

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Учебное пособие

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2018

УДК: 665

Рецензент

кандидат технических наук, доцент *В.А. Клушин*

Химическая переработка углеводородных газов: учеб.
пособие / сост. И.Ю. Жукова, Е.Н. Шубина, А.И. Собчинский;
Донской гос. техн. ун-т. - Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2018. – 31 с.

Учебное пособие содержит теоретический материал, типовые задачи и примеры их решения. Сопровождается необходимыми таблицами и графиками, а также списком рекомендованной литературы. Пособие предназначено для студентов направления 18.03.01 Химическая технология очной и заочной форм обучения. Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Химическая переработка углеводородных газов» для практической и самостоятельной работы студентов.

УДК: 665

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Донского государственного технического университета

©Жукова И.Ю., Шубина Е.Н., Собчинский А.И.
составление, 2018
© ДГТУ, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Все углеводородные газы (УГ) по их происхождению можно разделить на две большие группы - первичные и вторичные. Первичные УГ - это газы, добываемые непосредственно из земных недр. По условиям залегания они могут быть разделены на природные и попутные нефтяные УГ. К природным УГ относят легкие по составу газы (от метана до бутана), собственно УГ газовых и газоконденсатных месторождений. Попутные УГ - это газы, добываемые вместе с нефтью на нефтяных месторождениях. Вторичные УГ - это легкие углеводороды, образовавшиеся за счет термокаталитических превращений при переработке нефти.

Студентам, обучающимся по направлению 18.03.01 Химическая технология и изучающим процессы подготовки и переработки УГ необходимо знание состава и физико-химических свойств углеводородных систем. В данном пособии рассматриваются особенности расчета физико-химических свойств и состава УГ. Каждая тема начинается с краткой теоретической части, позволяющей справиться с решением заданий для самостоятельной работы, а также в конце каждой темы приводятся примеры решения типовых задач.

В процессе изучения данной дисциплины студент-заочник должен выполнить письменную контрольную работу. Она является формой методической помощи студенту при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения определенной части теоретического курса и решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии, по соответствующей теме. Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента нужно оставлять широкие поля; писать четко и ясно; *номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании*. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена в университет для рецензирования.

Если контрольная работа не зачтена с первого раза, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с не зачтенной работой. Исправления следует вносить в конце тетради, а не в рецензированном тексте.

Таблица вариантов контрольных заданий и правильность выбора номера варианта приведены в конце пособия на странице 26. Каждый студент выполняет вариант контрольной работы, соответствующий двум последним цифрам номера студенческого билета. Например, номер студенческого билета 73842, две последние цифры 42, им соответствует вариант контрольного задания под номером 3 (в соответствии с объяснениями, приведенным ниже таблицы).

Расчет физико-химических свойств и состава углеводородных газов

1. Особенности расчета физико-химических свойств и состава углеводородных газов. Плотность газов.

Общие свойства газовых смесей. По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры и т.д. Поведение газообразных веществ достаточно полно объясняет кинетическая теория газов, основу которой составляют законы газового состояния Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Эти законы могут быть выражены объединенным уравнением (законом) Клайперона-Менделеева:

$$pV = NRT \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, значение которой зависит от выбора системы единиц. Так, в СИ, где давление выражено в паскалях, объем – в кубических метрах и температура – в кельвинах, для одного моля газа $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Зависимость между парциальными давлениями p_i компонентов газовой смеси и общим давлением p в системе устанавливается законом Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum p_i, \quad (2)$$

где

$$p_i = p_i' \cdot \quad (3)$$

В соответствии с законом Рауля в условиях равновесия можно записать

$$p = x_1' p_{n_1} + x_2' p_{n_2} + \dots + x_n' p_{n_n} = \sum x_i' p_{n_i} \quad (4)$$

$$p_{n_i} x_i' = p y_i'.$$

Приведенные выше законы полностью справедливы для идеальных газов. Углеводородные газы и нефтяные пары можно приближенно считать идеальными газами, особенно при невысоких давлениях. При расчетах допустимо использовать все названные законы. Об особых случаях расчета будет сказано ниже.

Напомним, что в приложении к газам существуют нормальные и стандартные условия, которые при одном и том же давлении (101,3 кПа) отличаются только температурой (273 К и 293 К, соответственно для нормальных и стандартных условий). Параметры, характеризующие состояние газа в нормальных условиях, имеют индекс 0 (V_0 , p_0 , T_0), в стандартных – 20 (V_{20} , p_{20} , T_{20}). Приведение объема газа к нормальным или стандартным условиям легко осуществляется по формулам:

$$V_0 = V \frac{T_0 p}{T p_0}; \quad (5)$$

$$V_{20} = V \frac{293 p}{T p_0}. \quad (6)$$

Пример 1. В баллоне вместимостью $0,2 \text{ м}^3$ при давлении $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 20°C находится газовая смесь, средняя молярная масса которой $M = 48 \text{ г/моль}$. Определить массу газовой смеси.

Решение. Зная, что число молей равно отношению массы вещества к его молярной массе, запишем уравнение Клапейрона-Менделеева в виде $pV = (m/M)RT$. Выразим массу газа m : $m = pVM/RT$. Подставив известные значения параметров, определим массу газа:

$$m = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 48}{8,317 \cdot 293} = 1182 \text{ г}.$$

Пример 2. Газ при давлении 230 кПа и температуре 46°C занимает объем $1,5 \text{ м}^3$. Привести объем газа к нормальным условиям.

Решение. Нормальный объем газа определим, имея в виду, что $T_0 = 273 \text{ К}$ и $p_0 = 101,3 \text{ кПа}$,

$$V = 1,5 \frac{273 \cdot 230}{(273 + 46) \cdot 101,3} = 2,9 \text{ м}^3.$$

Плотность. Как и для жидкости, плотность газа может быть выражена абсолютным или относительным значением. Абсолютная плотность газа равна его массе в единице объема, в СИ она выражается в килограммах на кубический метр (кг/м^3). Величину, обратную плотности, называют удельным объемом и измеряют в кубических метрах на килограмм ($\text{м}^3/\text{кг}$).

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берется воздух при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$). Отношение массы газа m к массе воздуха $m_{\text{в}}$, взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении, дает относительную плотность газа: $\rho_{\text{в}} = m / m_{\text{в}}$.

Масса любого идеального газа при нормальных условиях равна его молярной массе, поделенной на объем, занимаемый одним молем, т.е. $\rho_0 = M / 22,4$, где ρ_0 - плотность газа при нормальных условиях.

Тогда для относительной плотности газа по воздуху можно записать $\rho_{\text{в}} = M / 28,9$, – молярная масса воздуха, г/моль.

Если записать уравнение Клапейрона-Менделеева в виде $m/V = pM/RT$, нетрудно увидеть, что левая часть представляет собой плотность газа ρ , т.е.

$$\rho = pM/RT \quad (7)$$

Формула (7) дает возможность подсчитать истинную плотность газа при любых температуре и давлении.

Существует другая модификация уравнения Клапейрона-Менделеева, также позволяющая определить плотность газа при любых условиях:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 p}{T p_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273 p}{T \cdot 101,3}. \quad (8)$$

Результаты, получаемые по формулам (7) и (8), одинаковы. Плотность некоторых индивидуальных газов в зависимости от изменения температуры можно, кроме того, найти по графикам и таблицам.

Пример 3. Относительная плотность газа равна 1,10. Определить его абсолютную плотность при 150°C и 750 кПа.

Решение. Найдем молярную массу газа:

$$M = 1,1 \cdot 28,9 = 31,8 \text{ кг/моль.}$$

Абсолютную плотность газа определим по формуле:

$$\rho = \frac{31,8}{22,4} \cdot \frac{273 \cdot 750}{(273 + 150) \cdot 101,3} = 6,78 \text{ кг/м}^3.$$

Тот же ответ получим, воспользовавшись формулой (7), однако в этом случае нужно выразить M в килограммах на моль (умножить на 10^{-3}), чтобы привести в соответствие с единицами измерения универсальной газовой постоянной.

Плотность газовой смеси может быть подсчитана по формулам для жидкой смеси. Учитывая, что для газов объемные доли равны молярным, в приложении к газовой смеси можно записать $\rho_{см} = \sum \gamma_i' \rho_i$.

Значения плотности и некоторых других свойств индивидуальных газов приведены в прил.1.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить вместимость баллона, в который можно закачать 6 м³ газа, измеренного при нормальных условиях. Максимальное давление в баллоне 15 МПа.

2. Во сколько раз возрастет давление в герметичном газовом резервуаре, если температура окружающего воздуха повысится с 10 до 24°C?

3. При давлении 360 кПа и температуре 400 К газ занимает объем 1,2 м³. Найти число молей газа.

4. Газ в количестве 9 кг находится в сосуде вместимостью 3 м³ при 298 К и 462 кПа. Найти молярную массу газа.

5. Определить объем газа при нормальных условиях, если при температуре 120°C и давлении 790 кПа его объем равен 16,3 м³.

6. Используя уравнение (20), найти плотность метана и этана при нормальных условиях.

7. Определить плотность пропана при 150 кПа и 80°C.

8. Средняя молярная масса водородсодержащего газа, применяемого в процессе каталитического риформинга, равна 3,5 г/моль. Рассчитать плотность этого газа при 450°C и 3 МПа.

9. Газовая смесь состоит из метана и водорода, парциальные давления которых равны $p_{CH_4} = 78 \text{ кПа}$, $p_{H_2} = 479 \text{ кПа}$. Определить содержание (в молярных долях) компонентов смеси.

10. Рассчитать плотность газовой смеси, состоящей из 14 кг пропана, 11 кг этана и 8 кг этилена. Плотности индивидуальных газов взять в прил.10.

11. Смешали 3 моля пропана и 7 молей пропилена. Какова плотность полученной смеси?

12. Относительная плотность газовой смеси по воздуху равна 1,3. При какой температуре абсолютная плотность станет равной 7 кг/м³, если давление в системе составляет 640 кПа?

13. Природный газ Астраханского происхождения имеет следующий состав (в объемных процентах): CH_4 – 47,48; C_2H_6 – 1,92; C_3H_8 – 0,93; C_4H_{10} – 0,56; C_5H_{12} – 3,08; N_2 – 1,98; CO_2 – 21,55; H_2S – 22,5. Определить плотность газа при нормальных условиях.

2. Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых смесей

Критические параметры. Напомним, что критической является температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние при любом давлении. Критические параметры большинства индивидуальных газов известны и приводятся в справочной литературе. В прил.1 даны эти величины для некоторых газов.

Для газовых смесей, являющихся не столь сложными по сравнению с нефтяными фракциями, критические параметры могут быть подсчитаны по правилу аддитивности. Например, критическая температура газовой смеси, состоящей из n компонентов, определяется по формуле

$$T_{кр} = y_1' T_{кр1} + y_2' T_{кр2} + \dots + y_n' T_{крn} = \sum y_i' T_{кри}. \quad (9)$$

Аналогично можно определить и другие критические параметры.

Критические параметры газов также могут быть определены в зависимости от молярной массы по графикам (рис. 1 и 2).

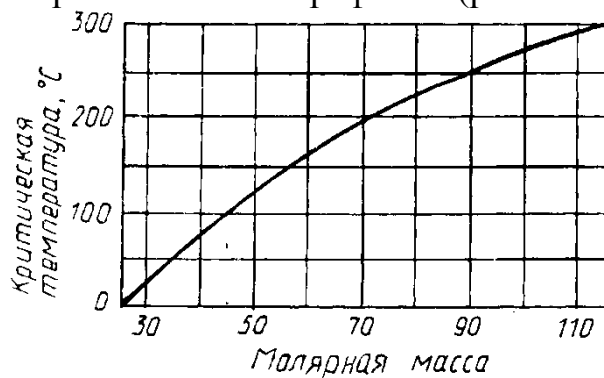


Рис. 1. График для определения критической температуры газов

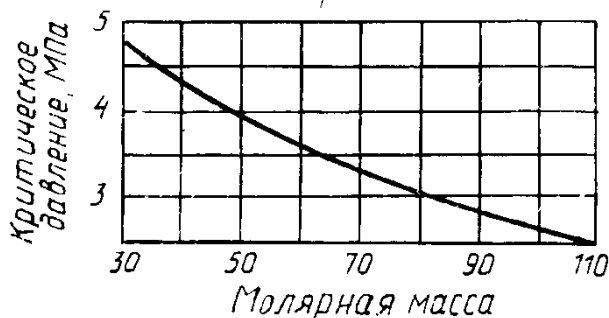


Рис. 2. График для определения критического давления газов

Приведенные параметры. Приведенные температура и давление для всех газов рассчитываются по формулам: $T_{пр} = T/T_{кр}$; $p_{пр} = p/p_{кр}$, за исключением водорода, гелия и неона, для которых справедливы следующие уравнения:

$$T_{пр} = T/(T_{кр} + 8); \quad p_{пр} = p/(p_{кр} + 8). \quad (10)$$

Пример 4. Газовая смесь состоит (в объемных процентах) из 15% этана и 85% пропана. Определить приведенные температуру и давление смеси при 120°C и 2,5 МПа.

Решение. По прил.10 найдем критические параметры: для этана $T_{кр}=305,5$ К; $p_{кр}=4,89$ МПа; для пропана $T_{кр}=370$ К; $p_{кр}=4,32$ МПа.

Помня, что для газовой смеси объемные доли равны молярным, определим критические параметры смеси:

$$T_{кр} = 0,15 \cdot 305,5 + 0,85 \cdot 370 = 360,3 \text{ К};$$

$$p_{кр} = 0,15 \cdot 4,89 + 0,85 \cdot 4,32 = 4,4 \text{ МПа}.$$

Далее найдем приведенные параметры заданной смеси:

$$T_{пр} = \frac{273 + 120}{360,3} = 1,09; \quad p_{пр} = \frac{2,5}{4,4} = 0,57.$$

Выше было сказано, что реальные газовые смеси, встречающиеся на практике, могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнения Клайперона-Менделеева с поправкой $z: pV = zNRT$. Здесь z , безразмерная эмпирическая поправка, называемая *коэффициентом (фактором) сжимаемости*.

Коэффициент сжимаемости при нормальных условиях z_0 для индивидуальных газов определяется по формуле $z_0 = M/\rho_0 \cdot 22,4$, где ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, найденная экспериментально (прил. 1).

По известному z_0 можно подсчитать коэффициент сжимаемости при других условиях по уравнению:

$$z = z_0 \frac{pVT_0}{p_0V_0T}. \quad (11)$$

Коэффициент сжимаемости газовых смесей, нефтяных паров и других веществ удобно определять по графикам (рис. 3 и 4), на которых он дан в зависимости от приведенных температуры и давления.

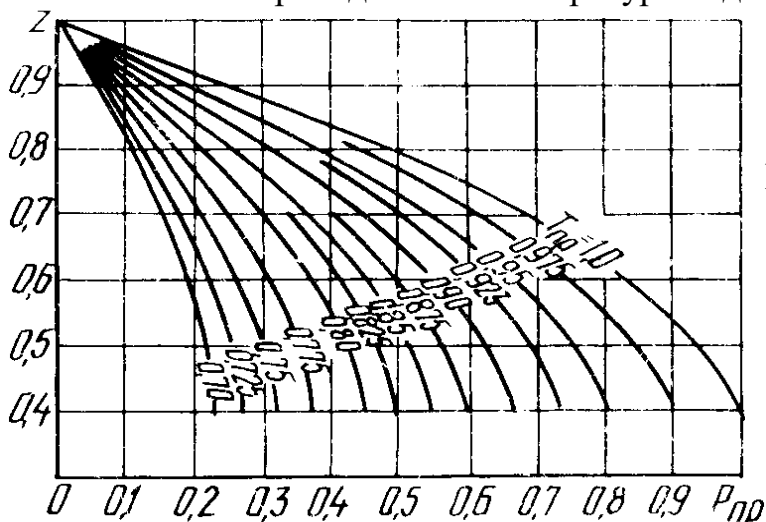


Рис. 3 – График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при низких давлениях

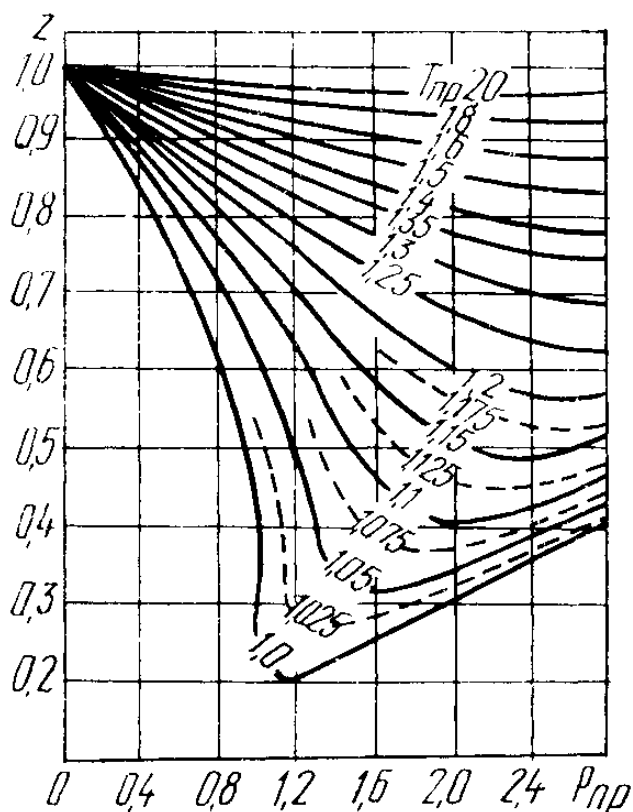


Рис. 4 – График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при высоких давлениях

Пример 5. Определить коэффициент сжимаемости этилена при 2500 кПа и температуре 95°C, если при этих условиях он занимает объем 6,1 м³.

Решение. По прил.1 найдем плотность этилена при нормальных условиях $\rho_0 = 1,2605$ кг/м³. Зная молярную массу этилена – 28 г/моль, определим z_0 :

$$z_0 = \frac{28}{1,2605 \cdot 22,4} = 0,99.$$

Прежде чем находить z , необходимо привести объем этилена к нормальным условиям, приняв нормальную температуру 273 К и нормальное давление 101,3 кПа.

$$v_0 = 6,1 \cdot \frac{273 \cdot 2500}{(273 + 95)101,3} = 111,7 \text{ м}^3.$$

Наконец, находим коэффициент сжимаемости при заданных условиях:

$$z = 0,99 \cdot \frac{2500 \cdot 6,1 \cdot 273}{101,3 \cdot 111,7 \cdot 368} = 0,98.$$

Вязкость. Это физическое свойство, имеющее для газов ту же природу, что и вязкость жидкостей. Однако по сравнению с жидкостями зависимость вязкости газов от некоторых технологических параметров имеет свои особенности. Так, с повышением температуры и уменьшением молярной массы вязкость газов повышается. Для жидкостей наблюдается обратная картина. Можно принять, что до 5-6 МПа вязкость газов не зависит от давления.

Для газов и паров приняты динамическая и кинематическая вязкости, единицы измерения которых в СИ те же, что и для жидкостей (соответственно паскаль на секунду и квадратный метр на секунду, а также кратные им).

Динамическая вязкость μ (в паскалях на секунду) индивидуальных углеводородных газов при температуре T может быть подсчитана по формуле Фроста

$$\mu = T(6,6 - 2,25 \lg M)10^{-8}. \quad (12)$$

Для определения вязкости газов применяются также различные графики. На рис. 5 дана зависимость отношения динамических вязкостей при заданных (μ) и нормальных (μ_0) условиях от приведенных давления и температуры, которая широко используется в технологических расчетах.

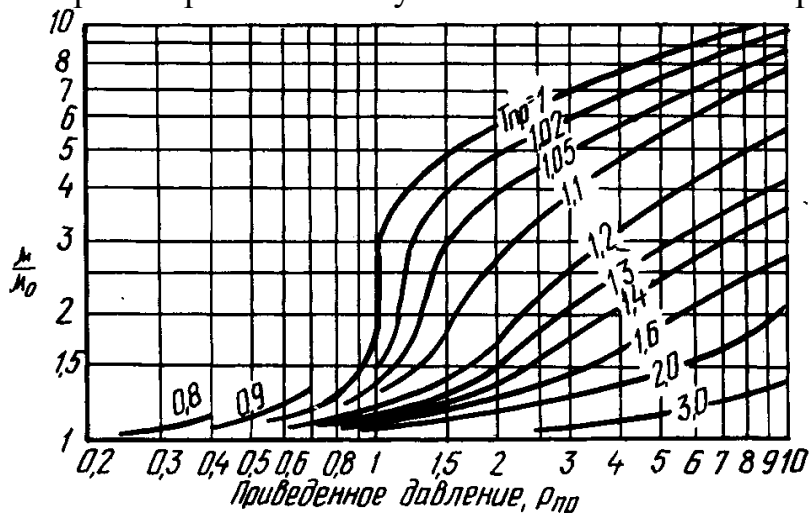


Рис. 5 – График для определения динамической

Изменение вязкости газов в зависимости от температуры при атмосферном давлении описывается уравнением Сатерленда:

$$\mu = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5}, \quad (13)$$

где μ_0 – вязкость газа при нормальных условиях (прил.1), Па·с; C – постоянная.

Значения постоянной C для температурного интервала 20 – 200°C приведены в табл.3. Для приближенных расчетов величину C можно найти из выражения $C = 1,22T_{cp} \approx 0,7T_{кр}$.

Таблица 1

Значения постоянной C

| Газ | C | Газ | C |
|-------------|-----|------------------|-----|
| Метан | 162 | Водород | 79 |
| Этилен | 225 | Азот | 104 |
| Этан | 252 | Кислород | 127 |
| Пропилен | 322 | Воздух | 107 |
| Пропан | 290 | Оксид углерода | 101 |
| изо-Бутилен | 339 | Диоксид углерода | 254 |
| изо-Бутан | 368 | Сероводород | 331 |
| н-Бутан | 377 | Водяной пар | 673 |
| н-Пентан | 383 | | |

Вязкость газовых смесей может быть подсчитана по правилу аддитивности лишь в том случае, если смесь составляют близкие по физическим характеристикам газы, например пропан – пропилен. При ориентировочной оценке вязкости допускается расчет и для разнородных смесей. При этом пользуются следующими уравнениями:

$$\nu_{см} = \frac{1}{\sum \frac{\gamma_i}{\nu_i}}; \quad (14)$$

$$\mu_{см} = \frac{M_{см}}{\sum \frac{\nu_i M}{\mu_i}}. \quad (15)$$

Пример 6. Газовая смесь имеет динамическую вязкость при нормальных условиях $\mu_0 = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$, ее критические параметры $T_{кр} = 113^\circ \text{C}$, $p_{кр} = 3,9 \text{ МПа}$. Найти динамическую вязкость смеси при $151,5^\circ \text{C}$ и $7,2 \text{ МПа}$.

Решение. Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{пр} = \frac{273 + 151,5}{273 + 113}; \quad p_{пр} = \frac{7,2}{3,9} = 1,85.$$

Воспользуемся графиком (рис.12). Отложим на оси абсцисс значение $p_{пр} = 1,85$ и из полученной точки восстановим перпендикуляр до пересечения с кривой $T_{пр} = 1,1$. Точку пересечения сносим на ось ординат и получаем: $\mu/\mu_0 = 2,5$.

Откуда находим динамическую вязкость μ при заданных условиях:

$$\mu = 2,5 \cdot 10^{-6} = 21,25 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

14. Газовая смесь состоит из 90% метана и 10% этана. Определить критические температуру и давление смеси (прил.10).

15. Дан состав смеси газов (в объемных процентах): этан – 5; пропан – 12; изо-бутан – 35; н-бутан – 48. Определить критические параметры смеси.

16. Относительная (по воздуху) плотность газовой смеси равна 0,84. Найти критические температуру и давление смеси.

17. Газовая смесь состоит из следующих компонентов (по объему): метан - 62%, этан - 21%, пропан - 11%, сероводород – 6 %. Найти приведенные параметры смеси при 80°C и 750 кПа .

18. Найти приведенные температуру и давление пропана при 122°C и $6,2 \text{ МПа}$.

19. Найти коэффициент сжимаемости *изо*-бутана при 115°C и $1,95 \text{ МПа}$, если при нормальных условиях он занимает объем $8,3 \text{ м}^3$.

20. Определить коэффициент сжимаемости пропан-бутановой смеси при 92°C и $2,06 \text{ МПа}$, в которой соотношение пропан:бутан=3:1 по объему.

21. Газ Уренгойского месторождения имеет следующий объемный состав: CH_4 – 82,27%; C_2H_6 – 6,56%; C_3H_8 – 3,24%; C_4H_{10} – 1,49%; C_5H_{12} – 5,62%; N_2 – 0,32%; CO_2 – 0,5%. Найти коэффициент сжимаемости этого газа при 25°C и 6 МПа .

22. Определить динамическую вязкость пропилена при 70°C и атмосферном давлении.
23. Определить кинематическую вязкость пропана при 90°C и атмосферном давлении.
24. Какова динамическая вязкость этана при 110°C и давлении 101,3 кПа?
25. Подсчитать динамическую вязкость при 80°C пропан-пропиленовой фракции, состоящей из 15% пропана и 85% пропилена.
26. Найти кинематическую вязкость смеси бутана (70%) и бутилена (30%) при 65°C и 101,3 кПа.

3. Тепловые свойства газов

Теплоемкость. Для газов различают теплоемкость, определяемую при постоянном давлении (изобарная теплоемкость) c_p и при постоянном объеме (изохорная теплоемкость) c_v . Эти теплоемкости идеальных газов связаны между собой соотношением $c_p^0 - c_v^0 = R$. Здесь индекс 0 означает нормальное давление. Как и для жидких нефтепродуктов, теплоемкость газов может быть молярной, массовой и объемной.

В технологических расчетах преимущественно используются изобарные теплоемкости газов, значения которых при нормальных условиях приведены в прил.1. Теплоемкость газов слабо зависит от давления, обычно этим влиянием в расчетах пренебрегают. При повышении температуры теплоемкость газов увеличивается. Однако в меньшей степени, чем для жидких нефтепродуктов.

На рис.6 приведен график зависимости теплоемкости c_p углеводородных газов и нефтяных паров от их относительной плотности и температуры.

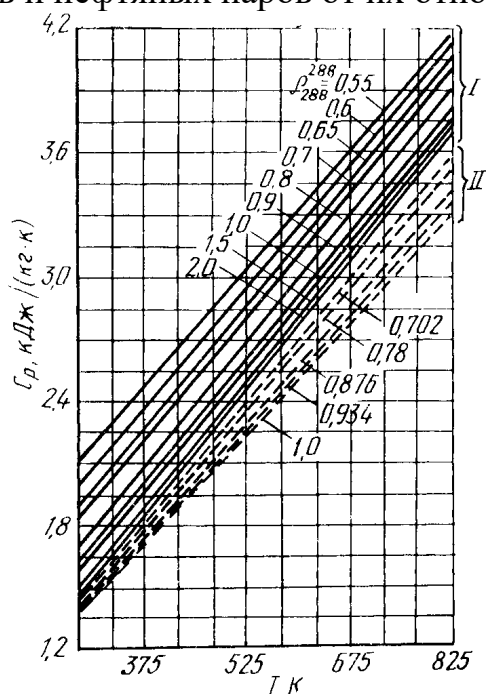


Рис. 6 . Зависимость теплоемкости паров углеводородов от температуры и их плотности по отношению к воздуху (I) и от паров жидких углеводородов по отношению к воде (II)

Приближенно теплоемкость насыщенных газообразных углеводородов в килоджоулях на киломоль-кельвин можно определить как функцию числа углеводородных атомов N_c в молекуле с учетом температуры:

$$T [1]: c_p = 16,74 + 5,44N_c + 0,05N_c T.$$

Теплоемкость реальных газов рассчитывается по формуле

$$c_p = c_p^0 - \Delta c_p, \quad (16)$$

где c_p^0 – изобарная теплоемкость газа или газовой смеси в расчете на идеальный газ, кДж/(кг·К); Δc_p – поправка к теплоемкости, учитывающая неидеальность газа, кДж/(кг·К).

Теплоемкость газов (как идеальных) определяется по уравнению

$$c_p^0 = E + F\left(\frac{T}{100}\right) + G\left(\frac{T}{100}\right)^2 + H\left(\frac{T}{100}\right)^3 + N\left(\frac{100}{T}\right), \quad (17)$$

где E, F, G, H, N – коэффициенты.

Значения коэффициентов F, G, H, N приведены в табл. 2. Для рассматриваемых газов $E = 0$.

Таблица 2

Значения коэффициентов к уравнению (17), кДж/(кг·К)

| Газы | $F \cdot 10^2$ | $-G \cdot 10^3$ | $H \cdot 10^5$ | $N \cdot 10$ |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|--------------|
| Водород | 329,83 | 294,05 | 940,12 | 200,39 |
| Кислород | 21,62 | 16,46 | 45,44 | 12,05 |
| Азот | 21,74 | 16,13 | 45,18 | 15,43 |
| Оксид углерода | 22,07 | 16,19 | 44,59 | 15,20 |
| Диоксид углерода | 25,75 | 19,43 | 53,59 | 6,92 |
| Диоксид серы | 19,10 | 15,48 | 43,24 | 5,11 |
| Сероводород | 24,41 | 16,68 | 45,82 | 11,68 |
| Водяной пар | 40,15 | 27,80 | 79,22 | 26,41 |
| Метан | 58,43 | 15,19 | -2,94 | 18,55 |
| Этилен | 58,31 | 31,71 | 68,49 | 2,36 |
| Этан | 62,46 | 25,62 | 35,94 | 3,34 |
| Пропилен | 57,38 | 28,87 | 56,17 | 1,54 |
| Пропан | 66,22 | 32,71 | 62,19 | -0,78 |
| Бутилен | 61,06 | 33,12 | 70,58 | -0,50 |
| Бутан | 65,71 | 33,13 | 64,19 | 0 |
| Пентан | 65,66 | 33,76 | 66,84 | -6,11 |

Поправка теплоемкости на давление рассчитывается по формуле:

$$\Delta c_p = \frac{R}{M} (\Delta c_p^0 + \omega \Delta c_p'), \quad (18)$$

где $\Delta c_p^0, \Delta c_p'$ – поправки, определяемые по графикам (прил. 2 и 3) в зависимости от приведенных давления и температуры; ω – фактор ацентричности.

Фактор ацентричности ω находится приближенно по формуле $\omega = 0,1745 + 0,0838 T_{np}$ или по табл.3

Таблица 3

Значения фактора ацентричности для некоторых газов

| Газ | ω | Газ | ω |
|------------------|----------|--------|----------|
| Водород | 0,0 | Метан | 0,0104 |
| Диоксид углерода | 0,2310 | Этан | 0,0986 |
| Сероводород | 0,1000 | Пропан | 0,1524 |
| Диоксид серы | 0,2460 | Бутан | 0,2010 |
| Водяной пар | 0,3480 | Пентан | 0,2539 |

Фактор ацентричности газовых смесей подсчитывается по правилу аддитивности, состав смеси при этом выражается в молярных долях. Правило аддитивности действует и при расчете теплоемкости газовой смеси.

Пример 27. Относительная плотность углеводородного газа по воздуху равна 1,25. Определить теплоемкость газа при 102°C.

Решение. Воспользуемся графиком на рис.13. на оси абсцисс отложим значение температуры: $102+273 = 375$ К и восстановим перпендикуляр до пересечения с воображаемой сплошной линией, имеющей значение 1,25 и лежащей на равном удалении от линий 1,00 и 1,50. Точку пересечения перенесем на ординату и получим $c_p = 1,93$ кДж/(кг·К).

Пример 28. Рассчитать теплоемкость газовой смеси при 40°C и 9,5 МПа, состав которой (в объемных долях): метана – 0,8 и этана – 0,2.

Решение. Выразим состав смеси в молярных и массовых долях, которые потребуются для дальнейших расчетов. Объемный и молярный составы газовых смесей равны, поэтому для метана $y'_i = 0,8$, для этана $y'_i = 0,2$. Массовые доли будут равны для метана:

$$y_i = \frac{0,8 \cdot 16}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,68,$$

для этана:

$$y_i = \frac{0,2 \cdot 30}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,32.$$

Знаменатель приведенных выше выражений представляет собой среднюю молярную массу смеси $M = 0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30 = 18,8$ кг/кмоль.

Поскольку смесь находится под повышенным давлением, ее теплоемкость следует определять как для реального газа. Определим прежде изобарную теплоемкость c_p^0 , взяв коэффициенты из табл.3.

Для метана

$$c_p^0 = 58,43 \cdot 10^{-2} \left(\frac{313}{100} \right) - 15,19 \cdot 10^{-3} \left(\frac{313}{100} \right)^2 - 2,94 \cdot 10^{-5} \left(\frac{313}{100} \right)^3 + \\ + 18,55 \cdot 10^{-1} \left(\frac{100}{313} \right) = 2,27 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Для этана

$$c_p^0 = 62,46 \cdot 10^{-2} \left(\frac{313}{100} \right) - 25,62 \cdot 10^{-3} \left(\frac{313}{100} \right)^2 + 35,94 \cdot 10^{-5} \left(\frac{313}{100} \right)^3 + 3,34 \cdot 10^{-1} \left(\frac{100}{313} \right) = 1,82 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Подсчитаем c_p^0 газовой смеси, используя массовые доли,

$$c_p^0 = \sum y_i c_{pi}^0 = 0,68 \cdot 2,27 + 0,32 \cdot 1,82 = 2,13 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Выпишем из табл. 3 и прил. 1 характеристики метана и этана:

| | $T_{кр}, \text{ К}$ | $p_{кр}, \text{ МПа}$ | ω |
|-------|---------------------|-----------------------|----------|
| Метан | 190,5 | 4,70 | 0,0104 |
| Этан | 305,5 | 4,89 | 0,0986 |

Определим эти характеристики для заданной смеси по содержанию компонентов, выраженному в молярных долях:

$$T_{кр} = 0,8 \cdot 190,5 + 0,2 \cdot 305,5 = 213,5 \text{ К};$$

$$p_{кр} = 0,8 \cdot 4,7 + 0,2 \cdot 4,89 = 4,74 \text{ МПа};$$

$$\omega = 0,8 \cdot 0,0104 + 0,2 \cdot 0,0986 = 0,028.$$

Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{np} = \frac{313}{213,5} = 1,47; \quad p_{np} = \frac{9,5}{4,74} = 2.$$

По прил. 2 и 3, используя приведенные параметры, определим значения поправок Δc_p^0 и $\Delta c_p'$: $\Delta c_p^0 = -1,9$; $\Delta c_p' = -0,54$.

Вычислим поправку теплоемкости на давление:

$$\Delta c_p = \frac{8,315}{18,8} [-1,9 + 0,028(-0,54)] = -0,85 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Окончательно теплоемкость смеси с учетом поправки определяется:

$$c_p = 2,13 - (-0,85) = 2,98 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Энтальпия. Энтальпия газов или паров при заданной температуре T численно равна количеству теплоты в джоулях (килоджоулях), которое необходимо затратить на нагрев единицы количества вещества от температуры T_1 до T_2 с учетом теплоты испарения и перегрева газов или паров.

Энтальпия идеального газа (I_0^z , кДж/кг) при температуре T и атмосферном давлении рассчитывается по уравнению:

$$I_0^z = A \frac{T}{100} + B \left(\frac{T}{100} \right)^2 + C \left(\frac{T}{100} \right)^3 + D \frac{100}{T}, \quad (19)$$

где A, B, C, D – коэффициенты, значения которых для газов приведены в табл. 6

Таблица 4

Значения коэффициентов к уравнению (3.10), кДж/кг

| Газы | A | B | C | D |
|------------------|---------|-------|-------|---------|
| Водород | 82,27 | 2,54 | 0,013 | 25,12 |
| Кислород | 82,72 | 1,87 | 0,032 | 24,37 |
| Диоксид углерода | 58,62 | 5,05 | 0,012 | -11,08 |
| Сероводород | 1429,21 | -1,32 | 0,316 | -167,44 |

| | | | | |
|------------|--------|-------|-------|-------|
| Метан | 154,15 | 15,12 | 0,051 | 59,62 |
| Этилен | 66,94 | 18,77 | 0,352 | 49,12 |
| Этан | 58,65 | 23,63 | 0,414 | 56,15 |
| Пропилен | 40,57 | 21,94 | 0,450 | 52,30 |
| Пропан | 33,65 | 26,31 | 0,538 | 35,58 |
| Бутилен | 35,38 | 23,15 | 0,491 | 25,63 |
| изо-Бутан | 27,32 | 27,08 | 0,583 | 12,74 |
| н-Бутан | 34,72 | 26,08 | 0,545 | 39,22 |
| изо-Пентан | 26,69 | 26,84 | 0,574 | 11,61 |
| н-Пентан | 33,59 | 25,99 | 0,550 | 28,21 |

Энтальпия нефтяных паров и углеводородных газов с повышением давления снижается. Разность энтальпий при атмосферном и повышенном давлении ΔI является функцией приведенных температуры и давления $\Delta I M / T_{кр} = f(T_{пр}, p_{пр})$ и определяется по графикам (рис.7). По известной поправке ΔI находится энтальпия при повышенном давлении I_p^z :

$$I_p^z = I_0^z - \Delta I. \quad (20)$$

Энтальпия смеси газов или паров, как и теплоемкость, рассчитывается по правилу аддитивности.

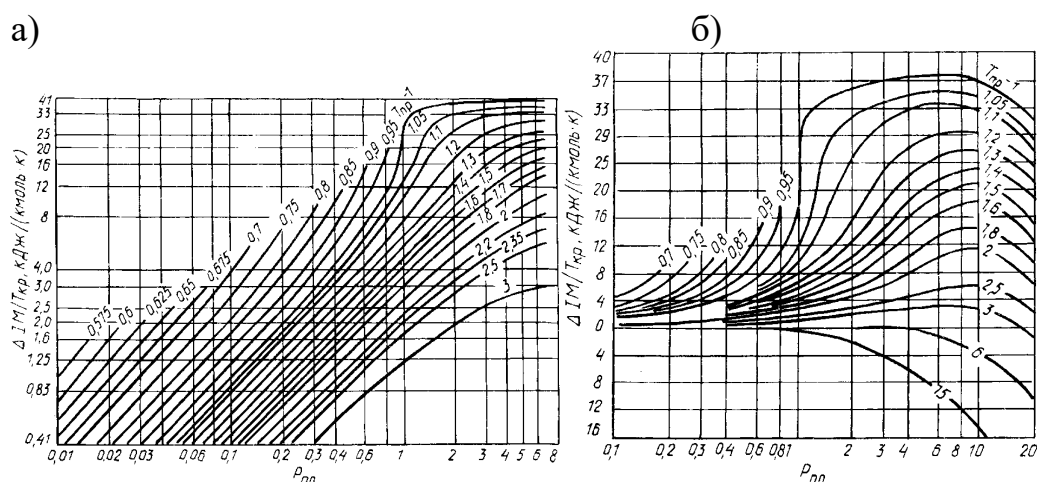


Рис. 7 – График для определения энтальпии нефтяных паров: а) – в узком интервале приведенных температуры и давления; б) – в широком интервале приведенных температуры и давления.

Пример 9. Определить энтальпию паров пропана при 60°C и 1,15 МПа.

Решение. Энтальпию пропана при атмосферном давлении определим, допустив, что пропан является идеальным газом,

$$I_0^z = 33,65 \frac{333}{100} + 26,31 \left(\frac{333}{100} \right)^2 + 0,538 \left(\frac{333}{100} \right)^3 + 35,58 \frac{100}{333} = 434,3 \text{ кДж / кг}.$$

Найдем приведенные параметры пропана, взяв критические температуру и давление из прил.1:

$$T_{пр} = \frac{333}{100} = 0,9; \quad p_{пр} = \frac{1,15}{4,32} = 0,27.$$

По графику (см. рис.3.7) определим поправку к энтальпии $\Delta I_M / T_{кр} = 4$.

$$\text{Отсюда } \Delta I = 4T_{кр} / M = 4 \frac{370}{44} = 33,6 \text{ кДж / кг.}$$

Энтальпия при заданных условиях будет равна

$$I_p^2 = 434,3 - 33,6 = 400,7 \text{ кДж / кг.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

27. Относительная плотность сухого газа по воздуху равна 0,76. Найти его теплоемкость при 80°C.

28. Определить теплоемкость газовой смеси при 150°C, если ее относительная плотность 1,1.

29. Используя график (см. рис.7), найти теплоемкость паров нефтяной фракции ($\rho_{15}^{15} = 0,79$) при 250°C.

30. Найти теплоемкость пропана при 72°C и атмосферном давлении.

31. Полагая этан идеальным газом, определить его теплоемкость при 110°C и атмосферном давлении.

32. Найти молярную теплоемкость бутана при 150°C и 101,3 кПа.

33. По данным прил.10 определить теплоемкость смеси при нормальных условиях, объемное содержание в которой метана – 30%, этилена – 60%, этана – 10%.

34. Пропан-пропиленовая фракция состоит из 35% пропана и 65% пропилена. Определить ее теплоемкость при 149°C и 1,57 МПа.

35. Найти энтальпию этилена при 107°C, считая его идеальным газом.

36. Какова энтальпия этана при 160°C, если принять, что он подчиняется законам идеального состояния?

37. Определить энтальпию водородсодержащего газа при 250°C и атмосферном давлении. Состав газа (в объемных процентах): водород – 80; метан – 15; этан – 5.

38. Найти энтальпию пропан – бутановой смеси (соотношение пропан – бутан = 4:1 по объему) при 89°C и 0,84 МПа.

39. Какое количество теплоты потребуется для нагрева от 20 до 60°C 1000 кг газовой смеси, массовая доля метана в которой равна 0,67 и этана – 0,33? Нагрев осуществляется при атмосферном давлении.

40. Объемное содержание метана, этана и сероводорода в сухом газе составляет соответственно 75, 15 и 10%. Рассчитать количество теплоты, которое выделится при охлаждении 1 кг этого газа с 90 до 30°C при атмосферном давлении.

4. Сжиженные углеводородные газы

Теплота испарения. Теплота испарения, называемая также теплотой парообразования или энтальпией испарения, для многих газов является известной величиной. В табл.5 приведены значения удельной теплоты

испарения индивидуальных углеводородов при нормальном давлении и температуре кипения и некоторые другие их характеристики.

Таблица 5

Характеристика углеводородных газов

| Газы | Температура кипения, К | Удельная теплота испарения, кДж/кг | Удельный объем при нормальных условиях, м ³ /кг | Молярный объем при нормальных условиях, м ³ /кмоль |
|---------------------|------------------------|------------------------------------|--|---|
| Метан | 111,6 | 518,1 | 1,39 | 22,38 |
| Этилен | 169,4 | 481,6 | 0,79 | 22,25 |
| Этан | 184,6 | 486,2 | 0,74 | 22,18 |
| Пропилен | 225,5 | 440,2 | 0,52 | 21,97 |
| Пропан | 231,1 | 425,9 | 0,49 | 21,64 |
| <i>изо</i> -Бутилен | 266,2 | 397,0 | 0,40 | 22,42 |
| <i>изо</i> -Бутан | 261,5 | 366,0 | 0,37 | 21,64 |
| <i>н</i> -Бутан | 272,7 | 387,8 | 0,37 | 21,46 |
| <i>изо</i> -Пентан | 301,1 | 342,6 | 0,29 | 21,03 |
| <i>н</i> -Пентан | 309,3 | 257,7 | 0,29 | 20,87 |

Повышение температуры приводит к уменьшению теплоты испарения, и в критическом состоянии, когда может существовать только паровая фаза, теплота испарения равна нулю. Используя данные табл.7, теплоту испарения L_m при любой температуре T легко определить по формуле

$$L_m = \beta L_0 T / T_0, \quad (21)$$

где β – температурная поправка; L_0 – теплота испарения при нормальной температуре кипения (табл.5).

Температурная поправка β определяется по графику (рис. 8) в зависимости от приведенной температуры и отношения $T_0/T_{кр}$.

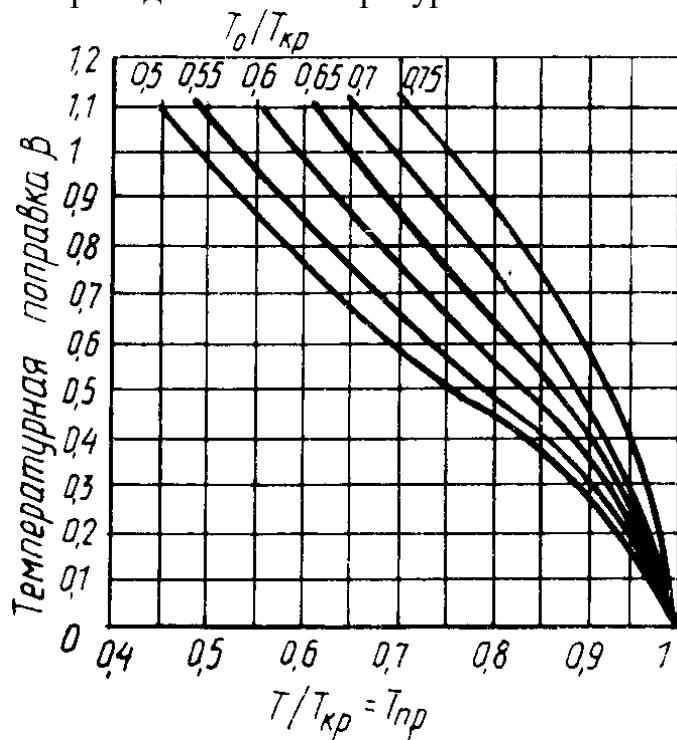


Рис. 8 – График для определения температурной поправки к теплоте испарения

С ростом давления теплота испарения также уменьшается. Оценить это влияние можно по формуле Трутона

$$L = \kappa' \frac{T_{\text{кип}}}{M}, \quad (22)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения углеводорода, К; κ' – постоянная, определяемая по графику (рис. 15) как функция отношения $0,0102p/T$; p – давление в системе, Па; T – температура в системе, К.

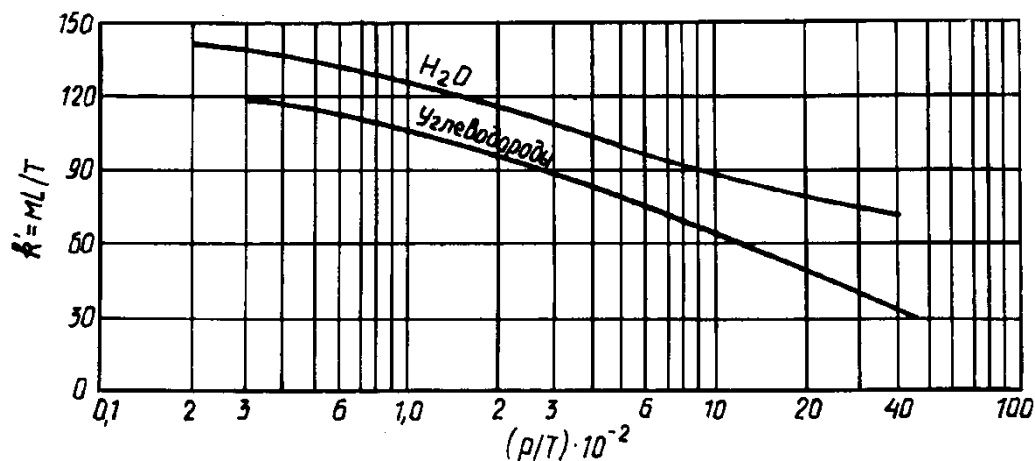


Рис. 9– График для определения постоянной κ' в формуле Трутона для расчета теплоты испарения

Формула Трутона дает возможность подсчитать теплоту испарения в килоджоулях на килограмм не только индивидуальных углеводородов, но и их смесей.

При работе со сжиженными газами важно знать объем газовой фазы V_g , получающийся при их испарении. Его определяют по формуле:

$$V_g = NV_m, \quad (23)$$

где N – количество жидкой фазы, кмоль; V_m – молярный объем углеводорода (табл. 5), м³/кмоль.

Для технических сжиженных газов значение V_m принимается равным 21,6 м³/кмоль.

Объем паров, получаемый при испарении 1 м³ сжиженного газа, определяется:

$$V_g = \frac{\rho_{\text{ж}}}{M} V_m, \quad (24)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы, кг/м³.

Если расчет ведется для смеси газов, нужно использовать правило аддитивности.

Пример 30. Определить теплоту испарения пропана при 10°C (283 К) и $7 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для подсчета теплоты испарения воспользуемся формулой Трутона. Температура кипения пропана (табл.5) равна 231,1 К, его молярная масса 44 кг/кмоль. Чтобы найти постоянную κ' по графику (рис.9), рассчитаем функцию:

$$f = 0,0102 \frac{P}{T} = 0,0102 \frac{7 \cdot 10^5}{283} = 25,2.$$

На оси абсцисс графика (рис.15) отложим число 25,2 и через кривую "углеводороды" перенесем на ось ординат. Получим $k \approx 45$. Теплота испарения

$$L = 45 \frac{231,1}{44} = 236,4 \text{ кДж/кг}.$$

Пример 1. Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 10 кг пропан-бутановой смеси, содержащей (в объемных долях): пропана – 0,8 и *n*-бутана – 0,2.

Решение. Определим среднюю молярную массу смеси, имея в виду, что объемные доли равны молярным:

$$M = 0,8 \cdot 44 + 0,2 \cdot 58 = 46,8$$

$$V_r = \frac{m}{M} V_M$$

Для упрощения расчетов примем $V_M = 21,6 \text{ м}^3/\text{кмоль}$., тогда

$$V_r = \frac{10}{46,8} 21,6 = 4,68 \text{ м}^3$$

Теплота сгорания. Теплотой сгорания называют количество теплоты, выделяемое при сжигании топлива. В СИ удельную теплоту сгорания измеряют в джоулях на килограмм и кратных единицах. В технологических расчетах используют иногда молярную (килоджоуль на киломоль) и объемную (килоджоуль на кубический метр) теплоту сгорания. Различают высшую и низшую теплоты сгорания. Первая учитывает теплоту, выделяемую дымовыми газами при их охлаждении, а также теплоту конденсации образующихся при сгорании водяных паров, вторая – нет. Другими словами, низшая теплота сгорания меньше высшей на величину указанной теплоты. На практике продукты сгорания обычно не охлаждаются до температуры конденсации водяных паров, поэтому в расчетах пользуются низшей теплотой сгорания Q_p'' , рассчитанной на рабочий состав топлива. Численные значения теплот сгорания некоторых газов при нормальных условиях Q_p'' приведены в табл.8.

Таблица 6

Низшая теплота сгорания Q_p'' горючих газов

| Газы | Молярная, кДж/моль | Удельная, кДж/кг | Объемная, кДж/м ³ |
|--------------------|--------------------|------------------|------------------------------|
| Метан | 800 931 | 49 933 | 35 756 |
| Этилен | 1 333 518 | 47 540 | 59 532 |
| Этан | 1 425 799 | 47 415 | 63 652 |
| Пропилен | 1 937 450 | 46 042 | 86 493 |
| Пропан | 2 041 491 | 46 302 | 91 138 |
| <i>изо</i> -Бутан | 2 648 361 | 47 208 | 118 230 |
| <i>n</i> -Бутан | 2 655 060 | 47 327 | 118 530 |
| <i>изо</i> -Пентан | 3 266 404 | 45 272 | 145 822 |
| <i>n</i> -Пентан | 3 274 401 | 45 383 | 146 178 |
| Водород | 241 159 | 119 622 | 10 766 |

| | | | |
|----------------|---------|--------|--------|
| Оксид углерода | 283 577 | 10 124 | 12 660 |
| Сероводород | 525 142 | 15 408 | 23 444 |

Теплота сгорания смеси горючих газов Q_p'' определяется по правилу аддитивности:

$$Q_p'' = \sum y_i Q_{pi}'' \quad (25)$$

В практической работе часто используют смеси паров сжиженных углеводородных газов с воздухом. Теплоту сгорания таких пропано- и бутано-воздушных смесей можно определить по графику (рис. 10).

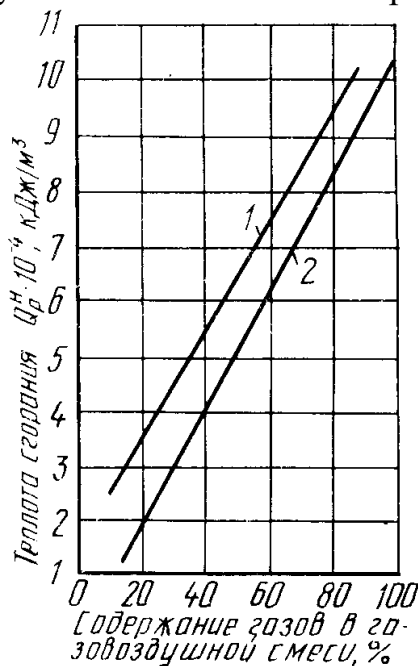


Рис.10 – Изменение теплоты сгорания газозвушных смесей в зависимости от содержания в них горючих газов: 1 – бутан; 2 – пропан

Пример 2. Подсчитать удельную теплоту сгорания Q_p'' топливного газа. Состав газа (в массовых долях): метан – 0,83, этан – 0,09, пропан – 0,08.

Решение. Расчет объемной теплоты сгорания проводим по правилу аддитивности, используя данные табл.6,

$$Q_p'' = 0,83 \cdot 49933 + 0,09 \cdot 47415 + 0,08 \cdot 46302 = 49416 \text{ кДж/кг.}$$

Горение горючих газов. Для поддержания нормального горения газообразного или другого топлива необходим кислород или воздух. Теоретический объем V_T кислорода или воздуха рассчитанный по стехиометрическим уравнениям горения различных газов, приведен в табл.7.

Для смеси газов теоретический объем кислорода или воздуха подсчитывается по правилу аддитивности.

В промышленных условиях обычно используется воздух, реальное количество которого берется несколько больше теоретического, чтобы обеспечить наилучшую полноту сгорания. Отношение реального объема воздуха V_p к теоретическому называют *коэффициентом избытка воздуха* $\alpha = V_p / V_T$. Коэффициент избытка воздуха для газообразного топлива принимают равным 1,05-1,2.

Объем и состав продуктов сгорания, образующихся при горении газов с теоретически необходимым объемом воздуха, приведены в табл.8.

Объемы воздуха и продуктов сгорания в табл.7 и 8 приведены для нормальных условий (101,3 кПа, 273 К). Если фактические условия горения отличаются от нормальных, объемы следует пересчитать по одному из законов состояния газа.

Таблица 7

Теоретический объем кислорода и воздуха при сжигании 1 м³ газа, м³

| Газ | Кислород | Воздух | Газ | Кислород | Воздух |
|----------|----------|--------|----------------|----------|--------|
| Метан | 2,0 | 9,53 | Бутаны | 6,5 | 30,90 |
| Этилен | 3,0 | 14,28 | Пентаны | 8 | 38,08 |
| Этан | 3,5 | 16,66 | Водород | 0,5 | 2,38 |
| Пропилен | 4,5 | 21,42 | Оксид углерода | 0,5 | 2,38 |
| Пропан | 5 | 23,8 | Сероводород | 1,5 | 7,14 |
| Бутилен | 6 | 28,56 | | | |

Таблица 8

Состав и объем продуктов сгорания, образующихся при горении 1 м³ газа, м³

| Газ | Диоксид углерода | Водяной пар | Азот | Всего продуктов сгорания | Максимальное содержание CO ₂ , % |
|----------------|------------------|-------------|-------|--------------------------|---|
| Метан | 1 | 2 | 7,50 | 10,50 | 11,8 |
| Этилен | 2 | 2 | 11,28 | 15,28 | 15,0 |
| Этан | 2 | 3 | 13,16 | 18,16 | 13,2 |
| Пропилен | 3 | 3 | 16,92 | 22,92 | 15,0 |
| Пропан | 3 | 4 | 18,80 | 25,80 | 13,8 |
| Бутилены | 4 | 4 | 22,56 | 30,56 | 15,0 |
| Бутаны | 4 | 5 | 22,40 | 33,40 | 14,0 |
| Пентаны | 5 | 6 | 30,08 | 41,08 | 15,0 |
| Водород | - | 1 | 1,88 | 2,88 | - |
| Оксид углерода | 1 | - | 1,88 | 2,88 | 34,7 |
| Сероводород | 1 | 1 | 5,64 | 7,64 | - |

Пример 3. Сжигают 350 м³ газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан – 0,60; этан – 0,10; водород – 0,274; этилен – 0,03. Коэффициент избытка воздуха – 1,12. Определить действительный объем воздуха, необходимого для сжигания газа.

Решение. По правилу аддитивности найдем теоретический объем теоретический объем воздуха на 1 м³ газа, используя данные табл.9.

$$V_T = 0,6 \cdot 9,53 + 0,1 \cdot 16,66 + 0,27 \cdot 2,38 + 0,03 \cdot 14,28 = 8,45 \text{ м}^3.$$

С учетом коэффициента избытка воздуха реальный объем воздуха составит

$$V_p = 1,12 \cdot 8,45 = 9,46 \text{ м}^3.$$

В практике сжигания топлива используется понятие жаропроизводительной способности или жаропроизводительности, которая представляет собой температуру, развиваемую при полном сгорании топлива с теоретическим количеством воздуха без учета тепловых потерь и при начальной температуре топлива и воздуха 0°C (273 К).

Значения жаропроизводительности различных горючих газов приведены в табл.9. Для смеси газов жаропроизводительность (t_{max} , °C) определяется по формуле:

$$t_{max} = \frac{Q_p''}{V_c c_p}, \quad (26)$$

где Q_p'' – объемная теплота сгорания смеси газов, кДж/м³; V_c – объем продуктов полного сгорания топлива с теоретически необходимым объемом воздуха, м³; c_p – средняя теплоемкость продуктов сгорания, подсчитанная в интервале температур от °C до t_{max} , кДж/(м³·К).

Таблица 9

Жаропроизводительность горючих газов

| Газ | Максимальное содержание CO ₂ при сжигании газа в воздухе, % | Жаропроизводительность, °C | Газ | Максимальное содержание CO ₂ при сжигании газа в воздухе, % | Жаропроизводительность, °C |
|----------|--|----------------------------|----------------|--|----------------------------|
| Метан | 11,8 | 2040 | Бутан | 14,0 | 2120 |
| Этилен | 15,0 | 2280 | Пентан | 14,2 | 2235 |
| Этан | 13,2 | 2100 | Водород | - | 2235 |
| Пропилен | 15,0 | 2225 | Оксид углерода | 34,7 | 2370 |
| Пропан | 13,8 | 2110 | Природный | 11,8 | 2040 |
| Бутилен | 15,0 | 2200 | Попутный | 13,0 | 2030 |

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

41. Определить теплоту испарения *изо*-бутана при 20°C и нормальном давлении.
42. Какова теплота испарения пропан-пропиленовой смеси (соотношение пропан: пропилен = 3:1 по массе) при температуре минус 50°C и атмосферном давлении?
43. Найти теплоту испарения этана при 3,2 МПа.
44. В бытовом сжиженном газе содержание пропана составляет 80%, бутана – 20%. Найти теплоту его испарения при минус 5°C и 1,1·10⁶ Па.
45. Определить теплоту испарения *изо*-пентана при 67°C и 6,2·10⁵ Па.
46. Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 50 кг *изо*-пентана.
47. Определить объем паров, получаемых при испарении 120 кг/ч *изо*-бутан- бутановой смеси.
48. Найти теплоту сгорания пропан-бутановой смеси, объемное содержание в которой составляет 78% пропана и 22% *н*-бутана.
49. Найти теплоту сгорания пропановоздушной смеси, в которой содержится 60% пропана.
50. Какова теплота сгорания метана при 155 кПа и 35°C?

51. Газ Ямбургского месторождения характеризуется объемным содержанием компонентов: метан – 89,6%; этан – 5,9%; пропан – 2,4%; бутан и выше – 1,1%; инертные газы – 1,0%. Рассчитать теплоту сгорания газа.

52. Определить теоретический расход воздуха, необходимого для сжигания 1 м³ метановодородной смеси (4:1 по объему).

53. Для сгорания газообразного топлива (объемное содержание: 95% метана и 5% этана) подается воздух в количестве 10,58 м³ на 1 м³. Найти коэффициент избытка воздуха.

54. Вычислить объем продуктов сгорания при сжигании 1 м³ пропан-бутановой смеси (1:1 по объему), которые имеют температуру 250°C.

55. Найти жаропроизводительность пропан-бутановой смеси, состоящей из 79% пропана и 21% бутана (по объему).

56. Какова жаропроизводительность топливного газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан – 0,65; этан – 0,25; водород – 0,10?

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вержичинская С.В. Химия и технология нефти и газа / С.В. Вержичинская: учеб. пособие. - М.: Форум, 2009. - 400 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов: учеб. пособие для вузов. -Уфа: Гилем, 2002. -672 с.
3. Рябов А.А. Химия нефти и газа / А.А. Рябов. - М.: ГНУ им. Губкина, 2005. - 199 с.
4. Хорошко С.И. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа/ С.И. Хорошко, А.Н. Хорошко. учеб. пособие для сред. спец. учеб. заведений. — М.: Выш. шк., 1989. - 120 с.
5. Скобло А.И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности/ А.И. Скобло, И.А. Трегубова, Ю.К. Молоканов. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1982. - 584 с.
6. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа/ А.К. Мановян: учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 2001. - 568 с.
7. Гуревич И.А. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. -М.: Химия, 1972. - 360 с.
8. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, - 1980. - 256 с.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Варианты и задачи для контрольной работы представлены ниже в таблице.

Таблица

| Последние цифры номера зачетной книжки* | № варианта | Номера задач, относящихся к данному варианту | | | |
|--|------------|---|----|----|----|
| X0 | 1 | 1 | 21 | 41 | 27 |
| X1 | 2 | 2 | 22 | 42 | 28 |
| X2 | 3 | 3 | 23 | 43 | 29 |
| X3 | 4 | 4 | 24 | 44 | 30 |
| X4 | 5 | 5 | 25 | 45 | 31 |
| X5 | 6 | 6 | 26 | 46 | 32 |
| X6 | 7 | 7 | 27 | 47 | 14 |
| X7 | 8 | 8 | 28 | 48 | 15 |
| X8 | 9 | 9 | 29 | 49 | 16 |
| X9 | 10 | 10 | 30 | 50 | 17 |
| Y0 | 11 | 11 | 31 | 51 | 18 |
| Y1 | 12 | 12 | 32 | 52 | 19 |
| Y2 | 13 | 13 | 33 | 53 | 20 |
| Y3 | 14 | 14 | 34 | 54 | 7 |
| Y4 | 15 | 15 | 35 | 55 | 6 |
| Y5 | 16 | 16 | 36 | 56 | 5 |
| Y6 | 17 | 17 | 37 | 41 | 4 |
| Y7 | 18 | 18 | 38 | 42 | 3 |
| Y8 | 19 | 19 | 39 | 43 | 2 |
| Y9 | 20 | 20 | 40 | 44 | 1 |

*- где X – это любая цифра от 0 до 4; а Y – это любая цифра от 5 до 9

В конце работы следует привести перечень учебников, учебных и учебно-практических пособий, использованных при выполнении. Список рекомендуемой литературы должен включать не менее 6 наименований. Ссылки на используемую литературу оформляют в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. Пример правильного оформления ссылок на учебники – в библиографическом списке рекомендуемой литературы.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.

ПРИЛОЖЕНИЯ

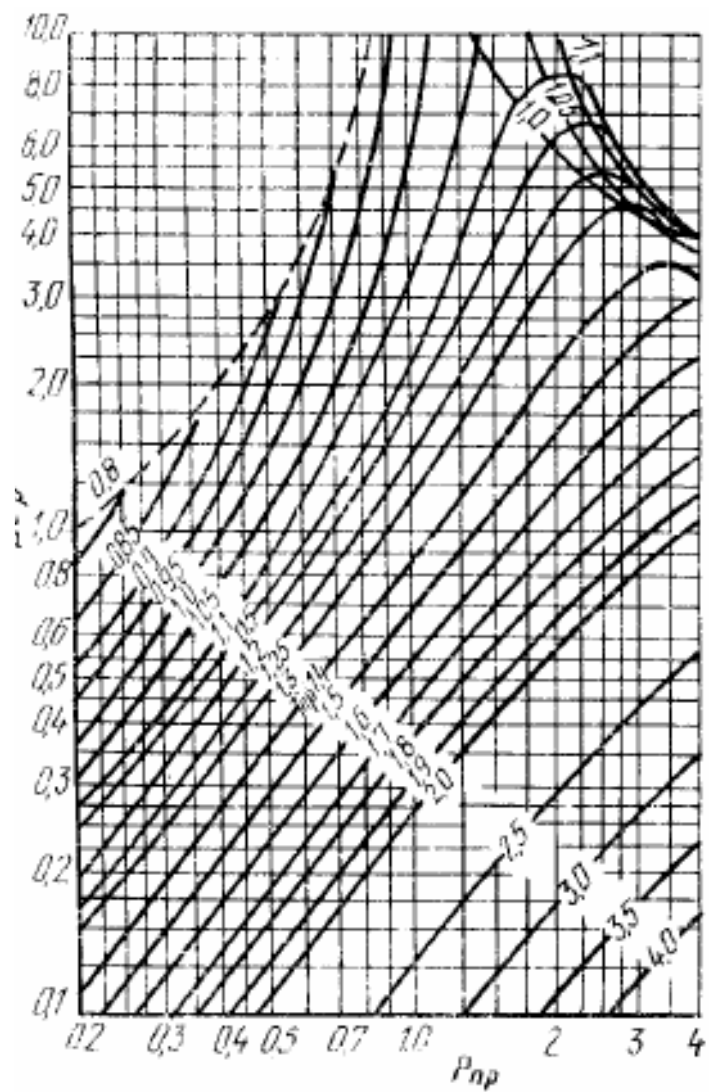
Приложение 1

Физико-химическая характеристика газов

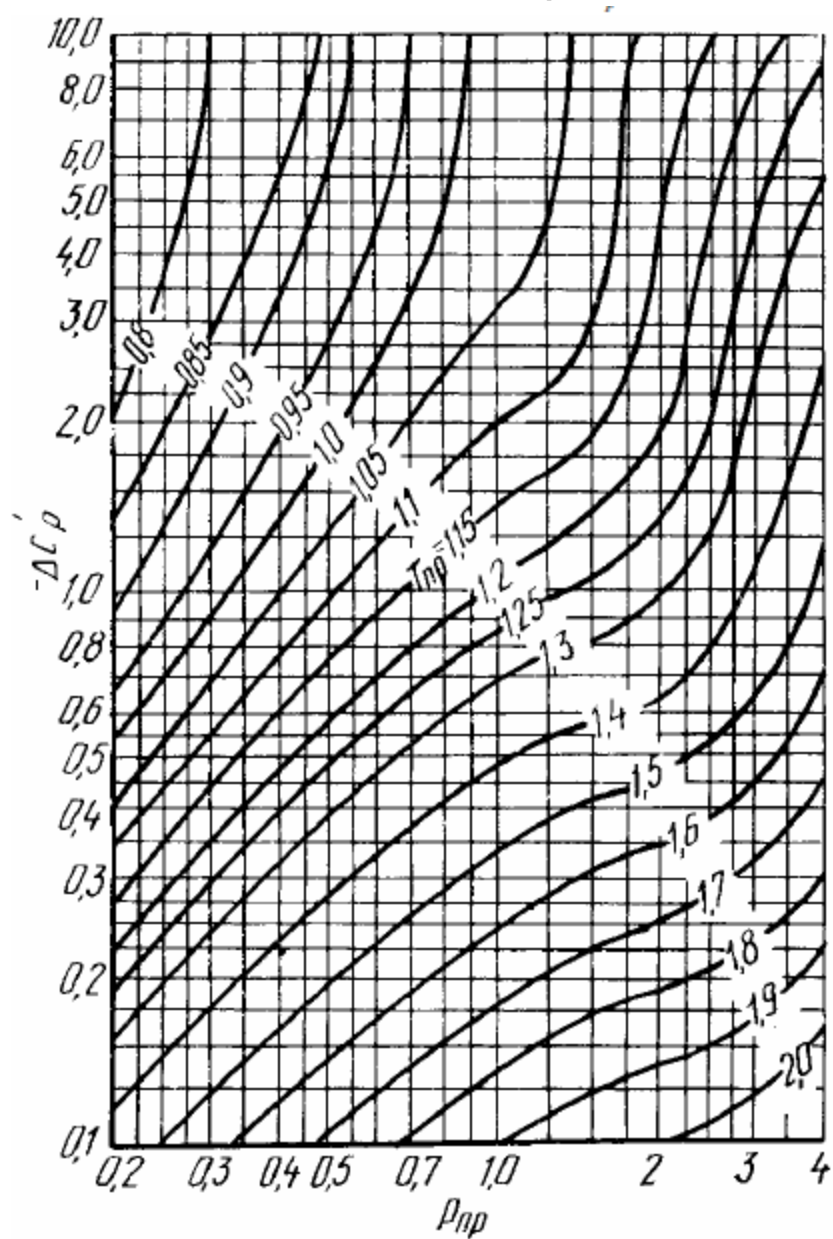
| Газ | Плотность при нормальных условиях (101,3 кПа, 273 К) | | | Температура кипения при 101,3 кПа | | Критическая температура | | Критическое давление, МПа | Критическая плотность, кг/м ³ | Динамическая вязкость при нормальных условиях $\mu_0 \cdot 10^6$, Па·с | Теплоемкость при нормальных условиях | | |
|-----|--|---|------------|-----------------------------------|---|-------------------------|---|---------------------------|--|---|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| | в жидком состоянии, кг/л | в газообразном состоянии, кг/м ³ | по воздуху | °С | К | °С | К | | | | $\frac{\kappa Дж}{кг \cdot K}$ | $\frac{\kappa Дж}{м^3 \cdot K}$ | $\frac{\kappa Дж}{кмоль \cdot K}$ |

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|
| Метан | 0,3042 | 0,7168 | 0,5544 | - 161,8 | 111,4 | - 82,7 | 190,5 | 4,70 | 162 | 10,27 | 2,18 | 1,56 | 34,97 |
| Этилен | 0,3961 | 1,2605 | 0,9750 | -103,7 | 169,5 | 9,5 | 282,7 | 5,12 | 220 | 9,41 | 1,47 | 1,85 | 41,24 |
| Этан | 0,3722 | 1,3560 | 1,0489 | -88,7 | 184,5 | 32,3 | 305,5 | 4,89 | 212 | 8,66 | 1,67 | 2,26 | 50,21 |
| Пропилен | 0,5455 | 1,9149 | 1,4812 | -47,7 | 225,5 | 91,9 | 365,1 | 4,66 | 233 | 7,84 | 1,46 | 2,80 | 61,43 |
| Пропан | 0,5011 | 2,0037 | 1,5499 | -42,1 | 231,1 | 96,8 | 370,0 | 4,32 | 225 | 7,50 | 1,57 | 3,15 | 69,23 |
| изо-Бутилен | 0,6180 | 2,5022 | 1,9355 | -6,9 | 266,3 | 144,7 | 417,9 | 4,02 | 234 | 7,32 | 1,54 | 3,85 | 86,40 |
| изо-Бутан | 0,5810 | 2,6751 | 2,0770 | -11,7 | 261,5 | 135,0 | 408,2 | 3,69 | 221 | 6,89 | 1,55 | 4,16 | 90,09 |
| н-Бутан | 0,6010 | 2,7023 | 2,0903 | -0,5 | 272,7 | 152,0 | 425,2 | 3,85 | 228 | 6,82 | 1,57 | 4,24 | 91,25 |
| изо-Пентан | 0,6392 | 3,4302 | 2,6533 | 27,9 | 301,1 | 187,8 | 461,0 | 3,38 | 234 | 6,38 | 1,53 | 5,25 | 110,38 |
| н-Пентан | 0,6455 | 3,4570 | 2,6740 | 36,1 | 309,3 | 196,6 | 469,8 | 3,42 | 232 | 6,23 | 1,56 | 5,39 | 112,55 |
| Водород | - | 0,0899 | 0,0695 | -252,8 | 20,4 | -240,2 | 33,2 | 1,33 | 31,6 | 8,40 | 14,21 | 1,28 | 28,64 |
| Азот | - | 1,2505 | 0,9673 | -195,8 | 77,4 | -146,9 | 126,3 | 3,44 | 304 | 16,63 | 1,04 | 1,30 | 29,14 |
| Кислород | - | 1,4290 | 1,1053 | -183,0 | 90,2 | -118,4 | 154,8 | 5,16 | 406 | 19,29 | 0,92 | 1,31 | 29,44 |
| Воздух (сухой) | - | 1,2928 | 1,0000 | -193,0 | 80,2 | -140,7 | 132,5 | 3,76 | 322 | 17,10 | 1,006 | 1,30 | 29,13 |
| Оксид углерода | - | 1,2500 | 0,9669 | -191,5 | 81,7 | -140,0 | 133,2 | 3,54 | 301 | 16,60 | 1,04 | 1,30 | 28,56 |
| Диоксид углерода | - | 1,9769 | 1,5292 | -78,5 | 194,7 | 31,0 | 304,2 | 7,48 | 468 | 13,65 | 0,82 | 1,62 | 36,09 |
| Диоксид серы | - | 2,9266 | 2,2638 | -10,0 | 263,2 | 157,5 | 430,7 | 7,98 | 525 | 11,60 | 0,61 | 1,78 | 39,08 |
| Сероводород | - | 1,5384 | 1,9000 | 46,0 | 319,2 | 100,4 | 373,6 | 8,70 | 348 | 12,50 | 1,03 | 1,58 | 35,10 |
| Водяной пар | - | 0,7680 | 0,5941 | 100,0 | 373,2 | 374,2 | 647,4 | 22,50 | 307 | 8,24 | 2,01 | 1,54 | 36,18 |

Номограмма для определения поправки Δc_p^0 к теплоемкости газов



Номограмма для определения поправки $\Delta c_p'$ к теплоемкости газов



СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Расчет физико-химических свойств и состава углеводородных газов | 4 |
| 1. Особенности расчета физико-химических свойств и состава углеводородных газов. Плотность газов. | 4 |
| 2. Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых смесей..... | 7 |
| 3. Тепловые свойства газов | 12 |
| 4. Сжиженные углеводородные газы | 17 |
| РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА | 25 |
| ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ..... | 26 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 27 |

Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Составители:

Жукова Ирина Юрьевна

Шубина Елена Николаевна

Собчинский Александр Иванович

Редактор:

Компьютерная обработка:

В печать ____ . ____ . 20 ____ г.

Формат 60×84/16. Объем ____ усл. п. л.

Тираж 2 экз. Заказ №. ____.

Издательский центр ДГТУ

Адрес университета и полиграфического предприятия:

344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1