

В.Ф. Греков, к.т.н., доцент, А.А. Пьянков, к.т.н., член-корреспондент ПАНИ, доцент (НПИК «Зирка», г. Харьков), А.А. Овсиевский, директор комбината НПИК «Зирка», г. Запорожье

Определение состава и давления насыщенных паров бензина по параметрам паровоздушной смеси

Приведена методика определения долей жидких углеводородных компонентов, образующих бензин, по параметрам смеси воздуха с парами углеводородов после сжижения.

Ключевые слова: углеводородный компонент, бензин, воздух, смесь, пар, парциальное давление, температура, жидкость.

Приведена методика визначення долей рідких вуглеводневих компонентів, що утворюють бензин, за параметрами суміші повітря з парами вуглеводнів після зріджування.

Ключові слова: вуглеводневий компонент, бензин, повітря, суміш, пара, парціальний тиск, температура, рідина.

Methodology over is brought of determination of stakes of liquid hydrocarbon components, formative petrol, on the parameters of mixture of air with the pairs of hydrocarbons after a liquation.

Keywords: hydrocarbon component, petrol, air, mixture, steam, парціальное pressure, temperature, liquid.

В расчетах систем сжижения с помощью компрессорной техники при наличии паровоздушной смеси ПВС из воздуха и углеводородных компонентов бензина в виде пара с известными объемными долями этих компонентов возникает задача определения состава жидкого бензина и его температуры, давления паров которых создали данную смесь. Зная давления паров компонентов смеси бензина можно получить интегральную зависимость давления насыщенного пара смеси и зависимость его от температуры.

Пусть паровоздушная смесь содержит углеводородные компоненты бензина, характеризующиеся мольной массой [1] и давлением насыщенного пара. Давление насыщенного пара i -го компонента определяется уравнением

$$ps_i = a_i \cdot \exp(b_i \cdot t),$$

где a_i , b_i – константы, характеризующие свойства компонентов.

Углеводородные компоненты, их концентрация в паровоздушной смеси и значение констант, харак-

теризующих свойства компонентов для расчетов psi [2, 3] приведены в табл. 1.

Парциальные давления pps_i паров углеводородных компонентов в ПВС при известных их объемных долях, определяются зависимостью (1) и приведены в табл. 2.

$$pps_i = Cvc_i \cdot p. \tag{1}$$

Парциальное давление смеси паров компонентов $pps=40,52$ кПа. Оно представляет собой сумму парциальных давлений компонентов в смеси.

Определим температуру жидкого бензина, при которой могла быть получена паровоздушная смесь с данными параметрами. Зададим различные значения давления насыщенного пара бензина при температуре 38°C .

Температура ts_j жидкого бензина, которой соответствует паровоздушная смесь с $ps38_j$, определяется зависимостью

$$ts_j = \frac{38 \cdot b_0 + \ln\left(\frac{pps}{ps38_j}\right)}{b_0} \tag{2}$$

Таблица 1. Характеристика углеводородных компонентов паровоздушной смеси и значение коэффициентов a_i , b_i

Компонент	Формула	Мольная масса, μ	a , Па	b , 1/С	$Cvc\%$
Пропан	C_3H_8	44	$4.726 \cdot 10^{-5}$	0.027	1.5
Изобутан	C_4H_{10}	58	$1.567 \cdot 10^{-5}$	0.03	8
нбутан	C_4H_{10}	58	$1.055 \cdot 10^{-5}$	0.032	10
Пентан	C_5H_{12}	72	$2.583 \cdot 10^{-4}$	0.037	14
Бензол	C_6H_6	76	$5.686 \cdot 10^{-3}$	0.036	0,5
Гексан	C_6H_{14}	86	$6.787 \cdot 10^{-3}$	0.042	6

Таблица 2. Парциальные давления углеводородных компонентов паровоздушной смеси

Компонент	Пропан	Изобутан	нбутан	Пентан	Бензол	Гексан
pps_j , кПа.	1.52	8.104	10.13	14.182	0.506	6.078

где pps – сумма парциальных давлений компонентов в паровоздушной смеси; $ps38$ – парциальное давление насыщенного пара при температуре 38°C; b_0 – коэффициент.

Температуры жидкого бензина ts_j , при которых создаются заданные давления насыщенного пара $ps38_j$, приведены в табл. 3.

Определим долю компонентов бензина в жидкой смеси.

$$\beta_{i,j} = \frac{ppc_j}{a_i \cdot \exp(b_i \cdot ts_j)} \quad (3)$$

Доли компонентов в жидком бензине в зависимости от температуры жидкого бензина определяем по зависимости (3). Значения долей представлены в табл. 4.

Любая смесь существует при условии, что сумма долей компонент равна 1.

Давление насыщенного пара бензина, соответствующее составу компонентов в паровоздушной среде, определится при сумме долей в жидкой фазе равной 1. Давление насыщенного пара равно 93,5 кПа.

Сравним интегральное значение давления насыщенного пара при $ps38=93,5$ кПа с давлением композиции из компонентов смеси при данном соотношении компонентов. Для этого построим сумму давлений компонентом при изменении температуры от 0 до 40°C.

Таблица 3. Температура жидкого бензина, при которой создаются заданные давления насыщенного пара

$ps38$, кПа	50	60	70	80	90	100	110
ts , °C	31.82	26.450	21.920	17.990	14.53	11.43	8.63

Давление компонентом будем вычислять по уравнению

$$pls_{i,j} = a_i \cdot e^{b_i \cdot ts_j} \quad (4)$$

а парциальное давление над поверхностью жидкой фазы по уравнению

$$ppl_{i,j} = pls_{i,j} \cdot \beta_{i,j} \quad (5)$$

Расчетные значения давлений компонентом и их суммарное значение по температурам приведены в табл. 5.

Парциальное давление насыщенного пара определяется по уравнению

$$p2s_j = ps38 \cdot e^{b_0 \cdot (t1_j - 38)} \quad (6)$$

Кривые давления насыщенного пара в виде суммы давлений компонентом $pp1s$ и давление по интегральной зависимости $p2s$ от температуры смеси $t1_j$, °C практически совпадают.

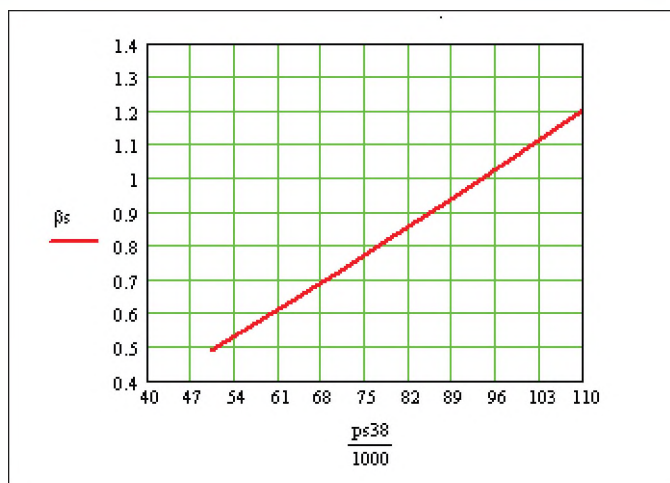


Рис. 1. Зависимость суммы долей компонентов бензина в жидком бензине от давления насыщенного пара (кПа)

Оценим погрешность между интегральной кривой давления насыщенного пара и суммой давлений компонентом бензина. Относительную погрешность определим в виде

$$\Delta ps_j = \frac{pp1s_j - p2s_j}{p2s_j} \quad (7)$$

Значения относительной погрешности приведены на рис. 3.

Относительная погрешность увеличивается с увеличением температуры смеси и ее максимальное значение не превышает 0,026 (2,6%).

Определение долей компонентов жидкой фракции, обеспечивающее заданное суммарное давление смеси

Одним из направлений создания смеси, имеющей заданное давление насыщенных паров, является определение состава и долей компонентом по аналогии с

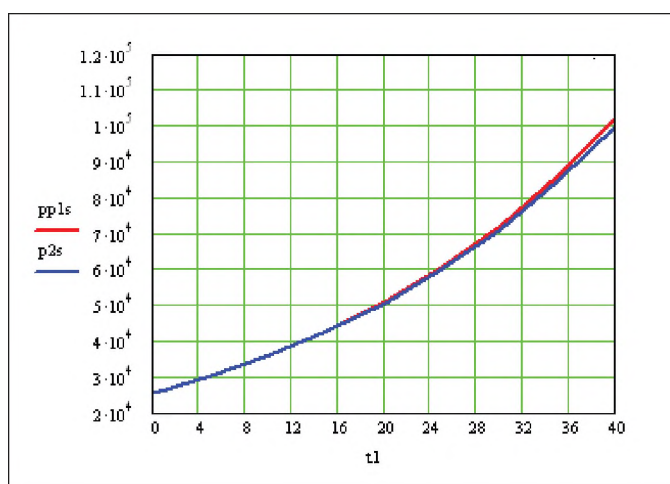


Рис. 2. Давление насыщенного пара в виде суммы давлений компонентом $pp1s$ и давление по интегральной зависимости $p2s$ от температуры смеси $t1_j$, °C.

существующими смесями. При этом примем условие, что доля компонента в жидкой смеси зависит от давления насыщенных паров. Будем оценивать для определенности давление насыщенного пара компонента при температуре 0°C. Для определения долей компонентов в зависимости от давления их паров составим соотношение компонентов в зависимости от давления их паров для существующей смеси и аппроксимируем его уравнением в виде показательной функции. Значения долей принято таким, каким оно есть в данной смеси. Соотношение между долями компонентов в зависимости от парциального давления приведено в табл. 6.

Уравнение аппроксимации имеет вид

$$\beta = a \cdot e^{b \cdot ps}, \quad (8)$$

где: $a=0.367$, $b=-1.253 \cdot 10^{-5}$.

Соотношение значений долей в реальной смеси и по уравнению аппроксимации приведены на рис. 4.

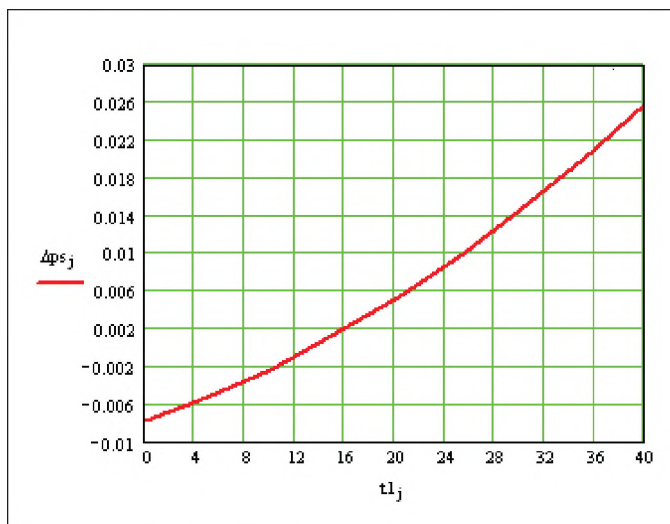


Рис. 3. Значения относительной погрешности в зависимости от температуры смеси $t1_j$, °C

Таблица 4. Доли компонентов в жидком бензине в зависимости от температуры жидкого бензина

t_{sp} , °C компонентов	31.82	26.450	21.920	17.990	14.53	11.43	8.63
Пропан	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.574 \cdot 10^{-3}$	$1.779 \cdot 10^{-3}$	$1.978 \cdot 10^{-3}$	$2.172 \cdot 10^{-3}$	$2.361 \cdot 10^{-3}$	$2.547 \cdot 10^{-3}$
Изобутан	0.02	0.023	0.027	0.03	0.033	0.037	0.04
нбутан	0.035	0.041	0.048	0.054	0.06	0.067	0.073
Пентан	0.169	0.206	0.244	0.282	0.321	0.36	0.399
Бензол	0.028	0.034	0.04	0.047	0.053	0.059	0.065
Гексан	0.235	0.295	0.357	0.421	0.486	0.554	0.623
Сумма долей	0.489	0.602	0.717	0.835	0.956	1.079	1.203

Таблица 5. Расчетные значения давлений компонентов и их суммарное значение по температурам, кПа

$t1_j$, °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Пропан	1,06	1,21	1,39	1,59	1,82	2,08	2,38	2,72	3,12
Изобутан	5,42	6,30	7,32	8,50	9,88	11,48	13,33	15,49	18,00
нбутан	6,60	7,74	9,08	10,66	12,51	14,68	17,23	20,22	23,72
Пентан	8,64	10,39	12,50	15,04	18,10	21,78	26,20	31,53	37,94
Бензол	0,31	0,37	0,45	0,54	0,64	0,77	0,92	1,10	1,32
Гексан	3,46	4,27	5,27	6,50	8,02	9,89	12,20	15,05	18,57
Сумма парциальных давлений, кПа.	25,5	30,3	36,0	42,8	51,0	60,7	72,3	86,1	102,7
$p2s$	25,7	30,4	36,1	42,8	50,7	60,1	71,2	84,4	100,1

Доли компонентов в смеси β_a , полученные по уравнению (8) приведены в табл.7.

Давление насыщенного пара компонентов с учетом их долей определяются по уравнению (9) и приведены в табл. 8.

$$pas_{i,j} = a_i \cdot \beta a_i \cdot e^{b_i \cdot t1_j}. \quad (9)$$

Суммарное давление насыщенного пара по интегральной кривой (рис. 5) определим по уравнению (10).

$$pis_{i,j} = 99000 \cdot e^{b0(t1_j - 38)}. \quad (10)$$

Таблица 6. Доли компонентов в зависимости от парциального давления

β	0.00236	0.037	0.067	0.36	0.059	0.54
ps_p , Па	472600	156700	105500	25830	6787	5866

Таблица 7. Доли компонентов по уравнению (8)

β	0.00236	0.037	0.067	0.36	0.059	0.54
βa	0,000898	0.047	0.089	0.243	0.312	0.308

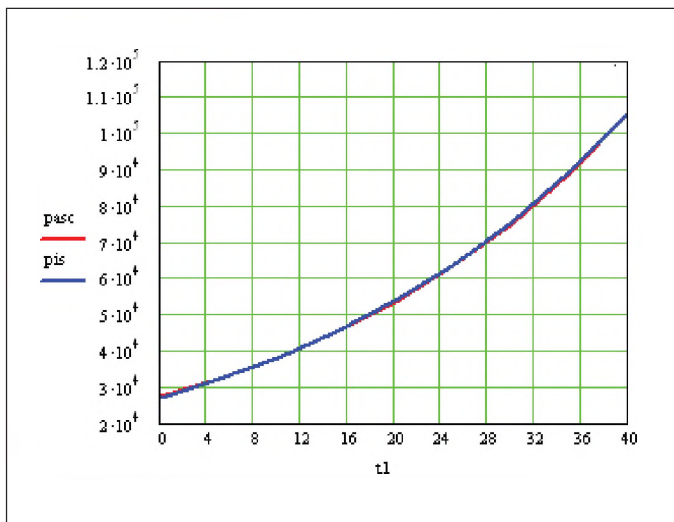


Рис. 4. Значения долей компонентов в зависимости от давления компонентов в реальной смеси и по уравнению аппроксимации

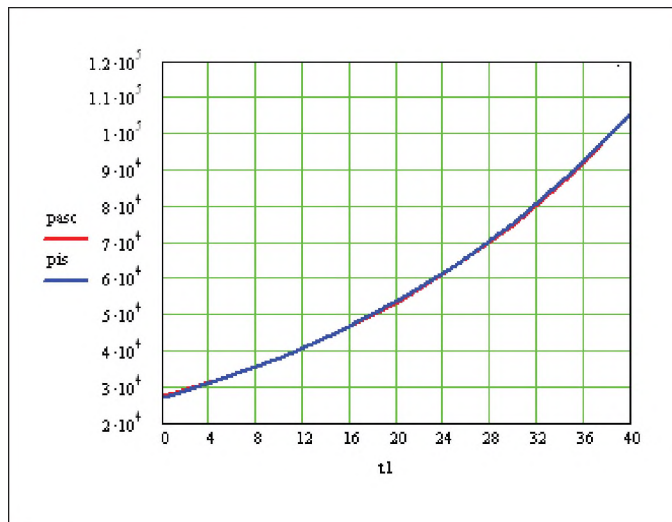


Рис. 5. Давление насыщенного пара в виде суммы давлений компонентов pasc и давление по интегральной зависимости pis от температуры смеси °C при ps38 = 99000 Па.

Таблица 8. Парциальные давления компонентов над поверхностью смеси в зависимости от температуры

t _{1j} , °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Пропан	0,424	0,486	0,556	0,636	0,728	0,834	0,954	1,092	1,25
Изобутан	7,365	8,557	9,942	11,55	13,42	15,591	18,115	21,046	24,452
нбутан	9,389	11,019	12,931	15,174	17,807	20,897	24,523	28,777	33,771
Пентан	6,277	7,552	9,087	10,934	13,156	15,829	19,046	22,916	27,573
Бензол	1,774	2,124	2,543	3,044	3,645	4,363	5,224	6,254	7,488
Гексан	2,09	2,579	3,182	3,925	4,842	5,974	7,37	9,092	11,216
Сумма парциальных давлений, кПа. pasc	27,32	32,316	38,239	45,264	53,597	63,488	75,23	89,178	105,75

Полученная многокомпонентная смесь отличается от исходной смеси давлением насыщенного пара ps38 = 99 кПа вместо ps38 = 93,5 кПа.

Определение долей компонентов жидкой фракции, обеспечивающее заданное суммарное давление смеси с помощью аппарата линейного программирования

Зададим уравнение потребного изменения давления смеси в виде интегрального уравнения давления.

$$psz_j = 95600 \cdot e^{b_0(t_{1j}-38)}. \quad (11)$$

Система уравнений для некоторой смеси с долями компонент β_i запишется в виде [4]

$$\begin{aligned} \beta_1 \cdot pls_{1,1} + \beta_2 \cdot pls_{2,1} + \beta_3 \cdot pls_{3,1} + \beta_4 \cdot pls_{4,1} + \beta_5 \cdot pls_{5,1} + \beta_6 \cdot pls_{6,1} &= psz_1, \\ \beta_1 \cdot pls_{1,2} + \beta_2 \cdot pls_{2,2} + \beta_3 \cdot pls_{3,2} + \beta_4 \cdot pls_{4,2} + \beta_5 \cdot pls_{5,2} + \beta_6 \cdot pls_{6,2} &= psz_2, \\ \beta_1 \cdot pls_{1,3} + \beta_2 \cdot pls_{2,3} + \beta_3 \cdot pls_{3,3} + \beta_4 \cdot pls_{4,3} + \beta_5 \cdot pls_{5,3} + \beta_6 \cdot pls_{6,3} &= psz_3, \\ \beta_1 \cdot pls_{1,4} + \beta_2 \cdot pls_{2,4} + \beta_3 \cdot pls_{3,4} + \beta_4 \cdot pls_{4,4} + \beta_5 \cdot pls_{5,4} + \beta_6 \cdot pls_{6,4} &= psz_4, \\ \beta_1 \cdot pls_{1,5} + \beta_2 \cdot pls_{2,5} + \beta_3 \cdot pls_{3,5} + \beta_4 \cdot pls_{4,5} + \beta_5 \cdot pls_{5,5} + \beta_6 \cdot pls_{6,5} &= psz_5, \\ \beta_1 \cdot pls_{1,6} + \beta_2 \cdot pls_{2,6} + \beta_3 \cdot pls_{3,6} + \beta_4 \cdot pls_{4,6} + \beta_5 \cdot pls_{5,6} + \beta_6 \cdot pls_{6,6} &= psz_6, \end{aligned} \quad (12)$$

Для определения значений долей компонентов смеси методом линейного программирования запишем определяющую функцию в виде:

$$\begin{aligned} f(\beta) &= \beta_1 \cdot pls_{1,1} + \beta_2 \cdot pls_{2,1} + \beta_3 \cdot pls_{3,1} + \\ &+ \beta_4 \cdot pls_{4,1} + \beta_5 \cdot pls_{5,1} + \beta_6 \cdot pls_{6,1} \end{aligned} \quad (13)$$

Составим матрицу давлений при долях компонентов в виде:

$$P = \begin{pmatrix} pls_{1,1} & pls_{2,1} & pls_{3,1} & pls_{4,1} & pls_{5,1} & pls_{6,1} \\ pls_{1,2} & pls_{2,2} & pls_{3,2} & pls_{4,2} & pls_{5,2} & pls_{6,2} \\ pls_{1,3} & pls_{2,3} & pls_{3,3} & pls_{4,3} & pls_{5,3} & pls_{6,3} \\ pls_{1,4} & pls_{2,4} & pls_{3,4} & pls_{4,4} & pls_{5,4} & pls_{6,4} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ pls_{1,6} & pls_{2,6} & pls_{3,6} & pls_{4,6} & pls_{5,6} & pls_{6,6} \end{pmatrix} \cdot (14)$$

Пятая строка обеспечивает при решении системы уравнений равенство 1 суммы долей компонентов.

Составим матрицу потребных давлений для различных температур по уравнению (11) в виде

$$P_s = \begin{pmatrix} psz_1 \\ psz_2 \\ psz_3 \\ psz_4 \\ 1 \\ psz_6 \end{pmatrix} \cdot (15)$$

Пятая строка обеспечивает при решении системы уравнений равенство 1 суммы долей компонентов.

Зададим точку начало счета

$$\beta_6 = 0.5. \quad (16)$$

Зададим блок условий для уравнений и долей компонент

$$P_1 \cdot \beta \geq P_s, \quad \beta \geq 0, \\ 0.002 < \beta_1 < 0.003, \quad 0.03 < \beta_2 < 0.04, \quad 0.05 < \beta_3 < 0.08, \quad (17) \\ 0.3 < \beta_4 < 0.4, \quad 0.15 < \beta_5 < 0.3, \quad 0.3 < \beta_6 < 0.5.$$

Значения долей компонентов после решения поставленной задачи приведено в табл. 9.

Давления насыщенного пара смеси как сумму давлений компонентов определим по уравнению (18).

$$psk_j = \beta_1 \cdot pls_{1,j} + \beta_2 \cdot pls_{2,j} + \beta_3 \cdot pls_{3,j} + \\ + \beta_4 \cdot pls_{4,j} + \beta_5 \cdot pls_{5,j} + \beta_6 \cdot pls_{6,j}. \quad (18)$$

Сравнение между заданным давлением и суммой давлений компонентов приведено на рис. 6.

Относительную ошибку в определении давлений (рис. 7) представим в виде

$$\varepsilon_j = \frac{(psk_j - psz_j) \cdot 100}{psz_j} \quad (19)$$

Относительная погрешность увеличивается с увеличением температуры смеси и ее максимальное значение не превышает 3,7%.

Выводы:

1. По известным концентрациям компонентов в паровоздушной смеси можно определить интегральную зависимость давления насыщенного пара как функцию температуры для данной паровоздушной смеси.

2. По известным концентрациям компонентов в паровоздушной смеси можно определить доли ком-

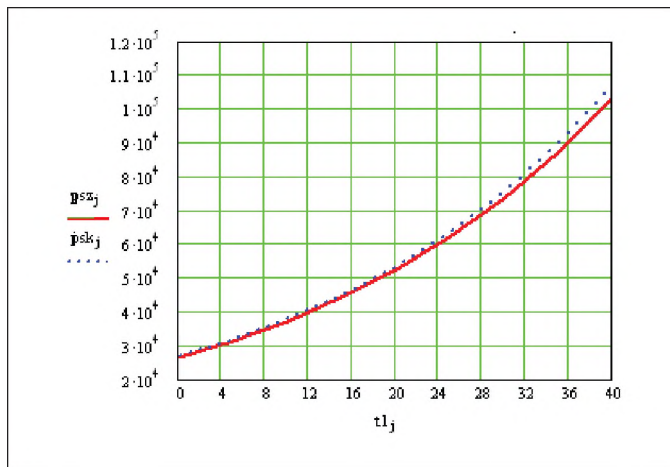


Рис. 6. Изменение давления смеси от температуры: psz_j – заданное изменение давления, psk_j – полученное изменение давления

Таблица 9. Значение долей компонентов смеси

β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
0,002	0,03	0,073	0,4	0,195	0,3

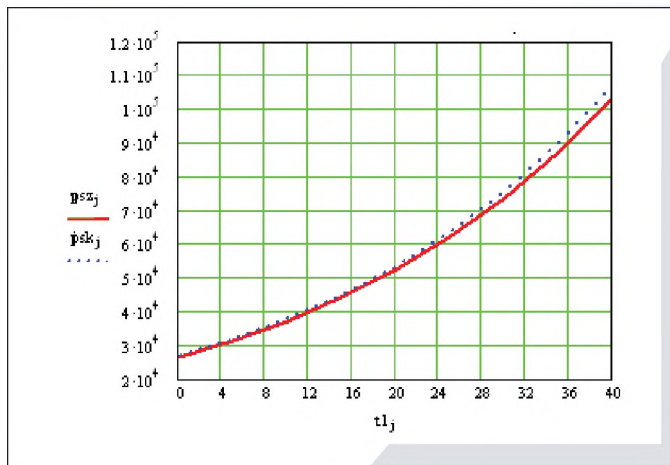


Рис. 7. Значения относительной погрешности в зависимости от температуры смеси °С

понентов в жидкой смеси, значение относительной погрешности в этих случаях не превышает 2,6%.

3. При заданных компонентах смеси можно определить доли этих компонент для создания смеси с заданным давлением насыщенного пара.

Список литературы:

1. ТУ У 00149943.501-98. Бензин автомобильный с повышенным концом кипения А-80, А-92, А-95.
2. Справочник химика Т1. Л, ГНТИ химической литературы, 1953. – 1072 с.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Издание второе, издательство «Наука».– Главная редакция физико-математической литературы.– М., 1972. – 720 с.
4. Лунгу К. Н. Линейное программирование. Руководство к решению задач. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 128 с.