

УДК 547.2.03:536.63

М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев, А.В. Богданов

## Теплоемкость углеводородов при сверхкритических термобарических условиях

Разработка методов прогнозирования свойств флюидов в сверхкритической области (в которой многие свойства и их производные имеют аномалии и особенности) остается актуальной задачей, так как экспериментальное исследование флюидов в данной области связано со значительными методическими трудностями. Изучение поведения свойств флюидов, их численных значений в сверхкритической области наряду с теоретическим имеет очевидный прикладной интерес в связи с развитием методов физического и математического моделирования. Для многих углеводородов, входящих в состав пластовых флюидов, их сверхкритическая область параметров состояния совпадает с термобарическими условиями их естественного нахождения в продуктивном пласте. В процессах переработки нефти и газоконденсатов технологические потоки углеводородов также зачастую находятся при сверхкритических параметрах флюидов.

Наиболее теоретически обоснованы методы расчета свойств при сверхкритических параметрах с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия [1, 2]. Несмотря на кажущуюся теоретическую основу, эти методы, в принципе, также имеют эмпирический характер, так как коэффициенты потенциальной функции, коррелируемые с конкретными свойствами, с целью обеспечения необходимой точности находятся из экспериментальных данных.

Большинство методов расчета теплофизических свойств основаны на использовании потенциала взаимодействия между молекулами, однако калорические свойства, рассматриваемые в настоящей статье, связаны с энергетической конфигурацией молекулы и зависят в значительной степени от ее структуры и энергии образования связей. Теория таких связей разработана еще в меньшей степени, чем теории взаимодействия между молекулами и межмолекулярных потенциалов.

В свете вышесказанного предлагается применить методологию, использованную в работе [3], для численного описания термодинамических свойств углеводородных газов при высоких параметрах. Ее суть заключается в подробном экспериментальном изучении свойства характерного представителя ряда термодинамически подобных веществ (эталонного вещества) и последующего формального описания термобарических зависимостей этого свойства. Затем устанавливается коррелирующий параметр, в качестве которого для углеводородных газов оказалось удобным использовать параметр  $K$ :

$$K = \left( \frac{C_p^0}{C_{p(\text{эм})}^0} \right)_{T=T_{кр}}, \quad (1)$$

где  $C_p^0$  – теплоемкость рассматриваемого вещества в состоянии идеального газа при критической температуре ( $T_{кр}$ );  $C_{p(\text{эм})}^0$  – теплоемкость эталонного вещества в состоянии идеального газа при  $T_{кр}$ .

Тогда массовая изобарная теплоемкость рассчитываемого вещества может быть рассчитана по формуле

$$C_p(\pi, \tau) = C_{p(\text{эм})}(\pi, \tau)K, \quad (2)$$

где  $C_{p(\text{эм})}(\pi, \tau)$  – массовая изобарная теплоемкость эталонного вещества при приведенных параметрах ( $\pi$  и  $\tau$ ) исследуемого вещества;  $\pi = P / P_{кр}$  и  $\tau = T / T_{кр}$  – приведенные давление и температура соответственно.

### Ключевые слова:

углеводороды, термодинамические свойства, теплоемкость, эталонное вещество, многочлен Лагранжа переменной степени.

### Keywords:

hydrocarbons, thermodynamic properties, heating capacity, reference substance, Lagrange polynomial of varying power.

В качестве эталонного вещества использован нормальный гептан, для которого характерен широкий диапазон параметров сверхкритической области, приемлемых для экспериментальных исследований.

Экспериментальные изобары теплоемкости *n*-гептана в сверхкритической области получены на установке, реализующей метод адиабатического калориметра постоянного протока с калориметрическим измерением расхода [4], и представлены на рис. 1 в приведенных координатах  $\pi$  и  $\tau$ .

В силу характерной сложности температурной зависимости  $C_p$  для сверхкритической области аппроксимировать ее численно с помощью нейронной сети [3] с приемлемой точностью оказалось невозможно, поэтому она была интерполирована с применением многочлена Лагранжа переменной степени [5]. Для нахождения значения теплоемкости использовался метод Лагранжа для трех «соседних» точек [6]. Интерполяционная формула Лагранжа имеет вид:

$$y(x) = \sum_{j=1}^{n+1} L_j(x)y_j, \quad (3)$$

где  $n$  – степень многочлена (для рассматриваемого случая  $n = 2$ , параболическое уравнение (квадратичная функция)).

Многочлен Лагранжа  $L_j(x)$  записывается в виде функции [6]:

$$L_j(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{j-1})(x - x_{j+1}) \dots (x - x_{n+1})}{(x_j - x_1)(x_j - x_2) \dots (x_j - x_{j-1})(x_j - x_{j+1}) \dots (x_j - x_{n+1})}. \quad (4)$$

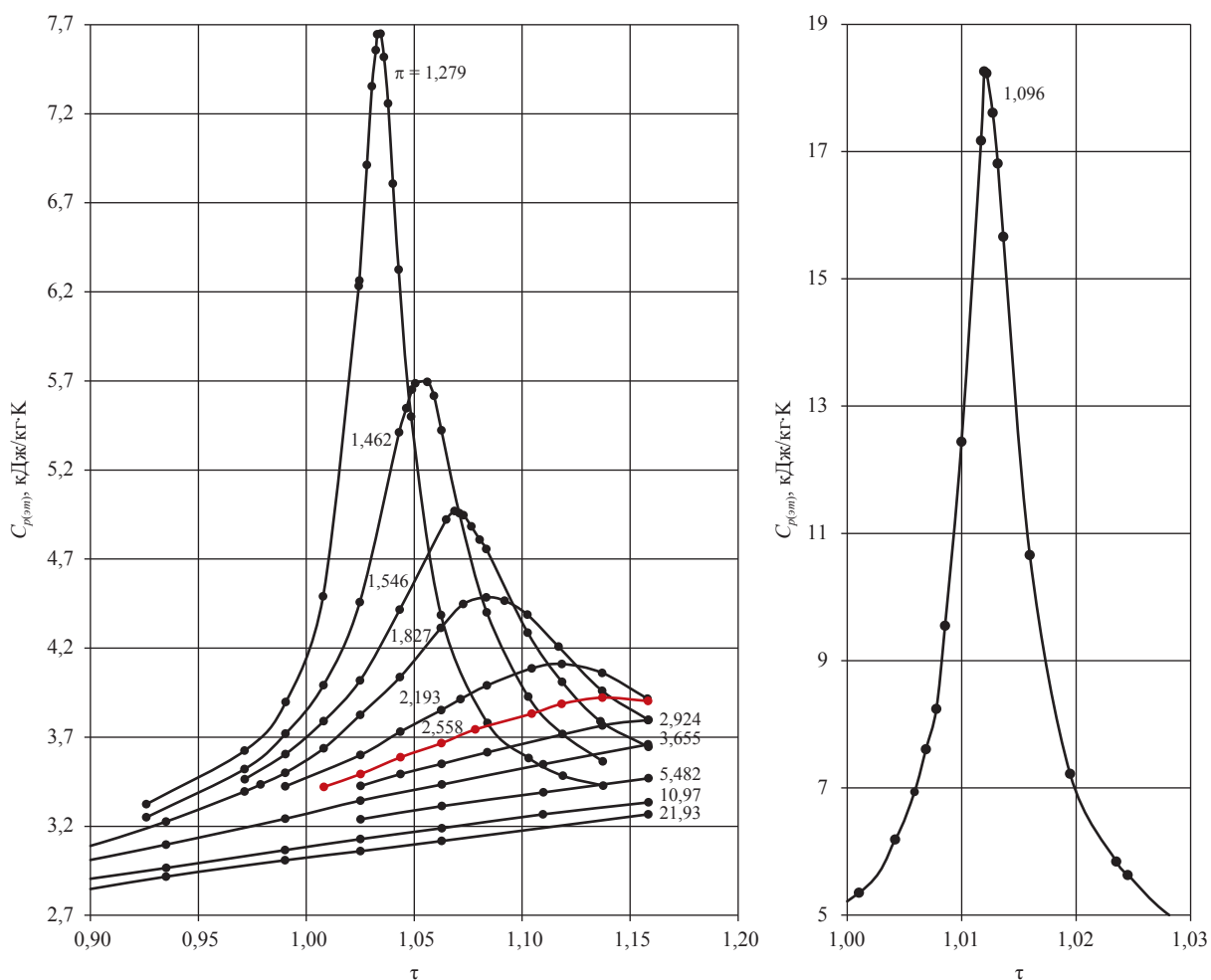


Рис. 1. Экспериментальные изобары теплоемкости *n*-гептана в приведенных координатах  $\pi$  и  $\tau$

Все значения  $\pi$  объединены в одно множество, где затем отсортированы по возрастанию и каждому присвоен номер от 1 до  $N$ . Для каждого значения  $\pi$  создано множество значений  $\tau$ , где они также отсортированы по возрастанию, и каждому присвоен номер от 1 до  $M$ . При вводе значений  $\pi$  и  $\tau$  программа находит среди множества узловых точек наиболее приближенную по значению к этим данным и присваивает индекс  $(i, j)$ , где  $i$  – номер значения  $\pi$ ,  $j$  – номер значения  $\tau$  из его подмножества для данного  $i$ . Если  $(i, j)$  оказывается краевой точкой ( $i = 1$  или  $j = 1$ ), выбирается следующее значение (т.е.  $i$  присваивается значение 2 или/и  $j$  – значение 2) или для случая, когда  $i = N$  ( $j = M$ ), – предыдущее значение ( $i = N - 1$  или/и  $j = M - 1$ ) (рис. 2).

Так как  $C_p$  зависит одновременно от переменных  $\pi$  и  $\tau$ , уравнение (3) примет вид:

$$C_p(\pi, \tau) = \sum_{x=i-1}^{x=i+1} L_x(\pi) \sum_{y=j-1}^{y=j+1} L_y(\tau)\pi_y. \quad (5)$$

Конечная формула для нахождения  $C_p$  выглядит следующим образом:

$$C_p = \frac{(\pi - \pi_i)(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_{i-1} - \pi_i)(\pi_{i+1} - \pi_i)} \tau_{j,i-1} + \frac{(\pi - \pi_{i-1})(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_i - \pi_{i-1})(\pi_i - \pi_{i+1})} \tau_{j,i} + \frac{(\pi - \pi_i)(\pi - \pi_{i-1})}{(\pi_{i+1} - \pi_i)(\pi_{i+1} - \pi_{i-1})} \tau_{j,i+1}, \quad (6)$$

где  $\pi$  – входное значение, для которого ищем значение  $C_p$  в этой точке;  $\pi_i$  – узловое значение, которому программа присвоила номер  $i$ ;  $\pi_{i-1}$  и  $\pi_{i+1}$  – узловые значения  $\pi$  «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точки

соответственно;  $\tau_{j,i}$ , по сути, является интерполяцией значения  $C_p$  в двумерной плоскости  $C_p(\tau)$  для фиксированного значения  $\pi$ , которому присвоен номер  $i$ , и рассчитывается по абсолютно аналогичной формуле:

$$\tau_{j,i} = \frac{(\tau - \tau_j)(\tau - \tau_{j+1})}{(\tau_{j-1} - \tau_j)(\tau_{j+1} - \tau_j)} C_{p_{j-1,i}} + \frac{(\tau - \tau_{j-1})(\tau - \tau_{j+1})}{(\tau_j - \tau_{j-1})(\tau_j - \tau_{j+1})} C_{p_{j,i}} + \frac{(\tau - \tau_j)(\tau - \tau_{j-1})}{(\tau_{j+1} - \tau_j)(\tau_{j+1} - \tau_{j-1})} C_{p_{j+1,i}}. \quad (7)$$

где  $\tau$  – входное значение, для которого ищем значение  $C_p$  в этой точке;  $\tau_j$  – узловое значение, которому программа присвоила номер  $j$ ;  $\tau_{j-1}$  и  $\tau_{j+1}$  – узловые значения  $\tau$  «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точки соответственно.

Согласно расчетам по формуле (2), вычисленные значения максимумов теплоемкости для легких углеводородов оказались значительно ниже экспериментальных (до 50 %), а для более тяжелых – выше ( $C_n > 7$ ). Очевидно, это можно объяснить усилением влияния на теплоемкость межмолекулярных взаимодействий в сверхкритической области, что можно учесть введением в расчетное уравнение (2) коррелирующего параметра  $K_1$ :

$$C_p(\pi, \tau) = C_{p(эм)}(\pi, \tau) K K_1, \quad (8)$$

$$K_1 = \left( \frac{T_{кр(эм)}}{T_{кр}} \right)^K, \quad (9)$$

где  $T_{кр(эм)}$  – критическая температура эталонного вещества.

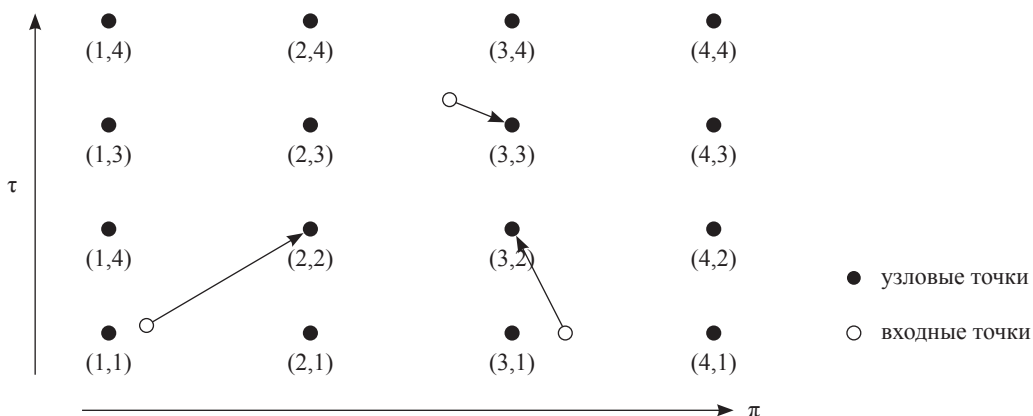


Рис. 2. Метод выбора  $(i, j)$  узловой точки

Корректность метода и реализующей его программы для ЭВМ были подтверждены проверочными расчетами теплоемкости углеводородов, имеющих экспериментальную литературную сравнительную базу в сверхкритической области максимумов теплоемкости (метан [7], пропан [8], циклогексан [9], н-нонан [10]). Результаты расчетов представлены на рис. 3.

Анализ рис. 3 позволяет утверждать, что рассмотренный метод расчета дает возможность прогнозировать значения изобарной теплоемкости углеводородов в сверхкритической области максимумов с погрешностью не более 10 %, т.е. сопоставимой с погрешностью ее экспериментального определения, достижимой к настоящему времени. С помощью данного метода можно адекватно определять  $\pi$  и  $\tau$  координаты максимумов изобарной теплоемкости, являющейся фундаментальным термодинамическим свой-

ством вещества. Возможно, предложенный подход даст положительные результаты и для описания других свойств углеводорода, зависящих от его молекулярной структуры и характера взаимодействия между молекулами.

Предпринятая попытка применить рассмотренный метод для описания максимумов изобарной теплоемкости хлорбензола не привела к удовлетворительному результату: отклонения экспериментальных [11] и рассчитанных значений теплоемкости составили до 65 %, несмотря на то, что рассчитанные и экспериментальные  $\pi$  и  $\tau$  координаты максимумов  $C_p$  отличались не более 4 %. Очевидно, при разработке сравнительных корреляций теплофизических свойств замещенных углеводородов необходимо обязательно учитывать их полярность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-08-00067А.*

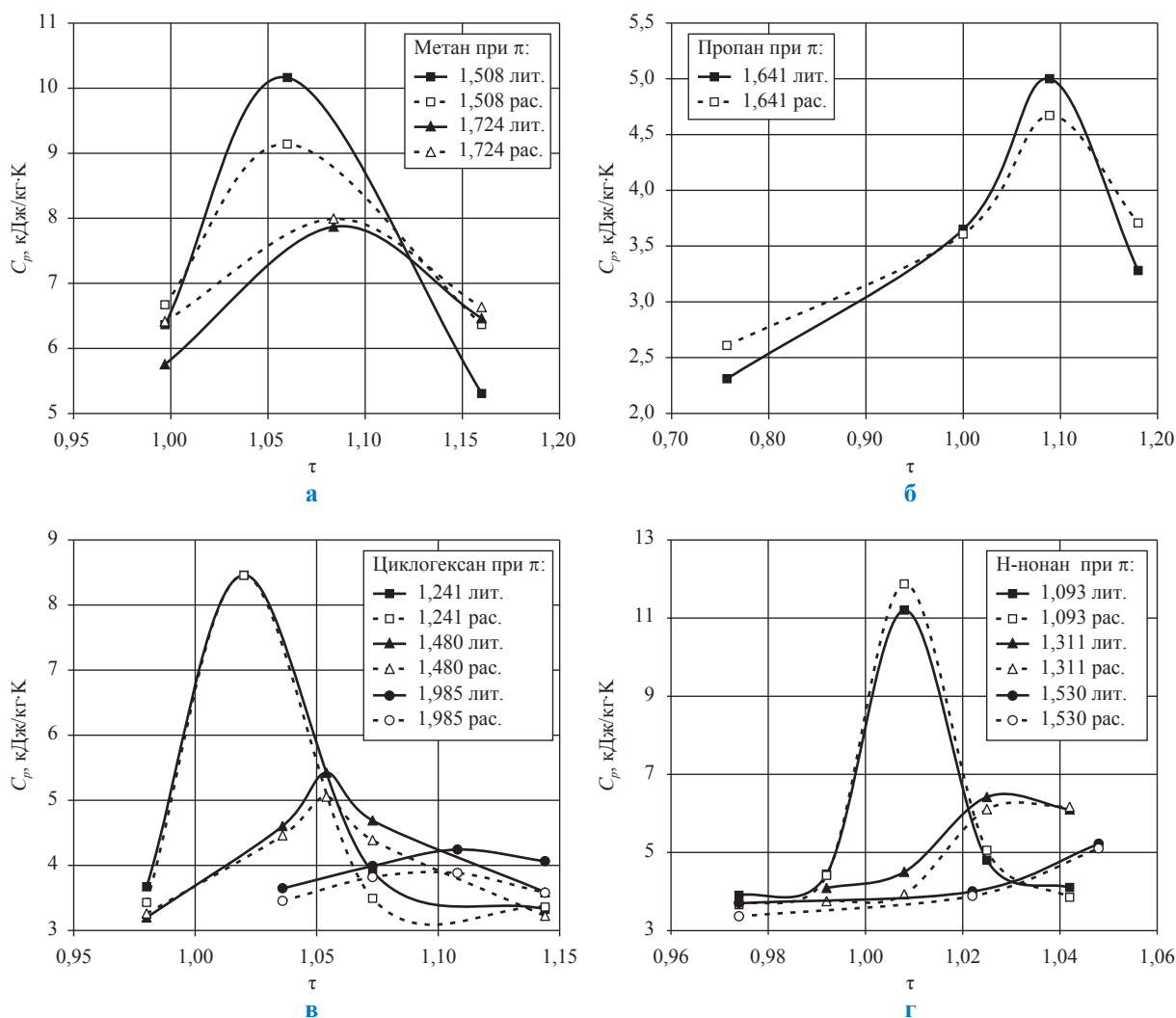


Рис. 3. Результаты расчетов теплоемкости некоторых углеводородов нефти по формулам (8), (9)

### Список литературы

1. Рид Р. Свойства газов к жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, Лен. отд., 1971. – 704 с.
2. Ландау Л.Д. Статистическая физика. – Т. V / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
3. Кузнецов М.А. Сравнительные корреляции термодинамических свойств газообразных углеводородов при высоких давлениях и температурах / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 128–144.
4. Кузнецов М.А. Максимумы изобарной теплоемкости n-алканов  $C_7-C_9$  в сверхкритической области / М.А. Кузнецов, С.И. Лазарев // Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 357–364.
5. Программа для расчетов теплоемкости углеводородов метанового ряда при сверхкритических давлениях: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012612289 / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев, А.С. Лазарев. – 2012.
6. Березин И.С. Методы вычислений. – Т. 1. – 2-е изд. / И.С. Березин, Н.П. Жидков. – М., 1962. – 464 с.
7. Загорученко В.А. Теплофизические свойства метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. – Изд-во стандартов, 1969. – 213 с.
8. Din F. Thermodynamics Function of Gases / F. Din. – London, 1956. – V. 1–3.
9. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / Григорьев Б.А. – Грозный, 1979. – 525 с.
10. Кузнецов М.А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств неполярных углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / Кузнецов М.А. – Тамбов, 2008. – 351 с.
11. Гусейнов А.А. Изобарная теплоемкость фторбензола и хлорбензола: дис. ... канд. техн. наук : 05.14.05 / Гусейнов Акрам Аслан-Оглы. – Баку, 1987. – 285 с.