

Review and Validation of Calculation Methods for Determining the Saturated Vapor Pressure of Pure Petroleum Hydrocarbons and Biocomponents

K. D. Tsapenkov, Yu. G. Kuraeva, E. I. Sidorova, A. E. Shtyrllov,
V. V. Yastrebov, A. I. Zubrilin

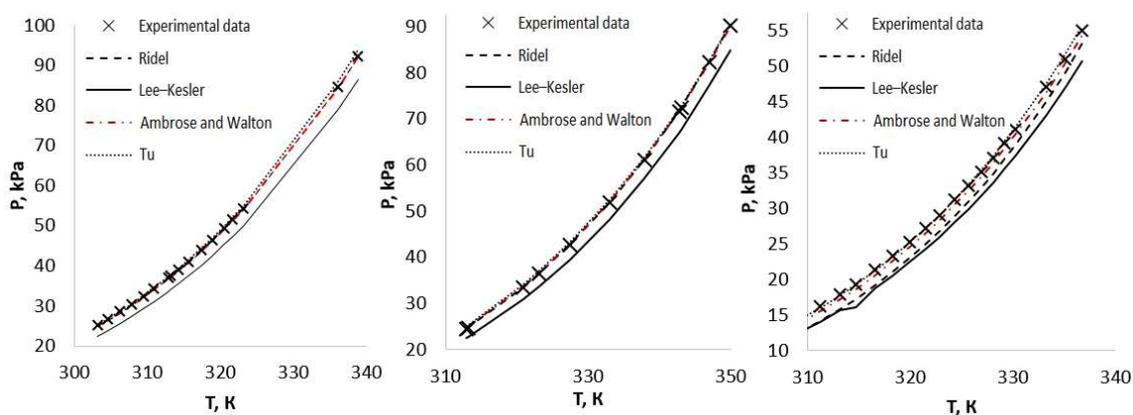
Samara University, Samara, 443086, Russia

tsapenkov@inbox.ru

Abstract

In this paper, a review of the methods for calculating the saturated vapor pressure (SVP) is given. The approaches considered in the paper can be divided into three groups: the first are methods based on correlation dependencies obtained by data regression; the second - requiring the use of critical properties and the acentric factor; the third - is based on the structural group contribution factors. As a result of the review, several of the presented methods were selected for validation. The following methods for calculating SVP were selected: Antoine, Lee-Kesler, Ambrose and Walton, Riedel, Esfahani, Miller, Tu. To check the reliability of the values calculated using these methods, the saturated vapor pressure was calculated for some pure substances, such as hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones and ethers. The Antoine method has the smallest average deviation – 7.32 %. However, for some promising substances, there are no coefficients for calculation. Satisfactory results are also obtained by the methods of Ambrose and Walton, Riedel, Esfahani. The Tu method, based on group contributions, has the largest deviation – 25 %. The next step in this work is to compare the temperature dependences of the SVP obtained by calculation with experimental data. Hydrocarbons (n-hexane and cyclohexane) and alcohol (ethanol) were selected for comparison. The best methods were those based on empirical equations, as well as those using critical parameters of substances in the calculation.

Keywords: biofuels, hydrocarbons, saturated vapor pressure, calculation method.



Experimental and calculated temperature dependences of the saturated vapor pressure of n-hexane, cyclohexane and ethanol

УДК 621.45.022

Обзор и валидация расчетных методик определения давления насыщенных паров чистых нефтяных углеводородов и биокomпонентов

К. Д. Цапенков, Ю. Г. Кураева, Е. И. Сидорова, А. Е. Штырлов,
В. В. Ястребов, А. И. Зубрилин

*Самарский университет,
Россия, Самара, 443086, Московское шоссе 32
tsapenkov@inbox.ru*

Аннотация

В данной работе проведен обзор методик расчета давления насыщенных паров (ДНП). Рассмотренные в работе подходы можно поделить на три группы: первая - это методы, основанные на корреляционных зависимостях, полученные путем регрессии данных; вторая - требующие использование критических свойств и ацентрического фактора; третья - основана на учете вклада различных структурных групп в молекуле. В результате обзора, из числа представленных методик, были выбраны несколько для проверки прогностических свойств. Выбраны следующие методы расчета ДНП: Антуана, Ли-Кеслера, Эмброуза и Уолтона, Риделя, Esfahani, Миллера, Ту. Для проверки достоверности рассчитываемых с помощью данных методик значений, произведен расчет давления насыщенных паров для некоторых чистых веществ, таких как углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и эфиры. Наименьшее среднее отклонение имеет методика Антуана - 7.32 %. Однако для некоторых перспективных веществ отсутствуют коэффициенты для расчета. Удовлетворительные результаты имеют так же методы Эмброуза и Уолтона, Риделя, Tarkesh. Методика Ту, основанная на групповых вкладах, имеет наибольшее отклонение - 25 %. Дальнейшим шагом в данной работе является сравнение температурных зависимостей ДНП, полученных расчетным путем, с экспериментальными данными. Для сравнения были выбраны углеводороды (н-гексан и циклогексан) и спирт (этанол). Лучшими прогностическими свойствами обладают методики, основанные на эмпирических уравнениях, а также использующие в расчете критические параметры веществ.

Ключевые слова: биотопливо, углеводороды, давление насыщенных паров, расчетная методика.

1. Введение

Испаряемость топлива, такого как бензин или дизель, имеет важное значение для эффективности сгорания и снижения выбросов. Создание топливо - воздушной смеси в авиационных ГТД происходит с помощью форсунок, которые разбивают жидкий поток на микродисперстные капли, которые быстро испаряются и смешиваются с поступающим воздухом. Образование паров зависит от скорости и степени испарения топлива, которое, в свою очередь, зависит от химического состава капли топлива [1].

Испаряемость топлива характеризуется такими показателями как кривые дистилляции, энтальпия испарения и давление насыщенных паров. Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами при данной температуре в условиях равнове-

сия с жидкостью. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров нефти и топлива до некоторой степени характеризует их испаряемость, наличие в них легких компонентов, растворенных газов и т.д. Оно резко увеличивается с повышением температуры. При одной и той же температуре меньшим давлением насыщенных паров характеризуются более легкие нефтепродукты [1].

Перспективные в настоящее время процессы преобразования биомассы дают биотопливо, которое содержит значительную часть кислородосодержащих углеводов. Биоконпоненты содержат различные функциональные группы, но наиболее широко применяемыми являются низкомолекулярные спирты. Внесение оксигенатов в топливные смеси изменяет летучесть как в большую, так и в меньшую сторону [1, 2].

Давление пара в определенной степени характеризует безопасность и стабильность топлива [1]. Более высокое значение давления пара может привести к выбросам в результате неполного сгорания топлива, а более низкое значение — к задержке воспламенения, плохому распылению и проблемам при сгорании. Моделирование процесса сгорания топлива требует знания давления паров в широком диапазоне температур, вплоть до их критической температуры. Экспериментальное же определение давления паров топлива является достаточно трудоёмким процессом. Поэтому важное значение имеют методы прогнозирования давления паров топлив при их известном составе.

Прежде чем приступить к рассмотрению давления топлив, которые представляют собой сложную смесь веществ, необходимо рассмотреть подходы к прогнозированию давления насыщенного пара индивидуальных компонентов. Поэтому целью данной работы является обзор, имеющихся в литературе методик прогнозирования давления насыщенного пара органических жидкостей. Валидация расчетных методик проводилась, сопоставлением расчетных значения давления насыщенного пара со справочными данными (при 25°С) для 25 соединений (таблица 1), относящихся к нефтяным и кислородсодержащим углеводородам, которые являются перспективными компонентами авиационных суррогатов.

Таблица 1

Перечень исследуемых веществ

№	Компонент	CAS	Формула	ДНП, мм.рт.ст
Предельные углеводороды				
1	<i>n</i> -Гексан	110-54-3	C ₆ H ₁₄	153
2	<i>n</i> -Гептан	142-82-5	C ₇ H ₁₆	46
3	<i>n</i> -Декан	124-18-5	C ₁₀ H ₂₂	1.43
4	<i>n</i> -Додекан	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	0.135
5	<i>n</i> -Гексадекан	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	0.00149
Циклические углеводороды				
6	Циклогексан	110-82-7	C ₆ H ₁₂	96.9
7	Метилциклогексан	108-87-2	C ₇ H ₁₄	46
8	Пропилциклогексан	1678-92-8	C ₉ H ₁₈	4.19
9	Бутилциклогексан	1678-93-9	C ₁₀ H ₂₀	1.37
10	Декагидронафталин	91-17-8	C ₁₀ H ₁₈	2.3
Ароматические углеводороды				
11	Бензол	71-43-2	C ₆ H ₆	94.8
12	Толуол	108-88-3	C ₇ H ₈	28.4
13	<i>o</i> -Ксилол	95-47-6	C ₈ H ₁₀	6.65
14	Гексилбензол	1077-16-3	C ₁₂ H ₁₈	0.12
15	1-Метилнафталин	90-12-0	C ₁₁ H ₁₀	0.067
16	1,2,3,4-Тetraгидронафталин	119-64-2	C ₁₀ H ₁₂	0.368

Одноатомные спирты				
17	Метанол	67-56-1	CH ₄ O	127
18	Этанол	64-17-5	C ₂ H ₆ O	59.3
19	Пропанол-1	71-23-8	C ₃ H ₈ O	21
20	Пропанол-2	67-63-0	C ₃ H ₈ O	45.4
Альдегиды и кетоны				
21	Бутаналь	123-72-8	C ₄ H ₈ O	111
22	Бутанон-2	78-93-3	C ₄ H ₈ O	90.6
23	Пентаналь	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	26
24	Пентанон-3	96-22-0	C ₅ H ₁₀ O	37.7
Сложные эфиры				
25	Диэтилмалонат	105-53-3	C ₇ H ₁₂ O ₄	0.19

2. Расчетные методики определения давления насыщенных паров индивидуальных компонентов

Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкости определяется уравнением Клаузиуса – Клапейрона [3]

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{lv}}{R(\Delta Z_{lv})}, \quad (1)$$

где P – давление; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; ΔH_{lv} и ΔZ_{lv} – изменения энтальпии и коэффициента сжимаемости, связанные с испарением. Интегрирование уравнения Клаузиуса – Клапейрона приводит к большинству широко используемых корреляций для расчета давления насыщенного пара.

В настоящее время методы оценки давления насыщенного пара чистого вещества можно разделить на три группы в зависимости от входных данных, требуемых для расчета. Первая группа – это методы, основанные на корреляционных зависимостях, полученные путем регрессии данных. Модели второй группы требуют использования критических свойств и ацентрического фактора, а третья группа методов основана на учете вклада различных структурных групп в молекуле.

I группа. Среди корреляционных уравнений для оценки температурной зависимости давления насыщенных паров различных жидкостей широкое применение нашли уравнение Клайперона (2), уравнение Вагнера (3) и уравнение Антуана (4) [4, 5]:

$$\lg P_v = A - \frac{B}{T}, \quad (2)$$

$$\ln P_{vr} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{T_r}, \quad (3)$$

$$\lg P_v = A - \frac{B}{T + C}, \quad (4)$$

где P_v – давление насыщенного пара; T – температура, К; P_{vr} – приведенное давление пара; T_r – приведенная температура; $\tau = 1 - T_r$; A, B, C, D – константы корреляции.

Уравнение Антуана (4) представляет собой нелинейную термодинамическую зависимость между равновесным давлением пара и температурой. Неизвестные параметры A, B, C являются числовыми константами, связанными с энтальпией и энтропией испарения. Параметры различаются для разных чистых веществ. Обычно уравнение Антуана нельзя использовать для описания всей кривой давления насыщенного пара от тройной точки до критической точки, поскольку оно недостаточно гибко. Поэтому обычно используются несколько

наборов параметров для одного компонента. Набор параметров низкого давления используется для описания кривой давления пара до нормальной точки кипения, а второй набор параметров используется для диапазона от нормальной точки кипения до критической точки.

Благодаря своей простоте и точности уравнение Антуана получило более широкое применение в нефтяной промышленности, чем два других уравнения [6–9]. Для чистых жидкостей коэффициенты уравнения представлены в [4, 5], либо в базе данных NIST. В работе [10] определены константы уравнения Антуана для более чем 700 чистых жидкостей. Для таких компонентов биодизельного топлива как метиловые эфиры жирных кислот параметры уравнения Антуана рассчитаны в работе [7], а также показана хорошая сходимость рассчитанных значений с экспериментальными данными для 19 реальных видов биодизельного топлива. Однако использование этой модели было ограничено из-за узкого диапазона температур и давлений (1 ÷ 200 кПа). Кроме того, на сегодняшний день не существует надежной обобщенной процедуры прогнозирования этих констант Антуана, поэтому необходимо получение экспериментальных данных о давлении пара [3].

II группа. Ко второй группе методов расчета давления насыщенного пара, требующих знания критических свойств вещества, относятся методы Lee – Kessler [9, 11–14], соответствующих состояний Ambrose – Walton [9], метод Riedel [9, 14, 15], корреляция Миллера [8].

Метод Ли – Кеслера является одним из успешных методов прогнозирования давления насыщенного пара с помощью трехпараметрического уравнения, основанного на разложении Питцера

$$\ln P_{vr} = f^{(0)}(T_r) + \omega_m f^{(1)}(T_r), \quad (5)$$

где P_{vr} и T_r – приведенные давление и температура; ω – ацентрический фактор. Функции $f^{(0)}$ и $f^{(1)}$ представлены Ли и Кесслером в следующей аналитической форме:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6,$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

Ацентрический фактор чистого компонента рассчитывается по формуле, предложенной Ли и Кесслером [16], которая дает наиболее близкие к экспериментальным результаты:

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta},$$

$$\text{где } \alpha = -\ln P_c - 5,97214 + 6,09648\theta^{-1} + 128862 \ln \theta - 0,169347\theta^6,$$

$$\beta = 15,2518 - 15,6875\theta^{-1} - 13,4721 \ln \theta + 0,43577\theta^6,$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c},$$

где T_b – нормальная температура кипения чистого вещества.

Эмброуз и Уолтон [9, 14, 16] разработали другое представление разложения Питцера с дополнительным членом $f^{(2)}(T_r)$

$$\ln (P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) + \omega^2 f^{(2)}(T_r), \quad (6)$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,6039\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_r},$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_r},$$

$$f^{(2)} = \frac{-0,64771\tau + 2,41539\tau^{1,5} - 4,26979\tau^{2,5} - 3,25259\tau^5}{T_r},$$

$$\omega = \frac{\ln\left(\frac{P_c}{1,01325}\right) + f^0(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})},$$

где ω — ацентрический фактор; P_c — критическое давление (бар) жидкости и $\tau = 1 - T_{br}$. Ридель [15, 17] предложил уравнение для расчета давления насыщенного пара вида

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^6 \quad (7)$$

Параметр T_r^6 позволяет описать точку перегиба кривой давления пара в области высоких давлений. Параметры A, B, C и D являются функциями T, T_c, T_b и P_c .

В работе [14] представлено обобщенное двенадцатиконстантное уравнение для расчета давления пара чистых веществ как функции приведенной температуры, критического давления и ацентрического фактора

$$\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) + \omega^2 f^{(2)}(T_r), \quad (8)$$

$$f^0(T_r) = a_1 + \frac{a_2}{T_r} + a_3 T_r + a_4 T_r^{0,8},$$

$$f^1(T_r) = a_5 + \frac{a_6}{T_r} + a_7 T_r + a_8 T_r^{0,8},$$

$$f^2(T_r) = a_9 + \frac{a_{10}}{T_r} + a_{11} T_r + a_{12} T_r^{0,8},$$

где $a_1 - a_{12}$ — коэффициенты, которые были определены с использованием алгоритма Марквардта — Левенберга, минимизирующего сумму квадратов разностей между значениями наблюдаемых и коррелированных значений зависимых переменных.

Определить зависимость давления пара нефтепродуктов от температуры можно корреляцией Миллера, определяющей связь давления с критической температурой, теплотой парообразования и температурой кипения вещества. Корреляция Миллера используется для диапазона низких давлений (от 1 до 200 кПа) [8]

$$\lg P_v = A - \frac{B}{T} + C_1 T + C_2 T^2, \quad (9)$$

$$A = 0,607k \left[4 \frac{T_c}{T_b} - \left(\frac{T_c}{T_b} \right)^2 \right] - 4,448k \left[\frac{T_c}{T_b} - \frac{T_b}{T_c} \right] + 2,88081,$$

$$B = 0,980k T_c,$$

$$C_1 = \frac{-1,448k}{T_c}, \quad C_2 = \frac{0,607k}{T_c^2},$$

$$k = \frac{r_{T_1}}{4,564 T_c \left(1 - \frac{T_1}{T_c} \right)^{0,38}},$$

где P_v — давление насыщенного пара, мм.рт.ст.; T — расчетная температура, К.

В работе [18] для описания температурной зависимости давления насыщенных паров смеси индивидуальных углеводородов (ИУ) используется зависимость

$$\lg \frac{P_v}{P_c} = \left[\beta - 0,01500 + 1,397 \left(\frac{T}{T_c} - \delta \right)^2 + 5,813 \left(\frac{T}{T_c} - \delta \right)^4 \right] \cdot \left(1 - \frac{T_c}{T} \right), \quad (10)$$

$$\delta = -0,1018 + 0,3806\beta - 0,02861\beta^2,$$

$$\beta = \frac{T_b}{T_c - T_b} \lg(0.9869P_c),$$

где P_v – давления насыщенного пара; P_c – критическое давление, Па; T_b – нормальная температура кипения; T_c – критическая температура.

III группа. Третья группа методов расчета давления насыщенного пара включает подходы, основанные на вкладах структурных групп.

Достаточно универсальным и относительно простым методом прогнозирования давления насыщенных паров органических жидкостей является метод Ту (Tu) [19]. Авторами предложены параметры для 42 органических групп. Значения для различных групп представлены в виде четырехконстантных выражений и могут использоваться для оценки давления паров органических жидкостей до 8000 кПа. С помощью предложенного метода были рассчитаны давления паров для 336 органических соединений, и при сравнении с экспериментальными данными этот метод дает среднее абсолютное процентное отклонение 5.0 %. Метод основан на следующем уравнении, в котором требуемыми входными параметрами являются значения для групп и молекулярная масса соединения

$$\ln(P_v \cdot Mw) = A + \frac{B}{T} - C \ln T - DT, \quad (11)$$

где P_v — давление пара в кПа; Mw – молекулярная масса, г/моль; $T = T(K)/100$; A, B, C и D – константы, полученные из таблицы, составленной Ту [19].

В работе [20] представлен расчет давления пара органических молекул при температуре 298.15 К с использованием общеприменимого компьютерного алгоритма, основанного на методе вклада структурных групп. Групповые вклады рассчитываются с помощью алгоритма быстрой аппроксимации Гаусса – Зейделя с использованием экспериментальных данных для 2036 молекул из литературы. Уравнение, используемое для расчета

$$\log VP = \sum_i a_i \cdot A_i + \sum_i b_i \cdot B_i + C, \quad (12)$$

где a_i и b_i представляют собой соответствующие вклады атома и специальной группы; A_i представляет собой количество i -й группы атомов; B_i представляет собой количество вхождений j -й специальной группы и C представляет собой константу.

3. Обсуждение результатов

В работе проведен расчет давления насыщенного пара чистых компонентов топливных смесей, включая кислородосодержащие углеводороды. Выбор последних обусловлен перспективностью их использования для улучшения эксплуатационных качеств топлив и существенному снижению выбросов. Наиболее широко изучено применение спиртов в качестве добавки к бензинам и керосинам [21]. Чистые спирты С1-С3 имеют более низкое давление насыщенного пара, чем нефтяные топлива, но тем не менее могут увеличивать летучесть топлива при малых и средних концентрациях. Увеличение давления насыщенного пара зависит не только от химической структуры спирта, но и от состава исходного топлива. Увеличение длины углеводородного радикала в молекуле спирта снижает давление насыщенного пара [2, 21,].

Для проверки прогностических свойств некоторых представленных подходов расчета давления насыщенного пара были проведены расчеты для компонентов топлива, представленных в таблице 1. Нумерация веществ во всех представленных таблицах соответствует таблице 1. Для сравнения моделей рассчитывалось относительное отклонение от экспериментальных значений $\Delta(\%)$ и среднее относительное отклонение $\bar{\Delta}(\%)$ в соответствии со следующими уравнениями:

$$\Delta(\%) = \frac{|x_{\text{рас},i} - x_{\text{экс},i}|}{x_{\text{экс},i}} \cdot 100, \quad (13)$$

$$\bar{\Delta}(\%) = \frac{\sum_i^n \frac{|x_{\text{рас},i} - x_{\text{экс},i}|}{x_{\text{экс},i}}}{n} \cdot 100 \quad (14)$$

Проведенные расчеты показывают (таблица 2), что, наименьшее отклонение расчетных данных от справочных значений показывает уравнение Антуана (уравнение 4). Однако, не для всех перспективных компонентов топлив в базе данных есть константы этого уравнения. Кроме того, для получения этих констант требуется значительный набор экспериментальных данных. Удовлетворительные результаты показывают уравнения 6–8, среднее отклонение которых соответственно равно 8.19 %, 10.5 % и 8.07 %, однако для их расчета требуются знания критических параметров соединения. Методика, основанная на групповых вкладах (уравнение 11), дает наибольшее отклонение от экспериментальных значений, однако составляет не более 25 %. Также, применимость данной методики зависит от химической природы рассматриваемого вещества: чем больше структурных групп в составе молекуле, тем ближе рассчитываемые значения давления насыщенных паров к экспериментальным. Таким образом, рассмотренные методики могут быть использованы для расчета давления насыщенных паров индивидуальных компонентов топлив.

Большой практический интерес представляют температурные зависимости давления насыщенных паров. На рис. 1–3 представлены результаты сопоставления экспериментальных зависимостей с расчетными значениями по представленным уравнениям для некоторых компонентов. Из представленных данных видно, что очень близкие значения к эксперименту для углеводородов (гексан и циклогексан) дают уравнения 6, 7 и 11. В случае этанола это уравнения 6 и 11.

Таблица 2

Перечень исследуемых веществ

№ п/п	Вещество	Уравнение 4	Уравнение 5	Уравнение 6	Уравнение 7	Уравнение 8	Уравнение 9	Уравнение 11
1	<i>n</i> -Гексан	151.6 (0.9%)	134.7 (12%)	150.6 (1.55%)	149.5 (2.29%)	150.4 (1.7%)	153.6 (0.4%)	151.8 (0.8%)
2	<i>n</i> -Гептан	45.8 (0.4%)	39.0 (15.2%)	45.6 (0.78%)	44.8 (2.69%)	45.5 (1.1%)	44.04 (4.3%)	45.6 (0.9%)
3	<i>n</i> -Декан	0.93 (35.2%)	1.08 (24.5%)	1.43 (0.26%)	1.42 (0.37%)	1.43 (1.9%)	1.12 (21.9%)	1.37 (4.5%)
4	<i>n</i> -Додекан	0.115 (14.5%)	0.104 (23.33%)	0.148 (9.4%)	0.153 (13.2%)	0.143 (6%)	0.108 (20.3%)	0.139 (3.1%)
5	<i>n</i> -Гексадекан	0.0007 (51.7%)	0.0012 (18.8%)	0.0019 (29.5%)	0.0023 (54.8%)	0.0018 (21.9%)	0.0006 (62.3%)	0.0016 (4.4%)
6	Циклогексан	97.8 (1%)	88.9 (8.3%)	100.1 (3.4%)	98.9 (2%)	99.4 (2.6%)	116.6 (20.3%)	100.8 (4%)
7	Метилциклогексан	-	40.6 (11.7%)	47.1 (2.3%)	46.2 (0.5%)	46.6 (1.3%)	42.1 (8.4%)	43.1 (6.3%)
8	Пропилциклогексан	4.13 (1.4%)	3.45 (17.6%)	4.33 (3.3%)	4.26 (1.7%)	4.26 (1.6%)	3.88 (7.3%)	-
9	Бутилциклогексан	-	1.05 (23.7%)	182.44 (0.1%)	1.36 (0.8%)	1.34 (2%)	-	1.28 (6.2%)
10	Декагидронафталин	-	0.79 (65.6%)	1.01 (56.1%)	1.01 (56.1%)	0.99 (57%)	0.96 (58.1 %)	0.01 (99.4%)

11	Бензол	95.3 (0.5%)	88.2 (7%)	99 (4.4%)	97.9 (3.2%)	98.1 (3.5%)	88.9 (6.2%)	104.2 (9.9%)
12	Толуол	28.5 (0.4%)	24.4 (14%)	28.5 (0.3%)	28.1 (1.1%)	28.2 (0.9%)	27.96 (1.6 %)	31.2 (9.7%)
13	о-Ксилол	6.61 (0.6%)	5.47 (17.8%)	6.65 (0.03%)	6.59 (1%)	6.54 (1.7%)	6.17 (7.3%)	8.15 (22.6%)
14	1-Метилнафталин	0.054 (19.3%)	0.052 (22.7%)	0.067 (0.3%)	0.073 (8.5%)	0.066 (1.9%)	–	0.046 (30.8%)
15	1.2.3.4-Тетрагидронафталин	0.384 (4.3%)	0.283 (23.1%)	0.361 (1.8%)	0.375 (1.8%)	0.353 (4%)	–	0.007 (98.2%)
16	Метанол	127.4 (0.3%)	102.7 (19.2%)	112.8 (11.2%)	97.6 (23.2%)	111.3 (12.3%)	129.5 (2.0 %)	114.9 (9.6%)
17	Этанол	59.29 (0.02%)	48.7 (17.9%)	54.8 (7.7%)	47.8 (19.4%)	53.8 (9.3%)	57.96 (2.3 %)	–
18	Пропанол-1	21.2 (0.9%)	20.3 (3.5%)	23.4 (11.5%)	18.2 (13.3%)	23 (9.3%)	19.72 (6.1 %)	15.4 (26.7%)
19	Пропанол-2	42.8 (5.6%)	42.9 (5.6%)	48.9 (7.7%)	41.9 (7.7%)	48.1 (5.9%)	40.44 (10.9 %)	45.9 (1.1%)
20	Бутаналь	111.5 (0.5%)	102.9 (7.3%)	115.3 (3.8%)	114.2 (2.8%)	114.5 (3.2%)	111.3 (0.3 %)	63.1 (43.2%)
21	Бутанон-2	90.2 (0.4%)	79 (12.8%)	89.2 (1.5%)	88.4 (2.4%)	88.6 (2.2%)	89.3 (1.4 %)	65.1 (28.1%)
22	Пентаналь	–	28.9 (11%)	33.6 (29.1%)	33.2 (27.7%)	33.2 (27.7%)	33.1 (27.2 %)-	18.4 (29.1%)
23	Пентанон-3	38.2 (1.3%)	31 (17.8%)	36.1 (4.3%)	35.6 (5.5%)	35.7 (5.3%)	34.56 (8.3 %)	19 (49.5%)
24	Диэтилмалонат	–	0.13 (29.8%)	0.18 (6.3%)	0.19 (0.2%)	0.17 (9.7%)	0.09 (51.1 %)	0.08 (57.4%)
	$\bar{\Delta}(\%)$	7.32 %	17.92 %	8.19 %	10.5 %	8.07 %	14.2 %	24.7 %

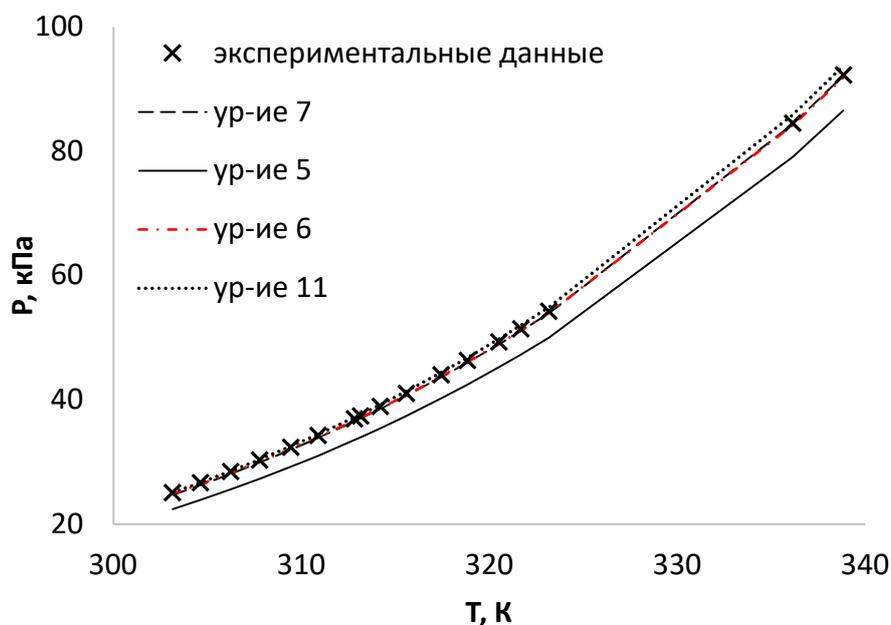


Рис. 1. Экспериментальная [22] и рассчитанные температурные зависимости давления насыщенного пара *n*-гексана

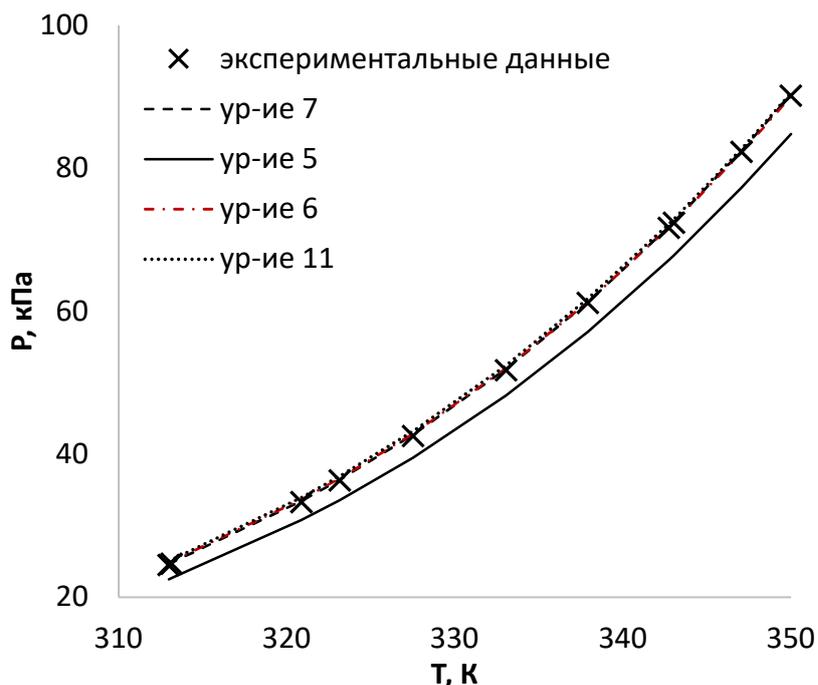


Рис. 2. Экспериментальная [22] и рассчитанные температурные зависимости давления насыщенного пара циклогексана

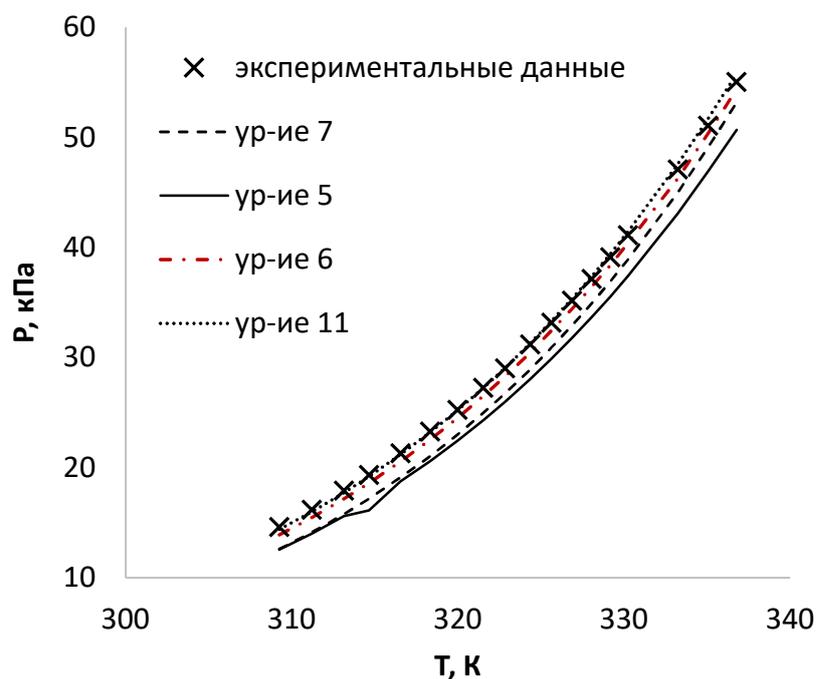


Рис. 3. Экспериментальная [22] и рассчитанные температурные зависимости давления насыщенного пара этанола

4. Заключение

В работе проведен обзор расчетных методов прогнозирования давления насыщенных паров органических жидкостей разных классов, являющихся компонентами топлива. Для проверки достоверности рассчитываемых с помощью данных методик значений, произведен расчет давления насыщенных паров для некоторых чистых веществ, таких как углево-

дороды, спирты, альдегиды, кетоны и эфиры. Результаты расчетов показывают, что предложенные модели характеризуются высокой адекватностью, обладают универсальностью и применимы для широкого круга соединений, являющихся компонентами биотоплив. Наименьшее среднее отклонение имеет методика Антуана – 7.32 %. Однако для некоторых перспективных веществ отсутствуют коэффициенты для расчета. Удовлетворительные результаты имеют так же методы Эмброуза и Уолтона, Риделя, Tarkesh. Методика Ту, основанная на групповых вкладах, имеет наибольшее отклонение – 25 %.

Благодарности и ссылки на гранты

Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00971) <https://rscf.ru/project/23-29-00971/>.

Литература

1. Gaspar D. J., Phillips S. D., Polikarpov E., et al. Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates // *Fuel*. 2019. Vol. 243. Pp. 630–644. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.137
2. Christensen E., Yanowitz J., Ratcliff M., et al. Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, issue 10. Pp. 4723–4733. DOI: 10.1021/ef2010089
3. Godavarthy S. S., Robinson R. L. Jr., Khaled G. A. M. SVRC–QSPR model for predicting saturated vapor pressures of pure fluids // *Fluid Phase Equilibria*. 2006. Vol. 246. Pp. 39–51. DOI:10.1016/j.fluid.2006.05.020
4. Reid R. C., Prausnitz J.M., Sherwood T. K. The properties of gases and liquids. 3th ed. USA: McGraw-Hill Companies. 1982. 592 p.
5. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'connell J. P. The properties of gases and liquids. 5th ed. USA: The McGraw-Hill Companies. 2001. 803 p.
6. Яковлев В. В., Числова Е. А. Анализ методик расчета давления насыщенных паров нефтепродуктов // *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2019. №1(47). С. 20–22.
7. Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels // *Fuel*. 2005. Vol. 84. Pp. 943–950. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.01.007
8. Хафизов Ф. Ш., Краснов А. В. Давление насыщенных паров для нефтепродуктов // *Нефтегазовое дело*. 2012. № 3. С. 243–253.
9. Saxena P., Patel J., Joshipura M.H. Comparison of various methods for the estimation of vapor pressure of fatty acid methyl and ethyl esters (FAAE's) // *Fuel*. 2016. Vol. 182. Pp. 842–849. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.017
10. Yaws C.L., Yang H.C. To estimate vapor pressure easily // *Hydrocarbon Process*. 1989. Vol. 68. P. 65.
11. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling // *American Society of Agricultural Engineers*. 2003. Vol. 46. No. 6. Pp. 1487–1493. DOI: 10.13031/2013.15631
12. Krishnasamy A., Sharma R. P., Mehta P. S. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels // *Applied Thermal Engineering*. 2011. Vol. 31. Pp. 235–242. . DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.09.003
13. Honarmand M., Sanjari E., H. Badihi H. Prediction of Saturated Vapor Pressures Using Non-Linear Equations and Artificial Neural Network Approach // *Journal of Mathematics and Computer Science*. 2014. Vol. 8. Pp. 343–358. DOI: <http://dx.doi.org/10.22436/jmcs.08.04.03>
14. Esfahani R. T., Sanjari E. An accurate general method to correlate saturated vapor pressure of pure substances // *Physical Chemistry Research*. 2015. Vol. 3. Pp. 35–45. DOI: 10.22036/PCR.2015.7312

15. Bakhshi H., Dehghani A., Jafaripanah S. Using the Genetic Algorithm Based on the Riedel Equation to Predict the Vapor Pressure of Organic Compounds // *International Journal of Engineering*. 2018. Vol. 31. Pp. 863–869. DOI: 10.5829/IJE.2018.31.06C.01
16. An H., Yang W. M., Maghbouli A., et al. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling // *Applied Energy*. 2013. Vol. 102. Pp. 647–656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.009>
17. Hogge J., Giles N. F., Rowley R. L., et al. New Vapor-Pressure Prediction with Improved Thermodynamic Consistency using the Riedel Equation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. Pp. 14678–14685. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03748
18. Разносчиков В. В., Демская И. А. Математическая модель расчета теплофизических свойств синтетического жидкого топлива // *Труды МАИ*. 2012. № 50.
19. Tu C. H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures // *Fluid Phase Equilibria*. 1994. Vol. 99. Pp. 105–120. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)80025-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80025-1)
20. Naef R., Acree W. Calculation of the Vapour Pressure of Organic Molecules by Means of a Group-Additivity Method and their Resultant Gibbs Free Energy and Entropy of Vaporization at 298.15 K // *Molecules*. 2015. Vol. 26. P. 1045. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26041045>
21. Andersen V. F., Anderson J. E., Wallington T. J., Mueller S. A., Nielsen O. J. Vapor pressures of alcohol-gasoline blends // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. Pp. 3647–3654. DOI: 10.1021/ef100254w
22. Pividal K. A., Sterner C., Stanley I. Sandler and Hasan Orbey. Vapor-liquid equilibrium from infinite dilution activity coefficients: measurement and prediction of oxygenated fuel additives with alkanes // *Fluid Phase Equilibria*. 1992. Vol. 72. Pp. 227–249. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85028-7

References

1. Gaspar D. J., Phillips S. D., Polikarpov E., et al., Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates, *Fuel*, 2019, vol. 243, pp. 630–644. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.137
2. Christensen E., Yanowitz J., Ratcliff M., et al. Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, issue 10. Pp. 4723–4733. DOI: 10.1021/ef2010089
3. Godavarthy S. S., Robinson R. L. Jr., Khaled G. A. M., SVRC–QSPR model for predicting saturated vapor pressures of pure fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 2006, vol. 246, pp. 39–51. DOI:10.1016/j.fluid.2006.05.020
4. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K., *The properties of gases and liquids*, 3th ed. USA: The McGraw-Hill Companies, 1982, 592 p.
5. Poling B. E., Prausnitz J. M., O’Connell J. P., *The properties of gases and liquids*, 5th ed. USA: The McGraw-Hill Companies, 2001, 803 p.
6. Yakovlev V. V., Chislova E. A., Analysis of method of calculation of pressure of saturated steam of oil products, *Technical and technological problems of the service*, 2019, vol. 1, no. 47, pp. 20–22. [in Russian].
7. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q., Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels, *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 943–950. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.01.007
8. Khafizov F. S., Krasnov A. V., Saturated vapor pressure for petroleum products, *Oil and gas business*, 2012, vol. 3, pp. 243–253 [in Russian].
9. Saxena P., Patel J., Joshipura M. H., Comparison of various methods for the estimation of vapor pressure of fatty acid methyl and ethyl esters (FAAE’s), *Fuel*, 2016, vol. 182, pp. 842–849. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.017
10. Yaws C. L., Yang H. C., To estimate vapor pressure easily, *Hydrocarbon Process*, 1989, vol. 68, p. 65.

11. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q., Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling, *American Society of Agricultural Engineers*, 2003, vol. 46, no. 6, pp. 1487–1493. DOI: 10.13031/2013.15631
12. Krishnasamy A., Sharma R. P., Mehta P. S., A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels, *Applied Thermal Engineering*, 2011, vol. 31, pp. 235–242. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.09.003
13. Honarmand M., Sanjari E., Badihi H., Prediction of Saturated Vapor Pressures Using Non-Linear Equations and Artificial Neural Network Approach, *Journal of Mathematics and Computer Science*, 2014, vol. 8, issue 4, pp. 343–358. <http://dx.doi.org/10.22436/jmcs.08.04.03>
14. Esfahani R. T., Sanjari E., An accurate general method to correlate saturated vapor pressure of pure substances, *Physical Chemistry Research*, 2015, vol. 3, pp. 35–45. DOI: 10.22036/PCR.2015.7312
15. Bakhshi H., Dehghani A., Jafaripناه S., Using the Genetic Algorithm Based on the Riedel Equation to Predict the Vapor Pressure of Organic Compounds, *International Journal of Engineering*, 2018, vol. 31, pp. 863–869. DOI: 10.5829/IJE.2018.31.06C.01
16. An H., Yang W. M., Maghbouli A., et al., Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling, *Applied Energy*, 2013, vol. 102, pp. 647–656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.009>
17. Hogge J., Giles N. F., Rowley R. L., et al., New Vapor-Pressure Prediction with Improved Thermodynamic Consistency using the Riedel Equation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, pp. 14678–14685. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03748
18. Raznoschikov V. V., Demskaya I. A., Mathematical model for calculating the thermophysical properties of synthetic liquid fuel, *Proceedings of MAI*, 2012, no. 50. [in Russian].
19. Tu C. H., Group-contribution method for the estimation of vapor pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 1994, vol. 99, pp. 105–120. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)80025-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80025-1)
20. Naef R., Acree W., Calculation of the Vapour Pressure of Organic Molecules by Means of a Group-Additivity Method and their Resultant Gibbs Free Energy and Entropy of Vaporization at 298.15 K, *Molecules*, 2015, vol. 26, p. 1045. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26041045>
21. Andersen V. F., Anderson J. E., Wallington T. J., Mueller S. A., Nielsen O. J., Vapor pressures of alcohol-gasoline blends, *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, pp. 3647–3654. DOI: 10.1021/ef100254w
22. Pividal K. A., Sterner C., Stanley I. Sandler and Hasan Orbey, Vapor-liquid equilibrium from infinite dilution activity coefficients: measurement and prediction of oxygenated fuel additives with alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 1992, vol. 72, pp. 227–249. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85028-7

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.