

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПАРОВ

Для эффективного проведения переработки нефте-газоконденсатного сырья и получения качественных топливных фракций определение теплофизических свойств сырья и теплоносителя имеет важное значение, поскольку основные технологические процессы связаны с такими тепломассообменными процессами как перегонка, нагревание, охлаждение и т.п. Расчет тепломассообменных процессов соответственно базируется на знании тепловых свойств. Теплоемкость углеводородов существенно зависит от их химического состава, и ее точное значение может быть получено только постановкой специального эксперимента. Обобщение экспериментальных материалов позволило к сегодняшнему дню иметь серию графиков и справочных таблиц, которые нашли широкое применение в нефтепереработке [1-5].

Теплоемкость углеводородных газов и нефтяных паров в отличие от жидких нефтепродуктов зависит не только от их химического состава и температуры, но и от давления. Для идеальных газов изобарная массовая теплоемкость (C_p) больше изохорной (C_v), т. е.

$$C_p - C_v = R, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, равная 8,315 кДж/(кг·К).

Такое же соотношение справедливо для истинной мольной теплоемкости

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = \bar{R}, \quad (2)$$

где \bar{C}_p и \bar{C}_v — истинные мольные теплоемкости соответственно при постоянном давлении и объеме, кДж/(кмоль·К); \bar{R} — универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль·К.).

Истинные мольные теплоемкости определяются по формулам

$$\bar{C}_p = M \cdot C_p \quad \text{и} \quad \bar{C}_v = M \cdot C_v, \quad (3)$$

где M — молекулярная масса нефтепродукта.

Истинная мольная теплоемкость газообразных углеводородов с повышением температуры и молекулярной массы возрастает. При одном и том же числе углеродных атомов в молекуле наибольшая теплоемкость соответствует углеводородам парафинового ряда [6].

Удельную массовую теплоемкость нефтепродукта в паровой фазе при атмосферном давлении можно рассчитать по уравнению Бальке и Кэй [6]:

$$C_p = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541} (1,8T + 211)(0,146K - 0,41), \quad [\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})], \quad (4)$$

где K - характеристический коэффициент; ρ_{15}^{15} - относительная плотность нефтепродукта; T - температура при которой определяется теплоемкость, К.

В таблице 1 приведены значения теплоемкости определенные по уравнению Бальке и Кэй при температуре $T=293$ К.

При определении теплоемкости нефтепродуктов необходимо определение их плотности при заданной температуре.

Плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. Эта зависимость имеет линейный характер и хорошо описывается формулой Д.И.Менделеева

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20), \quad (5)$$

где ρ_4^t - относительная плотность нефтепродукта при заданной температуре t ; ρ_4^{20} - относительная плотность нефтепродукта при стандартной температуре (20 °С); t - температура при которой определяется плотность нефтепродукта, °С; α - средняя температурная поправка плотности для нефтепродуктов (по справочнику).

Выше приведенное уравнение справедливо в интервале температуре от 0 до 150 °С. Для интервала температур до 300 °С рекомендовано уравнение А.К.Мановяна

$$\rho_4^t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{|t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)|}{1000} \cdot (t - 20). \quad (6)$$

В таблице 2 приведено изменение плотности и теплоемкости метана зависимости от изменения заданной температуры. Расчеты по определению теплоемкости проведены по выше приведенному уравнению А.К.Мановяна.

Таблица 2

Изменение плотности и теплоемкости метана зависимости от заданной температуры

t °С	ρ_{15}^{15} , кг/м ³	C_p , кДж/(кг·К)
20	0,7218	2,0621
40	0,7043	2,1742
60	0,6867	2,2874
80	0,6692	2,4016
100	0,6516	2,5170
120	0,6341	2,6334
140	0,6166	2,7508
160	0,5991	2,8694
180	0,5816	2,9890
200	0,5641	3,1096

Таблица 1

Результаты определения теплоемкости газов по уравнению Бальке и Кэй (при температуре $T=293$ К)

Газы	C_p , кДж/(кг·К)
Метан	2,0621
Этан	1,6615
Пропан	1,2444
Бутан	0,8150

Широко известна методика расчета теплоемкости жидких нефтепродуктов американского ученого Крэга [3], который работал в области определения тепловых свойств нефтяных фракций:

$$C = \left(4,187 / \sqrt{\rho_{15}^{15}} \right) * (0,00081 * t), \quad (7)$$

где t - температура, °С; C - удельная теплоемкость, кДж/(кг·К).

Впоследствии им же была получена уточненная зависимость, более полно учитывающая химический состав фракции путем ввода в расчет фактора парафинистости K .

Теплоемкость газообразных предельных углеводородов C_p , кДж/(кмоль·К) в зависимости от числа N углеродных атомов в молекуле [4], можно определить по формуле

$$C_p = 1,3314 + 10,8857N. \quad (8)$$

Для расчета средней теплоемкости жидких нефтепродуктов предложены уравнения:

$$C_p = 1,444 + 0,00371(T - 273) * (2,1 - \rho_{15}^{15}), \quad \text{кДж/(кг·К)}; \quad (9)$$

$$C_p = \left[(0,403 + 0,009t) / \sqrt{\rho_{15}^{15}} \right] * (0,0547 K_x + 0,35), \quad \text{ккал/(кг·°C)}, \quad (10)$$

где T , t — температуры, выраженные в K и $°C$ соответственно; K_x — характеризующий фактор.

Нами исследованы методики расчетов и проведены расчеты по определению теплоемкости углеводородных фракций (C_p) атмосферной перегонки, нефти и газоконденсатного сырья, а также их смесей. В литературах приводится обзор и рекомендуется довольно большое число формул и методов для расчета C_p фракций при атмосферном давлении [1,3,4,5,7].

При проведении экспериментов по определению теплоемкости наилучшие результаты для прямогонных фракций дали формулы Ватсона-Нильсона [8], Фаллона-Ватсона [9] и методики ГНИ [10].

Формула Ватсона-Нильсона широко исследована и многосторонне сопоставлена с рядом формул, приведенных для определения теплоемкости углеводородных фракций, находящихся под атмосферным давлением. Литературный обзор подтверждает широкое применение этого метода расчета теплоемкости. Она включает самые необходимые физико-химические параметры исследуемого углеводорода и с использованием немногих факторов можно получить довольно точные показатели теплоемкости.

Формула Ватсона-Нильсона [8]:

$$C_p = (1,46538 + 0,230274 * K_w) * ((0,6811 - 0,308 * \rho_{15}^{15}) + (0,000815 - 0,000306 * \rho_{15}^{15}) * (1,8 * t + 32)), \quad (11)$$

где K_w - характеристический фактор Ватсона, учитывающий различия в групповом углеводородном составе. Этот фактор зависит от средней объемной температуры кипения (T_{bv}) исследуемого углеводорода и его плотности (ρ_{15}^{15}):

$$K_w = 1,216 (T_{bv})^{1/3} / \rho_{15}^{15}. \quad (12)$$

Средняя объемная температура кипения технологических фракций определялась по кривым разгонки нефтей по формуле:

$$T_{bv} = (T_0 + 4T_{50} + T_{100}) / 6, \quad (13)$$

где T_0 , T_{10} , T_{100} - температуры кипения остатка нефтепродукта, соответствующие выкипанию 0, 10 и 100 % исходного объема образца.

Авторами статьи формула Ватсона-Нильсона включена в компьютерную программу расчета теплоемкости нефтяных фракций при атмосферном давлении. Для выполнения этого расчета определены температуры начала, 50 % и конца кипения, а также средняя температура кипения Гиссарской нефти

Таблица 3

К определению теплоемкости (C_p) Гиссарской нефти по формуле Ватсона-Нильсона (температура образца $t=20$ °С)

Температура начало кипения, К	335	337	339	341	343
Температура перегонки 50 %, К	469	471	473	475	477
Температура конца кипения, К	579	581	583	585	587
Плотность нефти, г/см ³	0,784	0,789	0,794	0,799	0,804
Средняя температура кипения T_{bv} , К	465	467	469	471	473
Характеристический фактор Ватсона, K_w	12,016	11,957	11,898	11,841	11,784
Теплоемкость C_p , кДж/кг·К	2,026	2,012	1,999	1,986	1,973

разных образцов. На основе проделанных определений рассчитан характеристический фактор Ватсона. Полученные результаты приведены в табл. 3. По формуле Ватсона-Нильсона (11) определена теплоемкость Гиссарской нефти.

Таблица 4

К определению теплоемкости (C_p) Газлинской нефти по формуле Ватсона-Нильсона (температура образца $t=20$ °С)

Температура начало кипения, К	341	343	345	347	349
Температура перегонки 50 %, К	434	436	438	440	442
Температура конца кипения, К	612	614	616	618	620
Плотность нефти, г/см ³	0,776	0,781	0,786	0,791	0,798
Средняя температура кипения T_{bv} , К	448,16	450,16	452,16	454,16	456,16
Характеристический фактор Ватсона, K_w	11,991	11,932	11,874	11,816	11,730
Теплоемкость C_p , кДж/кг·К	2,035	2,021	2,008	1,994	1,975

Определены теплофизические свойства и рассчитана теплоемкость Газлинской нефти по приведенной методике Ватсона-Нильсона различных образцов (табл.4).

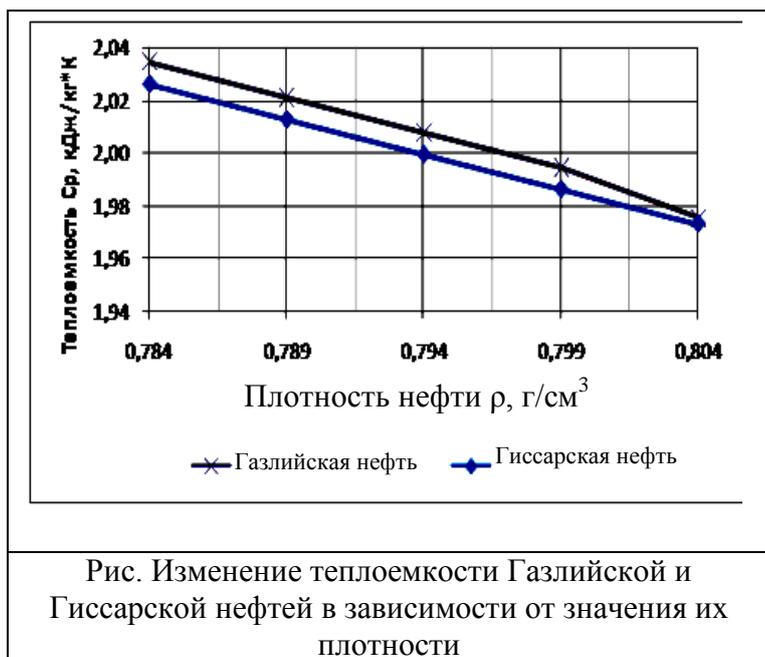


Рис. Изменение теплоемкости Газлийской и Гиссарской нефтей в зависимости от значения их плотности

пределах изменения плотности 0,776 – 0,798 г/см³ с 2,035 – 1,975 кДж/(кг·К).

Таким образом, исходя из приведенные данных в таблицах 3 и 4, можно выявить тенденцию снижения теплоемкости по мере повышения плотности Газлийской и Гиссарской нефтей, находящихся под атмосферным давлением и при постоянной температуре 20 °С. В пределах изменения плотности 0,784 – 0,804 г/см³ теплоемкость Гиссарской нефти при температуре 20 °С снижалась с 2,026 до 1,973 кДж/(кг·К), а Газлийской в

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Б.А., Богатое Г.Ф., Герасимов А.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Под редакцией Б.А. Григорьева. — М.: Издательство МЭИ, 1999. — 372 с.
2. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа Учебное пособие для вузов. 2-е изд. - М.: Химия, 2001. - 568 с.
3. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей: Справочник. - М.: Химия, 1974. - 248 с.
4. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С. Карманный справочник нефтепереработчика. / Под редакцией М.Г. Рудина. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. - 336 с.
5. Расчет теплофизических свойств нефтепродуктов // Обзор, информ. / А.М. Шеломенцев - М.: Изд-во стандартов, 1985. - 76 с.
6. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под. ред. О.Ф.Глаголевой, В.М.Капустина. - М., Химия, Колос С, 2006, - 400 с.
7. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: Дис.... докт. техн. наук. Грозный, 1979. - 524 с.
8. Watson K.M., Nelson E.F. Improved methods of approximating critical and thermal properties of petroleum fractions // Ind. Eng. Chem. 1933. V. 25. № 8. - P. 880—887.
9. Watson K.M. Thermodynamics of the liquid state generalized prediction of properties // Ind. and Eng. Chem. 1943. V. 35. - P. 398—406.