

## НОВЫЕ СТРУКТУРНО-АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ

*В.П. Железный, А.С. Маркварт (Одесская государственная академия холода), Б.А. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

Повышение эффективности технологий переработки газовых конденсатов в значительной мере определяется наличием информации об их теплофизических свойствах. В настоящее время в литературе содержится ограниченная информация о термодинамических свойствах для некоторых газовых конденсатов.

Вместе с тем разработка новых газоконденсатных залежей определяет необходимость оперативного получения достоверных данных о теплофизических свойствах многокомпонентных углеводородных систем без проведения комплексных масштабных экспериментальных исследований в специализированных научных лабораториях. Поэтому проблема дальнейшего развития методов прогнозирования свойств многокомпонентных смесей углеводородов, с использованием ограниченной исходной информации, в настоящее время остается актуальной. Выполненный в монографии [1] анализ показывает, что общей чертой предложенных уравнений для расчета термодинамических свойств газовых конденсатов на линии насыщения является их эмпирический характер и отсутствие термодинамической согласованности многочисленных корреляций.

В настоящей статье для прогнозирования термодинамических свойств газовых конденсатов реализуется предложенная ранее методика SP-QSPR (*Scaling Principles – Quantitative Structure-Property Relationship*) [2, 3]. В качестве исходной информации, так же как и в [1], предлагается использовать данные о групповом углеводородном составе и такие доступные характеристические параметры, как показатель преломления и плотность при 20 °С, средняя молекулярная масса и нормальная температура кипения. Проведенные исследования показывают, что этот объем информации является достаточным для расчета различных теплофизических свойств газовых конденсатов в широких диапазонах параметров состояния.

В первой части статьи [2] авторы для определения псевдокритических параметров газовых конденсатов и их фракций предложили использовать малоконстантные уравнения расширенного скейлинга (1)–(6) и установленные зависимости между критическими параметрами и различными структурно-аддитивными комплексами:

$$a^2 = a_0 t^{n\psi(t)}, \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 t^{\mu f(t)}, \quad (2)$$

$$\ln(n) = \ln(n_c) + B_n \Omega^{\beta F(\Omega)}, \quad (3)$$

$$\ln \omega' = B \Omega^{\beta_1 F_1(\Omega)}, \quad (4)$$

$$\rho' - \rho'' = \rho_0 t^{\beta F(t)}, \quad (5)$$

$$\ln(1 / \pi_s) = \alpha_R \Omega + b \Omega^c,$$

где  $a^2$  – капиллярная постоянная;  $\rho$  – плотность;  $n$  – показатель преломления;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $a^2$ ,  $\rho_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $B$ ,  $B_n$  – амплитуды, характеризующие индивидуальные свойства веществ;  $\alpha_R$ ,  $b$ , – индивидуальные коэффициенты, определяемые из опытных данных;  $c = 2,64$ ;  $\Omega = \ln(\overline{T_c} / T)$  и  $t = 1 - T / \overline{T_c}$  – приведенные температуры;  $n$ ,  $\beta$ ,  $\mu$  – критические показатели степени;  $\psi(t)$ ,  $f(t)$ ,  $F(t)$ ,  $F_1(\Omega)$ ,  $F(\Omega)$  – универсальные кроссоверные функции;  $\pi_s = \overline{P_C} / P_s$  – приведенное давление;  $\omega' = \rho' / \overline{\rho_C}$  и  $\omega'' = \rho'' / \overline{\rho_C}$  – приведенные плотности.

Значения универсальных кроссоверных функций в интервале приведенных температур  $0,005 \leq t \leq 0,65$  могут быть рассчитаны по уравнениям, приведенным в [7–11]:

$$F(t) = 1 - 1,2278 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 1,3282 \cdot \frac{t^3}{\ln t}, \quad (7)$$

$$f(t) = 1 - 0,03534 \frac{t^{1,5}}{\ln t} - 0,31656 \frac{t^2}{\ln t} + 0,34246 \frac{t^3}{\ln t}, \quad (8)$$

$$F_1(\Omega) = 1 - 1,113 \cdot \Omega^{0,4} / \ln \Omega, \quad (9)$$

$$F(\Omega) = 1 + 0,743 \cdot \Omega^{0,255} / \ln \Omega, \quad (10)$$

$$\psi(t) = 1 - 0,04762 \frac{t^{1,5}}{\ln t}. \quad (11)$$

Рассчитанные по указанной методике значения псевдокритических параметров и коэффициентов уравнений (5), (6) для газовых конденсатов месторождений Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Уренгойское, Шуртан приведены в [2]. Полученная информация о значении псевдокритических параметров газовых конденсатов и их фракций позволяет использовать предложенные уравнения расширенного скейлинга в задачах прогнозирования их теплофизических свойств в широких интервалах параметров состояния. Возможности использования одножидкостной модели применительно к газовым конденсатам являются естественными термодинамическими ограничениями применимости приведенных корреляций (1)–(6).

### **Прогнозирование теплофизических свойств газовых конденсатов на линии кипения**

Несмотря на большое количество предложенных эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния и корреляций, в которых уставлены зависимости между различными теплофизическими свойствами, термодинамически согласованные методики расчета свойств веществ в настоящее время остаются не достаточно разработанными.

Поэтому в сложившейся ситуации, по-видимому, наиболее продуктивным остается подход, который сочетает в себе точность эмпирического изучения свойств веществ с организующими принципами теоретических исследований. Такой путь открывает использование методов прогнозирования теплофизических свойств веществ, основанных на теории термодинамического подобия [6, 7].

Поскольку в настоящее время имеются различные толкования понятия «прогнозирование», следует привести дефиницию. В настоящей работе под этим термином будем понимать получение расчетными методами информации о теплофизических свойствах веществ в области параметров, в которой отсутствуют экспериментальные данные.

В предлагаемой статье с использованием модели SP-QSPR [2, 3] проведена верификация полученных значений псевдокритических параметров газовых конденсатов [2] и экстраполяционных возможностей уравнений (1)–(6) для расчета теплофизических свойств на линии кипения. С этой целью проведено сопоставление рассчитанных по уравнениям (1)–(11) значений термодинамических свойств различных газовых конденсатов с данными, приведенными в монографии [1].

Алгоритм расчета коэффициента  $B$  в корреляции для плотности на линии кипения (4) предполагает наличие информации о средней молекулярной массе и нормальной температуре кипения газового конденсата. В этом случае в соответствии с предложенной в рамках метода SP-QSPR корреляции:

$$V_c = 2,531 \cdot V_{nb}, \quad (12)$$

где

$$V_c = \frac{M}{\rho_c}. \quad (13)$$

Получим

$$B = \frac{\ln \left( \frac{\rho_{nb}}{\rho_c} \right)}{\tau^{\beta F(t)}}. \quad (14)$$

Для определения коэффициентов  $\alpha_R$ ,  $b$  в корреляции (6) требуется ограниченная информация о давлении насыщенных паров в удобном для экспериментального исследования интервале температур. В настоящей статье была использована информации о давлении насыщенных паров при температурах  $300 \leq T \leq 450$  К.

Относительные отклонения рассчитанных по уравнениям (4), (6) значений плотности и давления насыщенных паров газовых конденсатов от данных, приведенных в [1], представлены на рис. 1 и 2.

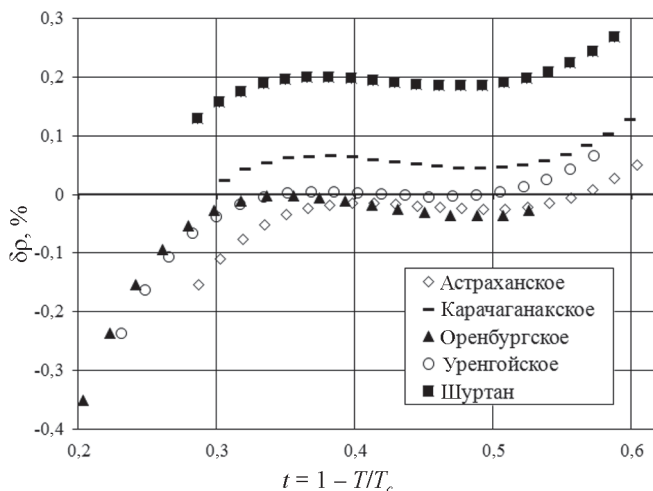


Рис. 1. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (4) значений плотности газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

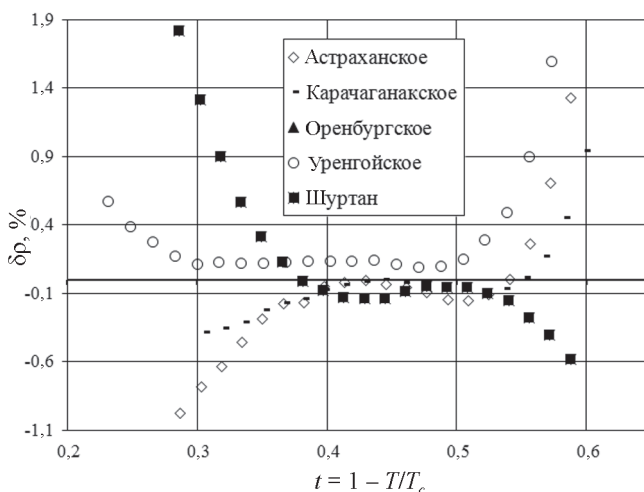


Рис. 2. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (6) значений давления насыщенных паров газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

Из приведенных рисунков следует, что рассчитанные значения давления насыщенных паров, плотности газоконденсатов хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [1].

Причем, хорошее согласование наблюдается в значительно более широком диапазоне приведенных температур, чем интервал термических свойств, который был использован для прогнозирования псевдокритических параметров газовых конденсатов. Вместе с тем, анализируя характер отклонения рассчитанных значений давления насыщенных паров и плотности на линии кипения, следует отметить, что границы применимости принятой в статье одножидкостной модели растворов для газовых конденсатов, видимо, ограничены приведенной температурой  $t = 1 - T / \bar{T}_c = 0,15$ . Следует заметить, что диапазон приведенных температур пластового флюида обычно ограничен  $0,25 \leq t = 1 - T / \bar{T}_c \leq 0,6$ .

Данные о поверхностном натяжении газовых конденсатов и их фракций в литературе практически отсутствуют. В рамках реализации модели SP-QSPR для расчета поверхностного натяжения газовых конденсатов достаточно располагать информацией о мольном объеме при нормальной температуре кипения –  $V_{nb}$ , который пропорционален значению изингового парахора –  $[P_c]$  [3, 5]:

$$[P_c] = 1,944 \cdot V_{nb}, \quad (15)$$

$$[P_c] = 2,467 \cdot Or, \quad (16)$$

$$[P_c] = 3,027 \cdot V_0, \quad (17)$$

$$[P_c] = 0,768 \cdot V_c. \quad (18)$$

Располагая значением изингового парахора, можно рассчитать единственный коэффициент в уравнении (2) – критическую амплитуду:

$$\sigma_0 = \left( \frac{[P_c] \cdot \rho_0}{M} \right)^{\mu/\beta}. \quad (19)$$

Отклонения рассчитанных значений поверхностного натяжения газовых конденсатов от данных, приведенных в [1], показаны на рис. 3, 4.

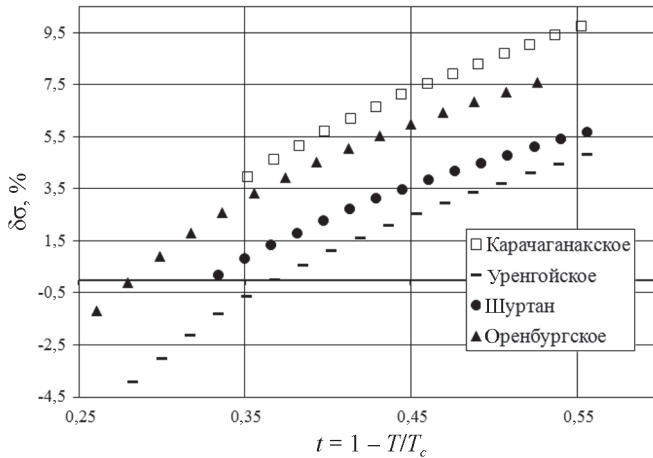


Рис. 3. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (2) значений поверхностного натяжения газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

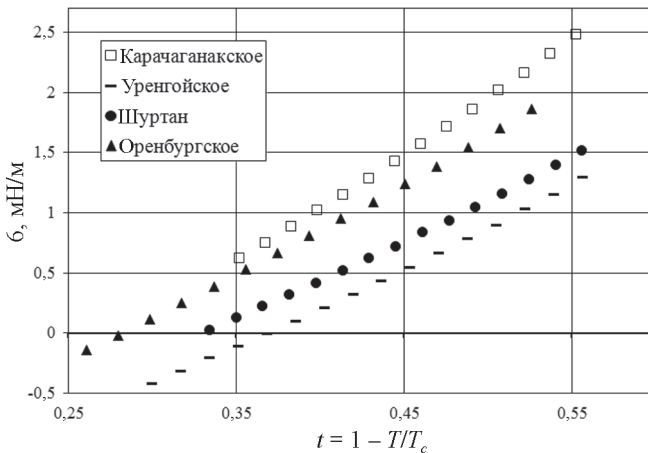


Рис. 4. Абсолютные отклонения рассчитанных по уравнению (2) значений поверхностного натяжения газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

С учетом того, что при расчете поверхностного натяжения газовых конденсатов вообще не использовалась эмпирическая информация, качество прогнозной оценки данного термодинамического свойства следует признать удовлетворительным.

Точность расчета поверхностного натяжения газовых конденсатов будет выше, если имеется ограниченная экспериментальная информация о поверхностном натяжении, например, при температуре 293 К (рис. 5 и 6). Этой информации достаточно, чтобы определить единственный коэффициент в формуле (2) – амплитуду  $\sigma_0$ .

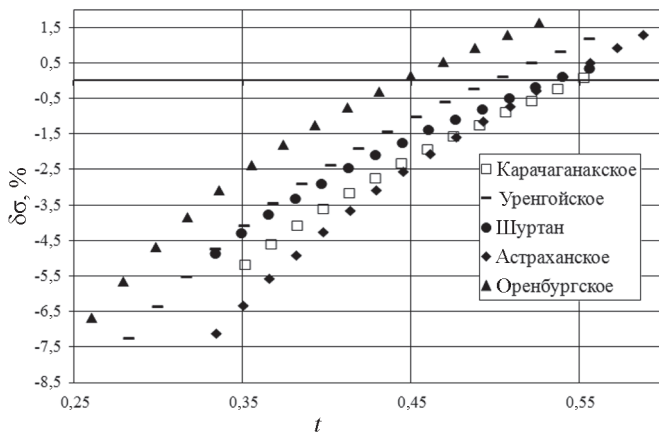


Рис. 5. Отклонения рассчитанных значений поверхностного натяжения газовых конденсатов от данных, приведенных в [1], с использованием информации о поверхностном натяжении при  $T = 293$  К

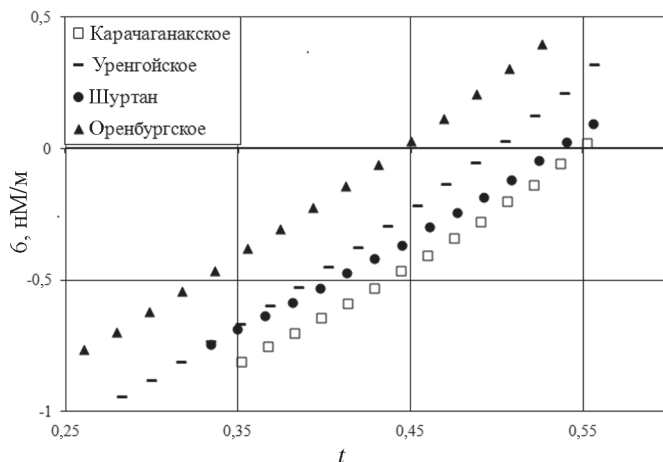


Рис. 6. Абсолютные отклонения рассчитанных по уравнению (2) значений поверхностного натяжения газовых конденсатов от данных, приведенных в [1], с использованием информации о поверхностном натяжении при  $T = 293$  К



Выполненный анализ показывает, что данные по динамической вязкости жидкостей, рассчитанные в широком интервале температур, по представленным в литературе методам прогнозирования обладают высокой погрешностью [1, 6, 7]. Есть несколько причин, которые объясняют низкое качество предложенных корреляций. Во-первых, в широком интервале температур значения вязкости жидкостей изменяются на несколько порядков. Во-вторых, узкий интервал температур, в котором вязкость проявляет автомодельность, объясняется ростом влияния ориентационных эффектов при приведенных температурах  $-t \geq 0,4$ .

В рамках модели SP-QSPR для расчета вязкости газовых конденсатов авторы рекомендуют использовать корреляцию (20), предложенную в работе [8]

$$\frac{1}{\eta} = a_{\eta}(V - Or)^{b_{\eta}}, \quad (20)$$

где  $a_{\eta}$  и  $b_{\eta}$  – эмпирические коэффициенты;  $Or$  – ортохор (мольный объем жидкости при температуре кристаллизации). Его значение может быть рассчитано в рамках модели SP-QSPR [2, 3] с использованием зависимостей между структурно-аддитивными термодинамическими функциями и комплексами:

$$Or = 0,788 \cdot V_{nb}, \quad (21)$$

$$Or = 0,4053 \cdot [P_c], \quad (22)$$

$$Or = 1,227 \cdot V_0, \quad (23)$$

$$Or = 0,3113 \cdot V_c, \quad (24)$$

где

$$V_0 = \frac{M}{\rho_0}. \quad (25)$$

Два оставшихся в уравнении (20) неизвестных коэффициента  $a_{\eta}$  и  $b_{\eta}$  можно определить по зависимостям (26) и (27), располагая эмпирической информацией о вязкости при двух температурах (например, при  $T_{293}$  и при  $T_{nb}$ ):

$$a_{\eta} = \exp\left(\frac{\ln(V_2 - Or) \ln \eta_1 - \ln(V_1 - Or) \ln \eta_2}{\ln(V_1 - Or) - \ln(V_2 - Or)}\right), \quad (26)$$

$$b_{\eta} = \frac{\ln \eta_2 - \ln \eta_1}{\ln(V_1 - Or) - \ln(V_2 - Or)}. \quad (27)$$

Отклонения рассчитанных значений вязкости газовых конденсатов от данных, приведенных в монографии [1], представлены на рис. 7, 8.

Выполненный анализ предложенных корреляций для расчета плотности, вязкости, давления насыщенных паров и поверхностного натяжения газовых конденсатов на линии кипения показывает, что наблюдается возрастание отклонений рассчитанных значений теплофизических свойств от данных, приведенных в монографии [1], при высоких температурах ( $t = 1 - T / T_c \leq 0,15$ ).

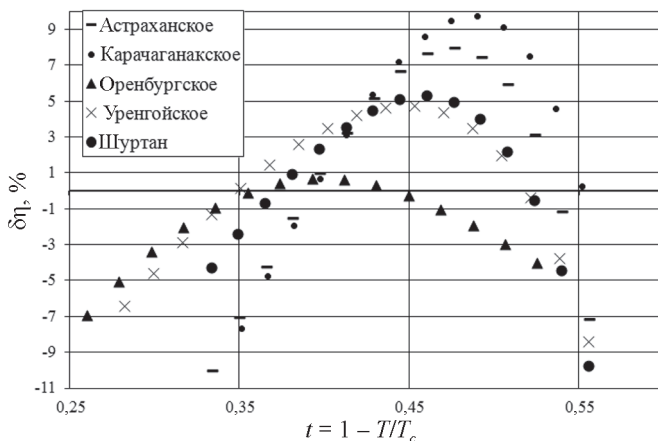


Рис. 7. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (20) значений динамической вязкости газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

Этот результат вполне закономерен, поскольку в данном интервале параметров модель одножидкостного приближения для многокомпонентных углеводородных систем уже не соблюдается.

В табл. 1 приведена оценка средней погрешности расчета теплофизических свойств газовых конденсатов по предложенным в статье корреляциям.

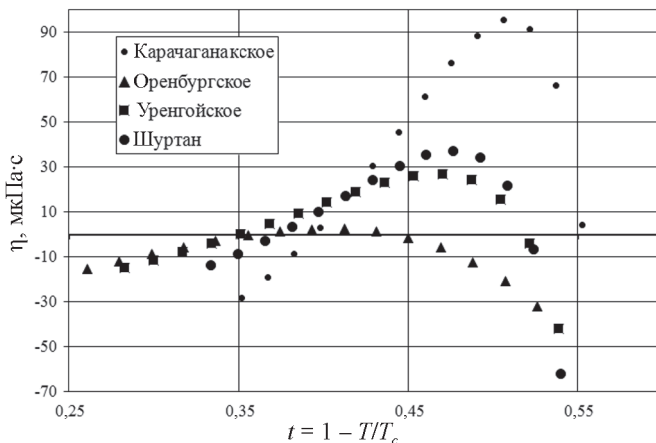


Рис. 8. Абсолютные отклонения рассчитанных по уравнению (20) значений динамической вязкости газовых конденсатов от данных, приведенных в [1]

Таблица 1

Значения средних относительных отклонений  $ADD$ , рассчитанных по предложенным в статье корреляциям различных теплофизических свойств на линии кипения, от данных, приведенных в [1], в интервале температур  $290 \leq T \leq 420$  К

Свойство, № формулы	$ADD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left  \frac{X_{calc} - X_{exp}}{X_{exp}} \right $				
	Месторождение				
	Астраханское	Карачаганакское	Оренбургское	Уренгойское	Шуртан
$\rho$ , (4)	0,050	0,043	0,371	0,082	0,171
$P$ , (6)	0,310	0,158	1,758	0,279	0,584
$\sigma$ , (2)	10,831	5,843	1,968	1,421	1,904
$\sigma$ , (2) при $T = 293,15$ К	8,226	3,502	1,369	0,985	1,242
$\eta$ , (20)	2,698	0,616	3,913	1,894	0,774

## Прогнозирование теплофизических свойств газовых конденсатов в жидкой фазе при высоких давлениях

Для описания термодинамических свойств жидких газовых конденсатов при высоких давлениях могут применяться различные уравнения состояния (УС) [1, 6, 7]. В настоящей работе предлагается использовать уравнения состояния для жидкой фазы Кессельмана [9]. Это уравнение по сравнению с другими УС имеет теоретически обоснованную форму и содержит всего три константы, определяемые на основе минимальной информации о свойствах жидкости. Кроме того, данное уравнение обладает хорошими экстраполяционными качествами:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 - 1,744 \frac{\varepsilon}{kT} \left[ (b_0 \rho)^2 - 0,4654 (b_0 \rho)^4 \right], \quad (28)$$

где

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0,795 \cdot \overline{T_c} \cdot \exp \left[ c \left( 1 - \frac{T}{\overline{T_c}} \right) \right], \quad (29)$$

$$b_0 = 2 / 3\pi N a \sigma^3, \quad (30)$$

$$\sigma^{-3} = a - bT. \quad (31)$$

В уравнениях (28)–(31)  $\overline{T_c}$  – псевдокритическая температура;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – константы, определяемые из экспериментальных данных. Эти константы имеют определенный физический смысл. Так, константа  $a$  с точностью до постоянного множителя характеризует плотность  $\rho_0$  конденсированной фазы при температуре, равной  $T = 0$  К ( $\rho_0 \times 10^{-3} = a/0,8606$  моль/см<sup>3</sup>).

С целью уменьшения количества эмпирических коэффициентов в уравнении (28) и термодинамического согласования этого УС с моделью SP-QSPR в настоящей работе авторы предлагают вместо коэффициента  $a$  использовать значение критической амплитуды для разности ортобарических плотностей  $\rho_0$  (см. (5)), которая имеет такой же физический смысл [2–4].

Значения двух оставшихся коэффициентов уравнения (28)  $b$  и  $c$  могут быть получены из экспериментальных (либо табличных) данных о термических свойствах газоконденсатов в жидкой фазе.

Для нахождения этих коэффициентов достаточно располагать информацией о термических свойствах на одной из изотерм в жидкой фазе.

Данные о погрешности расчета плотности газоконденсатов в жидкой фазе при высоких давлениях (до 40 МПа), по сравнению с информацией, приведенной в монографии [1], представлены в табл. 2.

Анализируя приведенную в табл. 2 информацию, можно констатировать, что отклонения рассчитанных по (28) значений плотности в широком интервале давлений для большинства газовых конденсатов обычно не превышают 3,5 %. Несколько большая погрешность наблюдается для Астраханского и Карачаганакского месторождений. Следует заметить, что более корректное заключение о погрешности прогнозирования плотности с использованием уравнения (28) можно сделать только путем сопоставления расчетных значений плотности с экспериментальными данными. Перспективность применения данного уравнения для прогнозирования плотности жидких углеводородов подчеркивается рядом авторов [1, 9].

Таблица 2

**Значения средних относительных отклонений, рассчитанных по уравнению (28) значений плотности газоконденсатов от данных, приведенных в [1], в интервале температур  $290 \leq T \leq 420$  К и давлений до 40 МПа**

Месторождение	T, К	ADD, %	T, К	ADD, %
Астраханское	290	0,012	360	4,401
	300	0,604	390	6,414
	330	2,449	420	8,574
Карачаганакское	290	0,005	360	4,015
	300	0,537	390	5,866
	330	2,226	420	7,849
Оренбургское	290	0,032	360	0,205
	300	0,0138	390	0,221
	330	0,13	420	0,272
	290	0,023	360	1,738
	300	0,251	390	2,579
	330	0,976	420	3,5
Шуртан	290	0,016	360	2,173
	300	0,307	390	3,197
	330	1,22	420	4,21

## Прогнозирование теплофизических свойств конденсатов в газовой фазе

Вследствие полимолекулярной адсорбции пара на внутренней поверхности измерительных ячеек (пьезометров) экспериментальная информация о плотности пара на линии конденсации  $\rho'$ , как правило, отсутствует. Данные по плотности пара на линии конденсации обычно получают экстраполяцией полученных в эксперименте (или рассчитанных по УС) данных о плотности на изохорах на кривую упругости. Такая методика определения плотности на линии конденсации предполагает наличие большого объема экспериментальных данных о термических свойствах веществ в газовой фазе. При решении задач прогнозирования термических свойств применение методики становится проблематичным – недостаточное изученных газоконденсатов на линии конденсации.

В этих условиях наиболее прагматичным методом получения информации о  $\rho''$  является использование многочисленных корреляций, в которых постулируется зависимость между термическими свойствами на линиях кипения и конденсации [6, 10]. По мнению авторов, наиболее адаптированной к методу SP-QSPR является корреляция для прогнозирования плотности насыщенного пара, предложенная В.К. Романовым [10], которую рекомендуется применять при  $Z' \leq 0,13$ :

$$\frac{\rho''}{\rho'} = Z'^{1-k\xi(Z')}, \quad (32)$$

где  $\xi(Z')$  – универсальная для нормальных веществ функция;  $k = 1,07$  – коэффициент;  $Z'$  – коэффициент сжимаемости по линии кипения,

$$Z' = \frac{P_s \cdot M}{\rho' \cdot R \cdot T}, \quad (33)$$

который может быть рассчитан в рамках рассмотренной выше методики SP-QSPR.

Значение универсальной для веществ функции  $\xi(Z')$  при  $Z' < 0,13$  может быть рассчитано по уравнению:

$$\xi(Z') = \sum_{i=1}^5 C_i (Z')^i, \quad (34)$$

где  $C_1 = 1,509$ ;  $C_2 = 2,4256721$ ;  $C_3 = 16,159723$ ;  $C_4 = 10,467932$ ;  $C_5 = -54,332465$ .

Поскольку достоверной экспериментальной информации о плотности насыщенных паров для газовых конденсатов в литературе практически нет, верификация рассматриваемой методики расчета выполнена на примере нескольких галоидопроизводных углеводородов.

Проведенный в работе анализ показывает, что средняя относительная погрешность расчета плотности пара на линии конденсации для некоторых углеводородов составляет: для  $C_4H_{10}$  –  $(\pm 0,21)\%$ ; для  $C_3H_8$  –  $(\pm 0,89)\%$ ; для  $C_2H_6$  –  $(\pm 1,1)\%$ ; для  $CH_4$  –  $(\pm 0,85)\%$ .

Разработка методов прогнозирования плотности в газовой фазе конденсатов затруднена как ввиду ограниченного объема опубликованной экспериментальной информации, так и отсутствия данных о критических параметрах и точного значения молекулярной массы.

Выполненный в работе [1] обзор уравнений состояния реальных газов показывает, что в настоящее время отсутствуют методы расчета плотности газовых конденсатов без привлечения значительного объема экспериментальной информации.

Проведенные в работе [10] исследования показывают, что для решения задачи прогнозирования плотности газовой фазы веществ можно использовать вириальное уравнение состояния с ограниченным количеством коэффициентов. В этой работе автор показал, что в интервале приведенных параметров  $0,5 < r < 1,5$  значение второго вириального коэффициента  $B(T)$  для веществ с дипольным моментом, близким к нулю, может быть рассчитано по корреляции:

$$B(T) = \frac{B_0^*}{\rho'}, \quad (35)$$

$$B_0^* = -0,9(-\ln Z')^{125} - 10^{-5}(-\ln Z'). \quad (36)$$

Для веществ, молекулы которых обладают дипольным моментом, отличным от нуля, второй вириальный коэффициент рекомендуется рассчитывать по корреляции:

$$B(T) = \frac{B^*}{\rho'}, \quad (37)$$

$$B^* = B_0^* (1 - \mu^* (0,002 + 0,005 \ln Z')), \quad (38)$$

$$\mu^* = \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2}, \quad (39)$$

где  $\mu^*$  – приведенный дипольный момент.

Верификация данной методики расчета второго вириально-го коэффициента была проверена для нескольких углеводородов. В табл. 3 представлены рассчитанные по формулам (35)–(39) и представленные в [1] значения второго вириального коэффициента. В табл. 4 приведены средние абсолютные отклонения рассчитанного второго вириального коэффициента для некоторых углеводородов в интервале приведенных температур  $0,5 < r < 1,5$  от справочных данных [1].

Таблица 3

**Сравнение рассчитанных по формулам (35)–(39) значений второго вириального коэффициента с литературными данными [1]**

Вещество	-В/-Влит, см <sup>3</sup> /моль при температуре, К			
	260	280	300	350
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	237,9/247,62	206,37/211,05	180,06/181,38	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	475,35/525,46	415,15/446,15	365,46/384,17	269,63/276,32
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	810,79/813,05	699,74/700,00	613,88/608,13	459,11/441,16

Таблица 4

**Значения средних относительных отклонений рассчитанных по корреляции (32) значений плотности газовой фазы от данных, приведенных в [11]**

Вещество	ADD, %			
	260	280	300	350
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,157	0,037	0,0057	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,619	0,577	0,449	0,649
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,358	0,472	0,572	0,656

Анализ приведенной информации в табл. 3, 4 позволяет сформулировать вывод о возможности применения корреляций (32)–(39) для оценочных расчетов плотности газовых конденсатов в паровой фазе.

Полученные в результате проведенного исследования значения коэффициентов уравнений (1)–(6) для рассмотренных газовых конденсатов приведены в табл. 5.



Таблица 5

**Значения коэффициентов уравнений (1)–(6) для рассмотренных газовых конденсатов**

Коэффициент	Месторождение				
	Астрахан- ское	Карачага- накское	Оренбург- ское	Уренгой- ское	Шуртан
$M$ , кг/кмоль	148	144	97	119	150
$T_c$ , К	631,0	647,6	527,3	585,3	630,2
$P_c$ , МПа	3,57	3,85	2,92	2,62	4,24
$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	290,6	287,3	263,9	281,4	276,3
$\rho_0$	933,43	1132,65	1040,21	1109,18	1089,08
$\sigma_0$ при $T = 293$ К	60,77	57,66	59,73	61,03	60,03
$a$	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$6,69 \cdot 10^{-3}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-3}$
$b$	$6,68 \cdot 10^{-6}$	$6,48 \cdot 10^{-6}$	$6,32 \cdot 10^{-6}$	$6,46 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$
$c$	3,83	3,64	3,55	3,65	3,81
$\alpha_R$	5,40	5,37	5,80	5,72	6,62
$\beta$	5,61	5,46	6,19	7,58	5,07
$B$	1,53	1,53	1,56	1,58	1,55
$a_n$	3,74	4,93	0,36	0,62	1,15
$b_n$	2,37	2,45	1,37	1,58	1,96

## Выводы

В статье рассмотрены возможности применения модели SP-QSPR для прогнозирования теплофизических свойств газовых конденсатов в широкой области параметров состояния. Показано, что при вычислении различных теплофизических свойств веществ можно использовать такие конститутивные комплексы, как ортохор, значения изингового парахора, мольный объем переохлажденной до  $T = 0$  К жидкости, а также мольный критический объем. Наличие корреляций между конститутивными свойствами, критическими параметрами и амплитудами, коэффициентами УС Кессельмана открывает широкие возможности для прогнозирования термодинамических свойств смесей углеводородов в широких интервалах параметров состояния. Применение предложенной методики целесообразно при оценке термодинамических свойств газовых конденсатов в условиях ограниченной эмпирической информации.

### Список литературы

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Лапчаков; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007 – 344 с: ил.
2. Железный В.П. Новые структурно-аддитивные методы прогнозирования теплофизических свойств углеводородов. Ч. 1. Прогнозирование псевдокритических параметров газовых конденсатов и их фракций / В.П. Железный, А.С. Маркварт // Вести газовой науки. – 2011. – № 2. – С. 208–219.
3. Железный В.П. Модель SP-QSPR для прогнозирования физико-химических свойств веществ на линии насыщения кипения / В.П. Железный, В.В. Сеченых, Ю.В. Семенюк, А.С. Маркварт // Холодильная техника и технология. – 2011. – № 2. – С. 8–16.
4. Zhelezny V.P. The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point / V.P. Zhelezny // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids. – Jaszowiec-Ustron, Poland. – 10–14 May 2003. – P. 163–175.
5. Zhelezny V.P. The Temperature Dependence of Parachor / V.P. Zhelezny, Yu. V. Semenyuk, S.N. Ancherbak, N.V. Emel'yanenko // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2009. – Vol. 83 – № 2. – P. 182–186.
6. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 252 с.
7. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
8. Sechenniyh V.V. Predicting the Viscosity of Halogenated Alkane Mixtures at the Boiling Line / V.V. Sechenniyh, V.P. Zhelezny // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2010. – Vol. 84. – № 6. – P. 1079–1081.
9. Кессельман П.М. Жидкости при высоких давлениях. Термодинамические свойства / П.М. Кессельман, С.А. Иншаков. – М.: ВНИЦ СМВ, 1992. – 249 с.
10. Романов В.К. Термодинамические свойства октафторциклобутана и галоидопроизводных этана (эксперимент и методы расчета): автореф. канд. дис. / В.К. Романов. – Одесса. – С. 231.
11. McLinden M.O. 2003 NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 / M.O. McLinden, S.A. Klein, E.W. Lemmon, A.P.G. Peskin. – Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology.