \frac{P_{кри} \cdot \vartheta_{кри}}{T_{кри}}. \quad (2.6.31)$$

Для всех газов, удовлетворяющих уравнению состояния Ван-дер-Ваальса,  $z_{кри} = 0,375$ . Для паров углеводородов, тяжелее пропана  $z_{кри} = 0,27$ . Для водорода  $z_{кри} = 0,303$ .

*Критический объем  $\vartheta$  – объем, который занимает вещество при критических давлениях и температуре.*

Критический объем не поддается точному определению по той причине, что в критической точке ничтожно малые изменения давления влекут за собой большие изменения объема.

*Критический мольный объем углеводородов ( $\frac{м^3}{кмоль}$ ) рассчитывают:*

– для углеводородов от  $C_3$  до  $C_{16}$  по формуле:

$$\vartheta_{кри} = 58 \cdot n + 22, \quad (2.6.32)$$

где число атомов углерода  $n$  – в молекуле;

– для всех углеводородов приближенно по формуле:

$$\vartheta_{кри} = 10^{-3} \cdot \left( 208 \cdot \frac{T_{кри}}{P_{кри}} + 8 \right); \quad (2.6.33)$$

– для алифатических углеводородов:

$$\vartheta_{кри} = 10^{-3} \cdot \beta \cdot b, \quad (2.6.34)$$

где  $b$  – константа Ван-дер-Ваальса;  $\beta$  – коэффициент, зависящий от числа атомов углерода  $n$  – и их расположения в молекуле углеводорода:

– для нормальных насыщенных алифатических углеводородов:

$$\beta = 0,785 - 0,013 \cdot n; \quad (2.6.35)$$

– для насыщенных алифатических углеводородов с боковыми цепями:

$$\beta' = 0,810 - 0,014 \cdot n; \quad (2.6.36)$$



– для ненасыщенных алифатических углеводов:

$$\beta = 0,993 \cdot \beta'; \quad (2.6.37)$$

– для нормальных парафиновых углеводов в парообразном состоянии:

$$\vartheta_{\text{кри}i} = 0,0043 \cdot m_i, \quad (2.6.38)$$

где  $m_i$  – молекулярная масса;

– как функция объема вещества в состоянии кипения по уравнению Бенсона:

$$\vartheta_{\text{кри}i} = \vartheta_{\text{ки}i} \cdot [0,422 \cdot (\lg P_{\text{кри}i} - 5) + 1,981], \quad (2.6.39)$$

где  $\vartheta_{\text{ки}i}$  – мольный объем вещества в состоянии кипения  $\left(\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}\right)$ ;

$$\vartheta_{\text{ки}i} = \frac{m_i}{\rho_{\text{л}киi}}, \quad (2.6.40)$$

где  $\rho_{\text{л}киi}$  – плотность жидкой фазы в состоянии кипения  $\left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right)$ ;

$$\rho_{\text{л}киi} = \rho_{\text{кри}i} \cdot [0,422 \cdot \lg P_{\text{пр}ли} + 1,981], \quad (2.6.41)$$

$$P_{\text{пр}ли} = \frac{P_{\text{к}лиi}}{P_{\text{кри}i}}, \quad (2.6.42)$$

где  $P_{\text{к}лиi}$  – давление, при котором происходит кипение жидкой фазы;  $\rho_{\text{кри}i}$  – критическая плотность:

$$\rho_{\text{кри}i} = \frac{P_{\text{кри}i} \cdot m_i}{R_{\text{const}} \cdot T_{\text{кри}i} \cdot z_{\text{кри}i}} = \frac{P_{\text{кри}i}}{R_i \cdot T_{\text{кри}i} \cdot z_{\text{кри}i}}, \quad (2.6.43)$$

где  $R_{\text{const}} = 8314,41 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;  $R_i$  – газовая постоянная  $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right)$ ;  $z_{\text{кри}i}$  – критический фактор сжимаемости.

Отношение критической плотности  $\rho_{\text{кри}i}$  к его плотности  $\rho_{T_i}$  при температуре  $T$ :

$$\frac{\rho_{T_i}}{\rho_{\text{кри}i}} = 3,95 - 1,95 \cdot \frac{T}{T_{\text{кри}i}}. \quad (2.6.44)$$

Уравнение Филиппова связывает критическое давление, температуру и плотность:

$$P_{\text{кри}i} \cdot m_{\text{кри}i} = 2,5766 \cdot R_{\text{const}} \cdot T_{\text{кри}i} \cdot \rho_{\text{кри}i}. \quad (2.6.45)$$

По уравнению Ван-дер-Ваальса для неуглеводородных газов:

$$z_{\text{кри}i} \approx \frac{P_{\text{кри}i} \cdot \vartheta_{\text{кри}i}}{R_{\text{const}} \cdot T_{\text{кри}i}} = 0,375. \quad (2.6.46)$$

Значения фактора сжимаемости  $z_{кpi}$  для углеводородов находятся в пределах от 0,27 до 0,29, поэтому уравнение (2.6.46) неприменимо для расчетов  $z_{кpi}$  для углеводородов.

*Критический фактор сжимаемости для углеводородов* рассчитывается по формуле:

$$z_{кpi} = 0,371 - 0,0343 \frac{\lg P_{кpi} - 5}{\frac{T_{кpi}}{T_{ки}} - 1}, \quad (2.6.47)$$

где  $T_{ки}$  – температура кипения, К.

Для паров углеводородов отношение плотности вещества в критическом состоянии  $\rho_{кpi}$  к его плотности при нормальных условиях  $\rho_{0i}$  (давление  $1,01325 \cdot 10^5$  Па, температура 273,15 К) приблизительно равно значению критического фактора сжимаемости  $z_{кpi}$ .

$$z_{кpi} \approx \frac{\rho_{кpi}}{\rho_{0i}} = 0,255. \quad (2.6.48)$$

*Псевдокритический фактор сжимаемости углеводородной смеси* рассчитывается по формуле:

$$z_{кpi} = \sum_{i=1}^n (u_{mi} \cdot z_{кpi}). \quad (2.6.49)$$

## 2.7. Давление насыщенных паров

*Давление насыщенного пара* – давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидкой фазой при определенной температуре.

Давление насыщенных паров при температуре кипения  $T_{ки}$  рассчитывается для:

– *нормальных парафиновых углеводородов по формуле Вильсона:*

$$\lg P_{нп} = 5,006 + A \cdot B, \quad (2.7.1)$$

где

$$A = \frac{T_{ки} - 43}{0,3091 - 0,00021 \cdot (T_{ки} - 43)}, \quad (2.7.2)$$

$$B = \frac{1}{T_{ки} - 43} - \frac{1}{T - 43}, \quad (2.7.3)$$

где  $T_{ки}$  – температура кипения, К;

– *чистых углеводородов по уравнению:*

$$\lg \left( \frac{P_{нпi}}{P_{кpi}} \right) = \left[ \beta - 0,015 + 1,397 \cdot (T_{пpi} - \delta)^2 + 5,813 \cdot (T_{пpi} - \delta)^4 \right] \times \left( 1 - \frac{1}{T_{пpi}} \right), \quad (2.7.4)$$

где

$$\frac{P_{\text{нп}i}}{P_{\text{кр}i}} = P_{\text{пр.нп}}, \quad (2.7.5)$$

$$\Delta = -0,1018 + 0,3806 \cdot \beta - 0,02861 \cdot \beta^2, \quad (2.7.6)$$

$$B = T_{\text{пр.к}i} \cdot \lg(0,96784 \cdot P_{\text{кр}i}) / (1 - T_{\text{пр.к}i}), \quad (2.7.7)$$

$$T_{\text{пр.к}i} = \frac{T_{\text{к}i}}{T_{\text{кр}i}}, \quad (2.7.8)$$

$$T_{\text{пр.}i} = \frac{T}{T_{\text{кр}i}}, \quad (2.7.9)$$

(на рисунке 2.7 представлены зависимости давления насыщенных паров индивидуальных углеводородов  $P_{\text{нп}i}$  в зависимости от давления и температуры);

– бензина:

$$\lg P_{\text{нп}} \approx 9,22 - \frac{1540}{T}; \quad (2.7.10)$$

– дизельного топлива зимнего:

$$\lg P_{\text{нп}} \approx 9,18 - \frac{2059}{T}; \quad (2.7.11)$$

– дизельного топлива летнего:

$$\lg P_{\text{нп}} \approx 9,54 - \frac{2360}{T}; \quad (2.7.12)$$

– моторных топлив при давлении  $1,01325 \cdot 10^5$  Па и  $T = 273$  К:

$$\lg P_{\text{нп}} = 13,43 - \frac{4770}{841 - T_{\text{к}}}; \quad (2.7.13)$$

– органических и неорганических соединений по формуле Фиштина:

$$\lg \frac{P_{\text{нп}}}{P_{\text{к}}} = \left[ \frac{-K \cdot (\lg P_{\text{кр}} - 4,9915) \cdot (T_{\text{к}} - 273 + C)}{T_{\text{к}} \cdot \left(1 - \frac{T_{\text{к}}}{T_{\text{кр}}}\right)} \right] \cdot \left( \frac{T_{\text{к}} - T}{T - 273} \right), \quad (2.7.14)$$

где  $P_{\text{к}}$  – давление насыщенного пара при температуре кипения  $T_{\text{к}}$ ;  $K$  – поправочный коэффициент (табл. 2.7.1);  $C$  – константы для различных групп веществ.

**Таблица 2.7.1 – Значения поправочного коэффициента  $K$**

Температура кипения $T_{\text{к}}$ , К	Коэффициент $K$
< 200	1,020
200–300	1,050
> 300	1,045

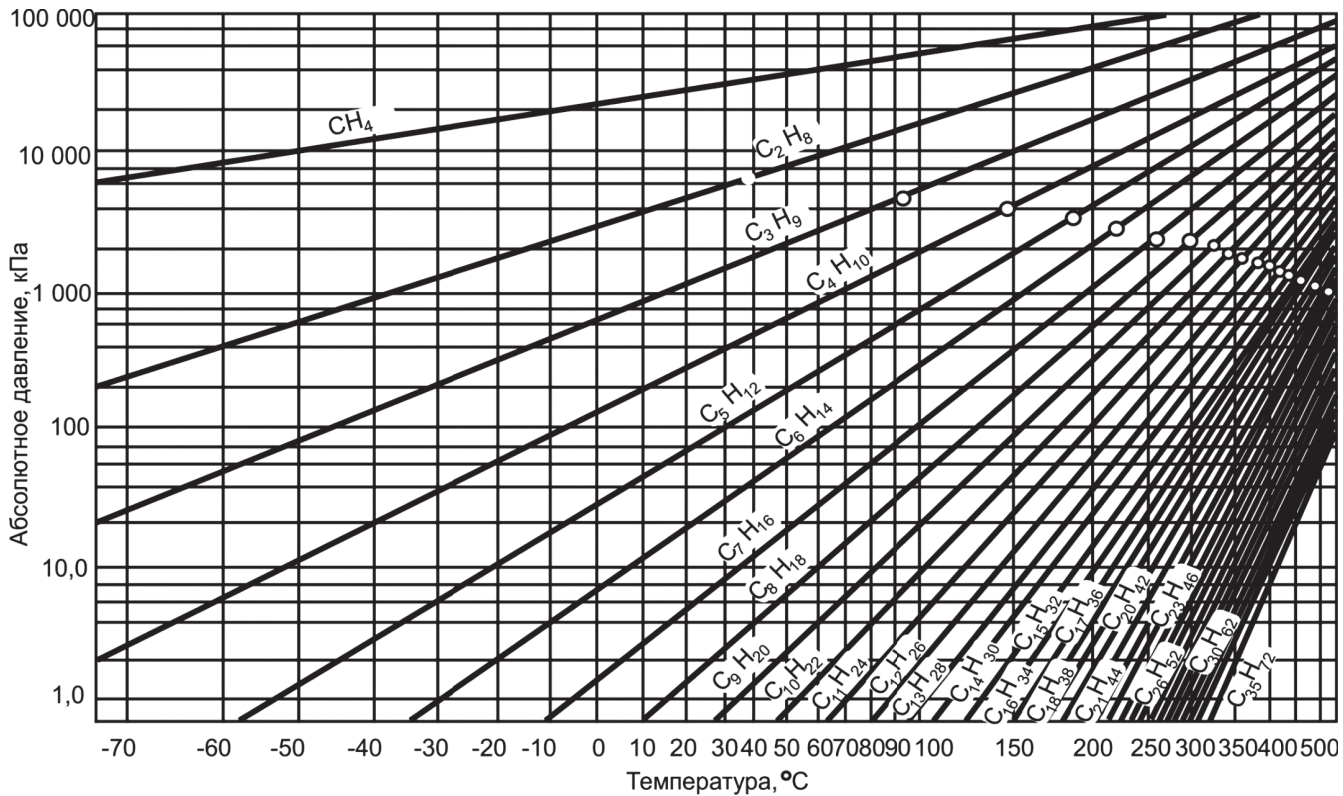


Рисунок 2.7 – Давление насыщенных паров углеводородов R<sub>n</sub>i в зависимости от температуры

Константа  $C$  рассчитывается в  $K$  для:

- одноатомных паров и веществ, кипящих ниже 123 К:

$$C = 273,3 - 0,034 \cdot T_{\text{к}}; \quad (2.7.15)$$

- органических и неорганических веществ, кипящих в интервале 123–263 К:

$$C = 291,8 - 0,197 \cdot T_{\text{к}}. \quad (2.7.16)$$

Для органических и металлорганических соединений (исключая многоатомные спирты, которые кипят в интервале температур 263–573 К) значение константы  $C$  принимаются по данным таблицы 2.7.2.

Для неорганических веществ и спиртов, кипящих при температуре 263 К в расчетах можно принять  $C = 230$ .

**Таблица 2.7.2 – Значения константы  $C$**

$T_{\text{к}}, K$	$C, K$	$T_{\text{к}}, K$	$C, K$	$T_{\text{к}}, K$	$C, K$
263	238	373	221	493	189
273	237	393	217	513	183
293	236	413	212	533	177
313	232	433	206	553	171
333	228	453	200	573	165
353	225	473	195		

Давление насыщенных паров (Па) при температуре  $T$  *n*-алканов и узких нефтяных фракций определяют по формуле Ашворта:

$$\lg(P_{\text{нп}} - 3158) = 7,7615 - \frac{2,68 \cdot \alpha'}{\beta'}, \quad (2.7.17)$$

в которой:

$$\alpha' = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6} - 1, \quad (2.7.18)$$

$$\beta' = \frac{1250}{\sqrt{T_{\text{к0}}^2 + 108000} - 307,6} - 1, \quad (2.7.19)$$

где  $T_{\text{к0}}$  – температура кипения (К) при давлении  $1,01325 \cdot 10^5$  Па. Формула (11.17) неприменима при давлениях выше атмосферного.

Для большинства углеводородов, расчет может выполняться по уравнению Риделя:

$$P_{\text{нп}i} = \frac{P_{\text{кп}i}}{10^{0,118 \cdot \beta_i - 7 \cdot \lg T_{\text{п}i} + (\alpha_i - 7) \cdot (0,0364 \cdot \beta_i - \lg T_{\text{п}i})}}, \quad (2.7.20)$$

в котором коэффициенты  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  рассчитываются по формулам:

$$\alpha_i = 7 + \frac{1 - 3,72 \cdot Z_{\text{кп}i}}{0,26 \cdot Z_{\text{кп}i}}, \quad (2.7.21)$$

$$B_i = \frac{36}{T_{\text{пр}i}} - 35 - T_{\text{пр}i}^6 + 421 \cdot \ln T_{\text{пр}i}, \quad (2.7.22)$$

$$T_{\text{пр}i} = \frac{T}{T_{\text{кр}i}}, \quad (2.7.23)$$

$$P_{\text{пр}i} = \frac{P}{P_{\text{кр}i}}. \quad (2.7.24)$$

Критические давление  $P_{\text{кр}i}$ , температура  $T_{\text{кр}i}$ , фактор сжимаемости  $Z_{\text{кр}i}$  рассчитываются по формулам в п. 2.6, для некоторых индивидуальных углеводов их величины приведены в таблице 2.7.3.

**Таблица 2.7.3 – Основные постоянные величины углеводородных газов**

Наименование компонента	$m_i$	$T_{\text{кр}i}$ , К	$P_{\text{кр}i} \cdot 10^{-3}$ , Па	$z_{\text{кр}i}$
Метан	16,04	190,553	4605,795	0,288
Этан	30,07	305,43	4881,456	0,285
Пропан	44,09	369,82	4250,673	0,281
Бутан	58,12	425,16	3797,451	0,274
Изобутан	58,12	408,13	3648,339	0,283
Пентан	72,15	469,65	3369,735	0,262
Изопентан	72,15	460,39	3382,488	0,270
Гексан	86,18	507,35	3031,632	0,264
Гептан	100,20	540,15	2736,990	0,263
Октан	114,22	568,76	2486,835	0,259
Нонан	128,26	594,56	2288,631	0,254
Декан	142,29	617,50	2104,245	0,274

## 2.8. Поверхностное натяжение

*Поверхностное натяжение* – термодинамическая характеристика поверхности раздела двух фаз (тел), определяемая работой обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. *Измеряется в*  $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$ ,  $\frac{\text{Н}}{\text{м}}$ .

В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение можно рассматривать также как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объемах фаз.

Поверхностное натяжение на границе двух конденсируемых фаз обычно называют *межфазным натяжением*.

Работа образования новой поверхности затрачивается на преодоление сил межмолекулярного сцепления (*когезии*) при переходе молекул вещества из объема тела в поверхностный слой.

Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю (как в объеме тела) и направлена внутрь той фазы, в которой силы сцепления больше.

Таким образом, поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое, или избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объемах фаз.

Для подвижных жидкостей поверхностное натяжение – величина, тождественно равная *свободной поверхностной энергии*.

Благодаря поверхностному натяжению жидкости при отсутствии внешних воздействий принимают форму шара.

Величина поверхностного натяжения не зависит от величины и формы поверхности, если объемы фаз достаточно велики по сравнению с размерами молекул.

При повышении температуры, а также под воздействием поверхностно-активных веществ оно уменьшается.

Для углеводородов величина поверхностного натяжения увеличивается от насыщенных парафиновых углеводородов к ненасыщенным нафтеновым и, наконец, к ароматическим углеводородам.

Поверхностное натяжение углеводородной жидкости под ее паром рассчитывается по формуле:

$$\Sigma = \frac{\sigma' \cdot V_M^{\frac{2}{3}}}{100}, \quad (2.8.1)$$

$$V_M^{\frac{2}{3}} = 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{кр} - T - 6), \quad (2.8.2)$$

$$\begin{aligned} \Sigma' &= 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{кр} - T) \cdot \left( \frac{\rho_l - \rho_g}{m} \right)^{\frac{2}{3}} \approx \\ &\approx 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{кр} - T) \cdot \left( \frac{\rho_l}{m} \right)^{\frac{2}{3}}. \end{aligned} \quad (2.8.3)$$

или

$$\sigma' = 0,01085 \cdot T_{кр} \cdot \left( \frac{\rho_l - \rho_g}{m} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2.8.4)$$

В уравнениях (2.8.2) – (2.8.4)  $T_{кр} \geq 20$  °C;  $T$  – текущая температура жидкости, °C;  $T_{кр}$  – температура кипения, °C;  $\rho_l$ ,  $\rho_g$  – плотность жидкой и газовой фаз,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $m$  – молекулярная масса.

При изменении температуры пересчет поверхностного натяжения производится по соотношению:

$$\frac{\Sigma_2}{\Sigma_1} = \left( \frac{T_{кр} - T_2}{T_{кр} - T_1} \right)^n, \quad (2.8.5)$$

где  $n = 1,2$  для неассоциированных жидкостей;  $n < 1,2$  для ассоциированных жидкостей.

*Неассоциированные жидкости* имеют малые значения относительной диэлектрической проницаемости, независящие от температуры, дипольные моменты их молекул равны нулю (гексан, бензол и др. неполярные углеводороды).

*Ассоциированные жидкости* обладают большой полярностью, практически несжимаемы, относительная диэлектрическая проницаемость зависит от температуры (вода, спирты и др.). В ассоциированных жидкостях образуются комплексы из значительного числа молекул.

Величина относительной диэлектрической проницаемости изменяется от 2 для неполярных углеводородов до 81 у воды.

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, и при критической температуре равняется нулю. С повышением давления поверхностное натяжение также снижается. Исключением является система гелий над жидкостью, в которой с повышением давления поверхностное натяжение возрастает.

Зависимость поверхностного натяжения от парахора  $\Pi_c$  (см. далее п. 2.7):

$$\Sigma = 10^{-15} \cdot \left( \Pi_c \cdot \frac{\rho_l - \rho_g}{m} \right)^4, \quad (2.8.6)$$

$$\Pi_c = \sum_{i=1}^n (x_{mi} \cdot \Pi_i), \quad (2.8.7)$$

где  $\Pi_c$  – парахор смеси;  $\Pi_i$  – парахор  $i$ -го компонента. Формула (2.8.6) применима, если полученные значения поверхностного натяжения не превышают  $0,85 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$ .

Эмпирические зависимости поверхностного натяжения от параметров кипения и критических параметров:

$$\Sigma_k = 65,6 \cdot 10^{-5} \cdot r \cdot \rho_{lk}, \quad (2.8.8)$$

$$\Sigma_{кр} = 45 \cdot 10^{-10} \cdot P_{кр}, \quad (2.8.9)$$

$$\Sigma_k = \frac{1}{6,5 \cdot 10^6} (0,01 \cdot P_{кр} + 12 \cdot T_k) \cdot \lg T_k, \quad (2.8.10)$$

где  $r$  – теплота парообразования (см. далее п. 2.14),  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ ;  $\rho_{lk}$  – плотность жидкости при кипении,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $P_{кр}$  – критическое давление, Па;  $T_k$  – температура кипения, К.

Поверхностное натяжение нефтепродуктов с относительной плотностью  $\rho_{277}^{293} = 0,6 \div 0,92$ .

$$\Sigma = 10^{-5} \cdot (5 \cdot \rho_{277}^{293} - 15). \quad (2.8.11)$$

Поверхностное натяжение нефтепродуктов – функция температуры:

$$\Sigma = \sigma_0 - 10^{-3} \cdot K \cdot (T - T_0), \quad (2.8.12)$$

где  $K = 0,07 - 0,1$ .

Поверхностное натяжение нефтепродуктов в интервале температур от 243 до 373 К.