

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

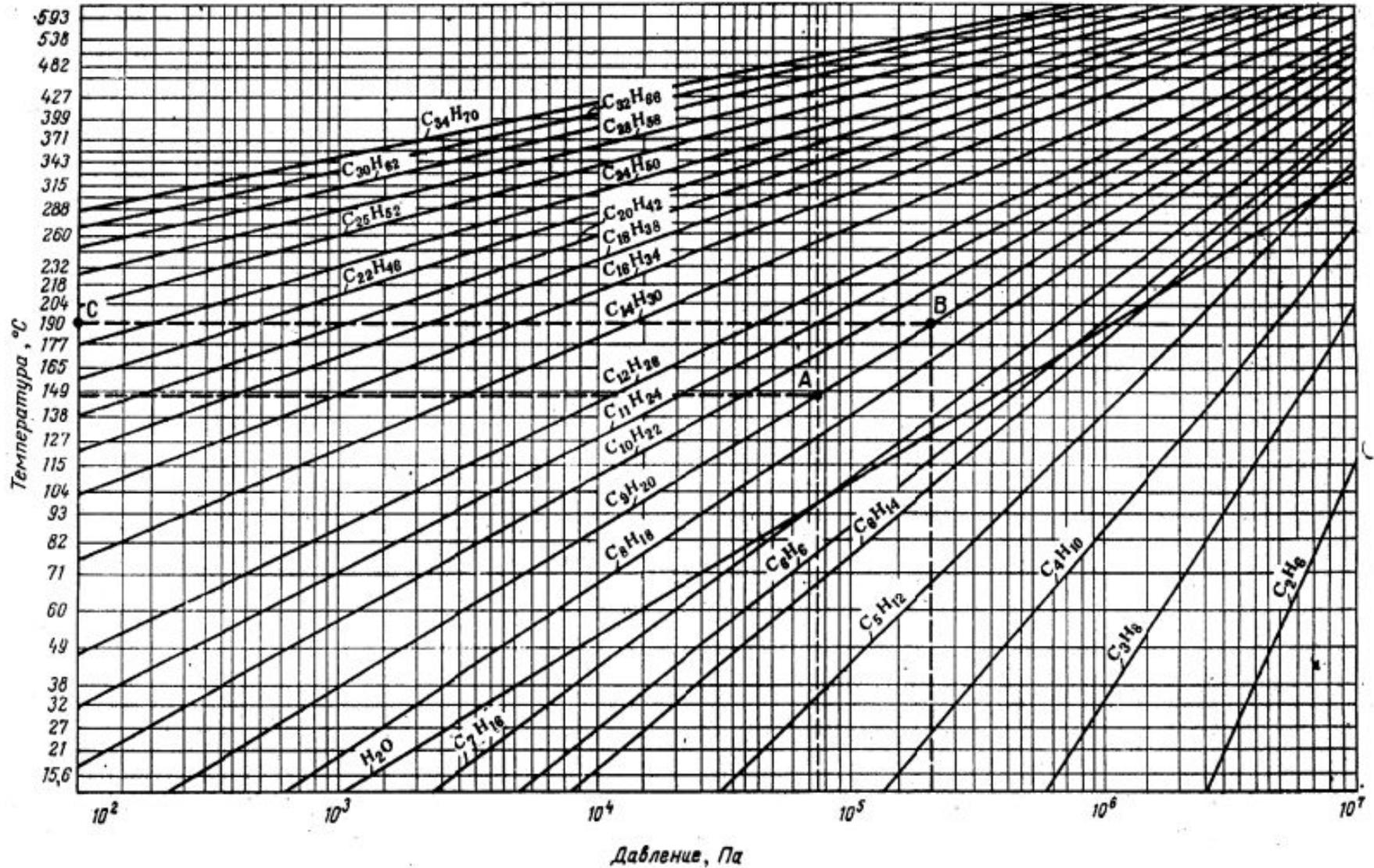
Независимое от объема давление пара p_0 , при котором жидкость находится в равновесии со своим паром, называется давлением насыщенного пара.

Нефть и н/п характеризуются определенным давлением насыщенных паров, или упругостью нефтяных паров. Давление насыщенных паров является нормируемым показателем для авиационных и автомобильных бензинов, косвенно характеризующим испаряемость топлива, его пусковые качества, склонность к образованию пробок в системе питания двигателя.

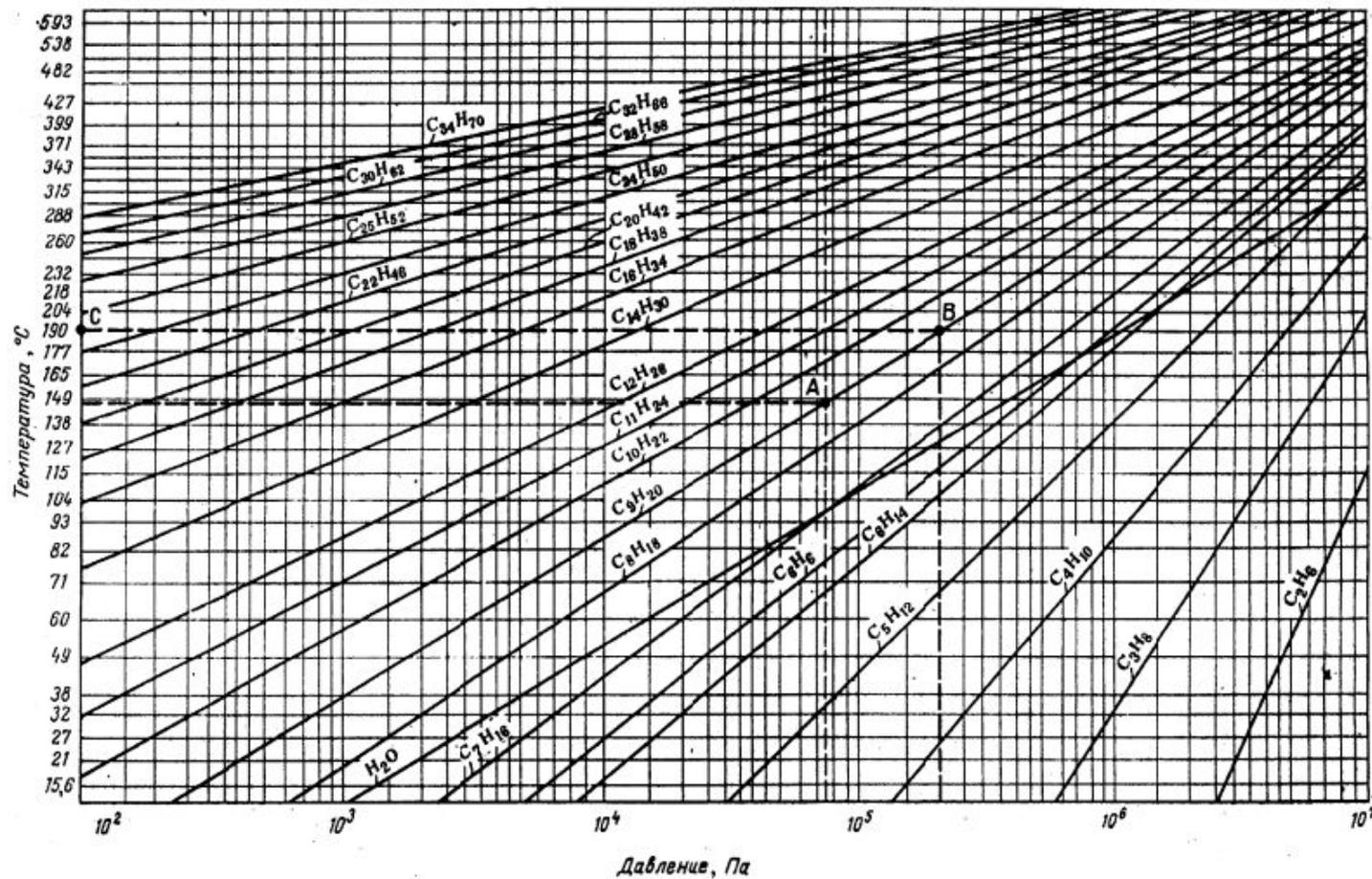
Давление насыщенных паров
наиболее распространенных
нефтепродуктов (по ГОСТ 1756--52)
колеблется в следующих пределах,
мм рт. ст.:

автобензины - до 700,
авиабензины - не выше 360,
керосин тракторный - 40-60,
керосин осветительный - 20-30,
дизельное топливо - 6-10.

График Кокса



Пример. Нефт. фр. при остаточном давлении 75 мм. рт. ст. кипит при 260°C . Какова $T_{\text{кип}}$ этой фракции при $P_{\text{атм}}$.



Для расчета давления насыщенных паров узких нефтяных фракций при низких давлениях пользуются формулой **Ашворта** :

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

где P_i – давление насыщенных паров при температуре T , Па;
 T_0 – средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, К;
 T – соответствующая температура, К.

Функция температуры

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

Функцию $f(T_0)$ определяют аналогично

Значения $f(T)$

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

Пример. Узкая нефтяная фракция при атмосферном давлении имеет среднюю температуру кипения 170 °С. Определить давление насыщенных паров этой фракции при 260 °С.

$$f(T_0)=4,124; \quad f(T)=2,924.$$

Подставим эти величины в формулу (1.38):

$$\lg(P_i-3158)=7,6715-\frac{2,68 \cdot 2,924}{4,124};$$

$$\lg(P_i-3158)=5,7715.$$

По таблицам антилогарифмов или с помощью микрокалькулятора находим значение этого числа

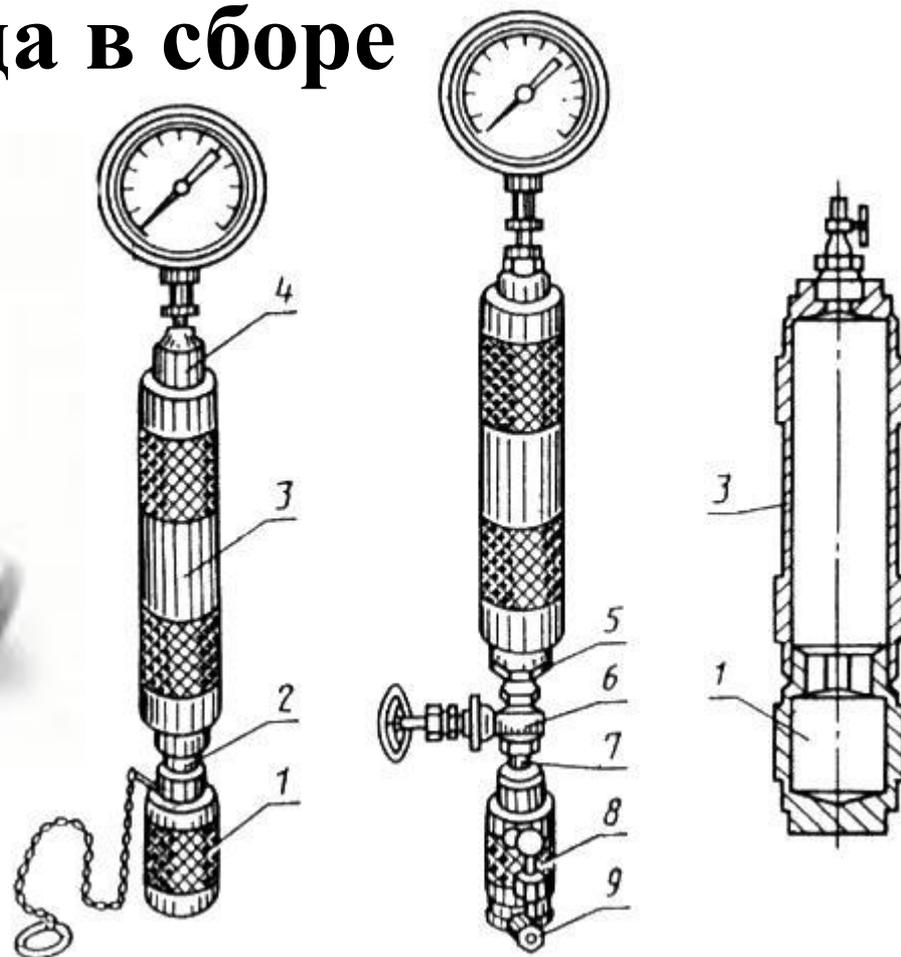
$$P_i-3158=590900;$$

$$P_i=590900+3158=594058 \text{ Па}.$$

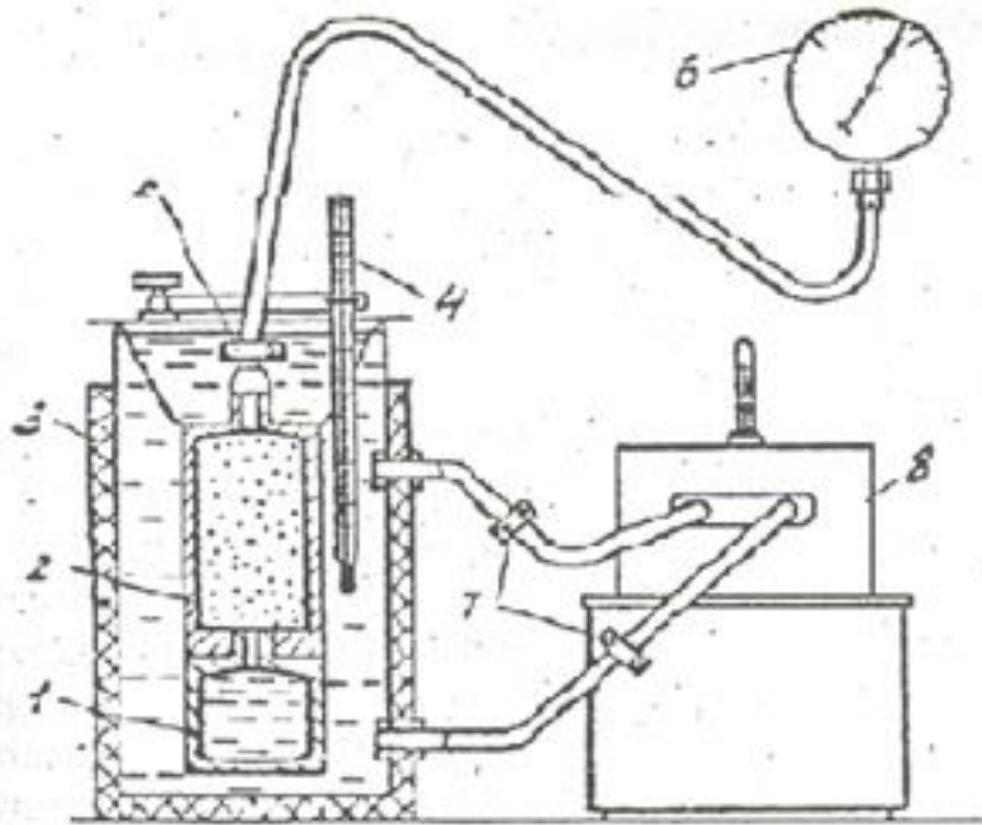
Давление насыщенных паров данной фракции при 260 °С

$$P_i = 594058 \text{ Па}.$$

Бомба Рейда в сборе



- 1 - топливная камера (с одним отверстием); 2 - переходник с внутренним диаметром 13 мм;
3 - воздушная камера; 4 - переходник с внутренним диаметром не менее 5 мм;
5 - переходник с внутренним диаметром 13 мм; 6 - кран диаметром 13 мм;
7 - соединительный переходник с наружным диаметром 13 мм;
8 - топливная камера (с двумя отверстиями);
9 - кран диаметром 6 мм



Поправка к давлению насыщенных паров

$$\Delta P = \frac{(P - P_t) \cdot (t - 37,8)}{273 + t} - (P_{37,8} - P_t),$$

где P - давление во время испытания, кПа;

P_t - давление водяного пара при исходной температуре, кПа;

t - исходная температура в воздушной камере в начале испытания, °С;

$P_{37,8}$ - давление водяного пара при температуре 37,8 °С, равное 6,8 кПа.

Если растворы подчиняются законам Рауля и Дальтона, то общее $P_{н.п.}$

$$\pi = P_1 X_1 + P_2 X_2 + \dots + P_n X_n$$

π - общее давление нас. паров смеси

P_n – давление нас. паров компонентов при заданной температуре

X_n – мольные концентрации компонентов

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Критическим состоянием вещества называется такое, при котором исчезает различие (граница) между его жидкой и паровой фазами, т.е. они имеют одни и те же основные свойства.

Для каждого вещества существует такая температура, выше которой оно никаким повышением давления не может быть переведено в жидкость. Эта температура называется *критической температурой* $T_{кр}$.

$$\text{Для } \text{H}_2\text{O } T_{кр} = 374,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Давление насыщенных паров, соответствующее критической температуре, называется *критическим давлением* $P_{кр}$.

$$P_{кр} = 22,06 \text{ МПа} = 220 \text{ АТМ.}$$

		Т _{кр} , К	Р _{кр} , ат
• Метан	190,5		47,1
• Этан	305,4		49,5
• Пропан	370,0		43,2
• н.бутан	425	38,5	
• Н ₂ S	373,6		91,4
• Воздух	132,2		38,3

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для *одного* моля газа

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

где

p — давление,

V_m — молярный объем,

T — абсолютная температура,

R — универсальная газовая постоянная .

Для ν молей газа Ван-дер-Ваальса уравнение состояния выглядит так:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right) (V - b\nu) = \nu RT.$$

$$t_{кр} = 1,05 t_{ср} + 160 \quad T_{кр} = t_{кр} + 273$$

$$P_{кр} = K (T_{кр} / M)$$

K – константа; парафиновые у/в 5 – 5,3

нафтеновые у/в 6

ароматика 6,5 – 7

Обычно принимается $K = 5,5$

Приведенные параметры

$$T_{пр} = T/T_{кр} \quad P_{пр} = P/P_{кр}$$

ЛЕТУЧЕСТЬ (ФУГИТИВНОСТЬ)

Летучесть – способность жидкости испаряться (фугитивность), термодинамич. величина, служащая для записи зависимости химического потенциала индивидуального вещества или компонента смеси от параметров состояния (давления p , температуры T , состава).

В сложной смеси летучесть компонентов определяется их парциальным давлением

По законам Рауля и Дальтона

$$p y_i = P_i x_i$$

p – давление в системе;

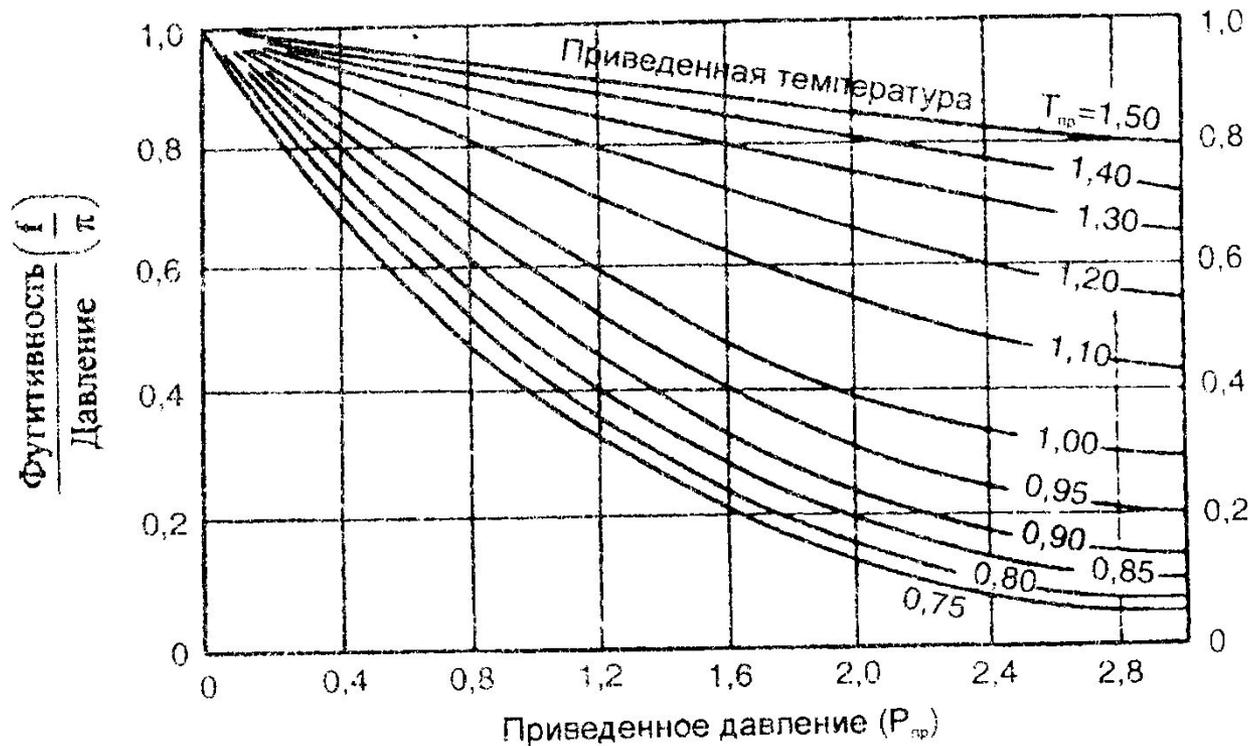
P_i – давление насыщенных паров компонента смеси при температуре системы;

y_i – молярная концентрация компонента в паровой фазе;

x_i - молярная концентрация компонентов в жидкой фазе;

Реальные газы и пары не подчиняются этим законам и требуют введения соответствующих поправок

Пример. Определить фугитивность гексана при 286°C и давлении 45 ат. Для гексана $t_{\text{кр}} = 235^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{кр}} = 30,8$ ат.



Р и с. 1.27. Определение фугитивности (летучести) реальных газов и паров.

Температуры вспышки, **воспламенения и** **самовоспламенения**

Температурой вспышки называется температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Следует отметить, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов – нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от -30 до -40°C , керосинов $30-60^{\circ}\text{C}$, дизельных топлив $30-90^{\circ}\text{C}$ и нефтяных масел $130-320^{\circ}\text{C}$. По температуре вспышки можно судить о наличии примесей более низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температура воспламенения

Температурой воспламенения называется температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 секунд. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем больше эта разница. При наличии в маслах летучих примесей эти температуры сближаются.

Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называется температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса.

