

Автореферат  
↓ 79

ОДЕССКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНИКИ  
И ЭНЕРГЕТИКИ

На правах рукописи

ДУБИЦКАЯ Татьяна Эммануиловна

УДК 536.71:536.632

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ЭМИКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЯ  
НЕТЕПЛОПРОДУКТЫ

Специальность 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Одесса - 1990

xv 1104  
ИНСТИТУТ ХОЛОДА  
ОНАХТ  
БІБЛІОТЕКА

Работа выполнена в Одесском институте низкотемпературной техники и энергетики

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор  
Кессельман П.М.

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор  
Геллер В.З.  
кандидат технических наук, доцент  
Шубин В.В.

Ведущая организация – НПО ВНИИнефтемаш, г. Москва

Защита диссертации состоится "26" марта " 1990 г.  
в 11<sup>00</sup> час. на заседании специализированного совета  
К.068.27.01 в Одесском институте низкотемпературной техники и  
энергетики по адресу: 270057, г. Одесса, ул. Петра Великого, 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Автореферат разослан "23" февраля 1990 г.

Ученый секретарь

специализированного совета

т.н., доцент

Р.К. Никульшин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие энергетики, химической технологии, нефтехимии и других отраслей техники в большой степени зависит от наличия и надежности информации о термодинамических свойствах / ТДС / используемых веществ. Ввиду большого многообразия и широкого использования органических соединений, в том числе высокомолекулярных, нефтепродуктов, открытия и разработки новых нефтяных и газоконденсатных месторождений, экспериментальное исследование их свойств является трудоемким, малоэффективным и экономически невыгодным. Поэтому представляет интерес исследование ТДС с помощью надежных расчетных методов на основе весьма ограниченной исходной информации – прогноз с точностью, близкой к экспериментальной.

В связи с этим, целью работы является разработка метода прогнозирования термических и калорических свойств жидких углеводородов и нефтепродуктов, использующего в качестве исходной информации только данные об относительной плотности при 293,15 К /  $\rho_4^{20}$  / и молекулярной массе исследуемого вещества, которые обычно известны, и его реализация для органических топлив, нефтяных и газоконденсатных фракций, масел и других углеводородных систем в широкой области изменения температур и давлений.

Диссертационная работа является частью комплексного исследования теплофизических свойств веществ, проводимого на кафедре инженерной теплофизики ОИНТЗ в рамках комплексной программы "Теплофизика и теплоэнергетика" на 1985–1990 гг. / шифр 1.9.1 /, по Постановлению Президиума АН УССР от 21.05.1986 г. № 210 / тема 1.9.1.1. "Исследование теплофизических свойств и разработка методов их прогнозирования применительно к новым веществам, перспективным для холодильной техники, энергетики и химической технологии" / и межатраслевой комплексной программы работ ГСССД на 1987–1991 гг. "Система данных о свойствах важнейших и перспективных материалов, веществ и органических топлив для энергетики" / раздел 01.02.03.03 "Таблицы РСД о плотности, энтальпии, теплоте парообразования тяжелых фракций Самотлорской нефти" /.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- уравнение состояния / УС / Кессельмана и Онуфриева, основанное на ячейечной модели жидкости в сочетании с методом эффективного потенциала впервые применено для надежного описания ТДС нефтепродуктов и газовых конденсатов;
- получено достаточно простое и точное обобщенное уравнение состоя-

ния жидкости / ОУСХ /, справедливое в широком интервале температур и давлений и описывающее термические свойства жидких углеводородов и различных нефтепродуктов со средней погрешностью  $\delta\bar{\rho} = 0,5-0,8\%$ ;

- предложен новый экспресс-метод прогнозирования ТДС малоисследованных жидкостей, основанный на принципе соответственных состояний и использующий в качестве исходной информации только данные об относительной плотности  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массе исследуемого объекта;

- разработан метод прогноза ТДС высокомолекулярных углеводородов и нефтепродуктов;

- предложенный метод, реализованный для 33 углеводородов олефинового и ароматического рядов и 121 нефтепродукта, позволяет прогнозировать их термические и калорические свойства в широкой области изменения температур и давлений с точностью  $\delta\bar{\rho} = 0,5-0,8\%$ ,  $\delta C_p = 2-5\%$ ,  $\Delta H < 6$  кДж/кг;

- показана возможность прогнозирования термических свойств жидких смесей исследуемых веществ на основе данных только о чистых компонентах /  $\rho_4^{20}$ , М. Точность предсказания плотности растворов углеводородов составляет  $\delta\bar{\rho} = 0,8-1,2\%$ ;

- создан пакет прикладных программ, реализующих разработанный метод;
- впервые рассчитаны таблицы ТДС шести тяжелых фракций Самолсорской нефти в диапазоне температур 320-670 К и давлений 0,1-60 МПа.

Разработанный метод обладает следующими основными достоинствами: а/ высокой степенью универсальности, которая выражается в применимости метода к веществам различных классов, что обеспечивается теоретической обоснованностью используемой модели; б/ единым подходом к объектам исследования, позволяющим моделировать углеводородные системы и нефтепродукты /многокомпонентные смеси неопределенного состава/ как чистые вещества; в/ высокой достоверностью полученных результатов.

Практическая ценность работы. Предложенный в работе экспресс-метод прогнозирования ТДС позволяет предсказывать термические и калорические свойства малоисследованных жидких углеводородов и нефтепродуктов, включая высокомолекулярные, с достаточной для инженерных расчетов точностью. Разработанные алгоритмы и пакет прикладных программ могут найти непосредственное применение при расчетах процессов и создании новейших экологически чистых технологий, в частности, для совершенствования процессов глубокой переработки нефти, в системах автоматического проектирования на базе современных ЭВМ в нефтехимической и нефтеперерабатывающих отраслях промыш-

ленности. Полученные путем прогноза ТДС шести тяжелых фракций Самолсорской нефти могут быть использованы при подготовке фонда справочных данных о свойствах нефтепродуктов для расчета технологических процессов и аппаратов нефтехимических производств.

Результаты исследований внедрены во ВНИИ МВ ГСССД /г.Москва/ при формировании базы данных по газовым конденсатам в Автоматизированной информационной системе достоверных данных о свойствах газов и жидкостей /АИСТ/; в ТДЦ НПО "Масма" /г.Киев/ в информационный комплекс Автоматизированной Всесоюзной Единой Системы Теплофизического Абонирования /АБЕСТА/ для расчета ТДС рабочих веществ технологических процессов получения жидких топлив из углеводородного сырья; в НИИ ТП /г.Москва/ для формирования отраслевого банка данных ТДС.

В ходе выполнения работы были сформулированы следующие научные положения:

- учет нелинейного характера зависимости фактора сжимаемости  $Z$  от коррелирующего параметра  $\beta$  существенно расширяет спектр веществ, ТДС которых можно предсказать на основе закона соответственных состояний;

- полученное ОУСХ может служить теоретической основой для надежного прогнозирования комплекса ТДС различных жидких углеводородных систем, в том числе нефтепродуктов, нефтяных и газоконденсатных фракций, холодильных и промышленных масел, масляных смазочно-охлаждающих жидкостей /СОЖ/, включая высокомолекулярные соединения;

- для предсказания комплекса ТДС необходимо располагать данными об относительной плотности  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массе исследуемого вещества. Для прогнозирования ТДС жидких углеводородных смесей достаточно иметь исходную информацию только о плотности  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массе индивидуальных компонентов.

Апробация работы. Основные результаты, полученные при выполнении работы, докладывались на У11 Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ /г.Ташкент, 1982/, на У1 Менделеевской дискуссии "Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне" /г.Харьков, 1983/, на У Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений /г.Куйбышев, 1987/, на У111 Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ /г.Новосибирск, 1989/, на У1 Международной конференции по термограмметрии и теплотехнике /Венгрия, г.Будапешт, 1989/, на У111 Всесоюзной конференции "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях" /г.Новосибирск, 1989/.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано десять печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 264 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников из 106 наименований, двух приложений. Работа содержит 122 страницы основной части, 60 таблиц, 16 рисунков.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы диссертации, цель, научная новизна и научные положения работы, практическая ценность полученных результатов; приводятся сведения о структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней рассмотрено современное состояние вопроса и выполнен краткий обзор работ, посвященных исследованию ТДС жидких углеводородных систем, в частности, нефтей, газовых конденсатов и других нефтепродуктов. Указано, что существующие методы расчета ТДС перечисленных выше веществ в основном носят эмпирический характер и, как правило, либо охватывают узкие области изменения параметров состояния, либо применимы для ограниченного круга веществ. Для применения многих из них требуется большой объем исходной экспериментальной информации, в то время как для большинства нефтепродуктов он весьма ограничен. Отмечено, что более перспективными для прогнозирования ТДС углеводородов и нефтепродуктов в однофазной области являются методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний в сочетании с УС жидкости, базирующимся на адекватной физической модели.

В области экспериментального исследования свойств нефтей и газовых конденсатов большое значение имеют работы, проведенные в ГНИ /Григорьев с сотрудниками/ и в ТАДИ /Муталибов, Шубин с сотрудниками/. Результаты этих исследований служат тестовой основой для оценки достоверности расчетно-теоретических методов.

Во второй главе обоснован выбор наиболее приемлемого для исследования жидкости УС, используемого в качестве базового при построении ОУСЖ. Показано, что таким уравнением является УС Кессальмана и Онуфриева, полученное в рамках модифицированной ячеечной теории жидкости с использованием эффективного потенциала [12,6] с зависящими от температуры параметрами. Это уравнение имеет вид

$$Z = 1 - 1,744 \frac{C_{0K}}{KT} [(\delta_{0K} \rho)^2 - 0,4654 (\delta_{0K} \rho)^4], \quad (1)$$

$$\delta_{0K} = \frac{2}{3} \pi N G_{JK}^3,$$

$$C_{0K}/k = 0,795 T_{KP} \exp[c(t - T/T_{KP})], \quad \delta_{JK}^{-3} = a - bT. \quad (2)$$

УС (1) содержит три константы  $a$ ,  $b$  и  $c$ , индивидуальные для каждого вещества и определяемые из условия наилучшего описания  $p$ - $T$ -данных жидкости. Это уравнение справедливо в широкой области параметров состояния  $T_{TP} \leq T \leq T_{KP}$ ,  $\rho \geq 1,8 \rho_{KP}$ , с высокой точностью воспроизводит опытные данные по плотности в однофазной области, правильно описывает закономерности термодинамического поведения жидкости, дает достоверные результаты при его экстраполяции в область высоких давлений.

Для исследования возможности применения УС (1) к нефтяным и газоконденсатным фракциям, маслам и масляным СОЖ, оно было использовано для описания термических свойств ряда нефтепродуктов, включая низко- и высокомолекулярные, узкие и широкие фракции. Расчеты показали, что средняя погрешность описания плотности жидких нефтепродуктов, рассматриваемых как чистое вещество, составляет  $\delta\bar{\rho} = 0,2\%$ .

К числу наиболее точных и эффективных методов расчета ТДС нефтей и нефтепродуктов относятся методы, базирующиеся на трехпараметрической корреляции закона соответственных состояний. В качестве параметра подобия часто используется фактор ацентричности  $\beta$  в сочетании с известной линейной корреляцией Питнера

$$Z = Z^{(0)} + \beta Z^{(1)}. \quad (3)$$

Для исследования зависимости фактора сжимаемости  $Z$  от параметра Питнера  $\beta$  было использовано УС (1) и рассчитаны значения  $Z$  различных веществ для широкого диапазона  $\beta$  / рис.1 /. Явная нелинейность кривых, особенно в области больших значений  $\beta$ , требует включения в разложение (3) старших членов. При ограничении членами третьего порядка по  $\beta$  эта корреляция приобретает вид

$$Z = Z^{(0)} + \beta Z^{(1)} + \beta^2 Z^{(2)} + \beta^3 Z^{(3)}, \quad (4)$$

где  $Z^{(i)}$  /  $i = 0, 1, 2, 3$  / - поправочные функции, для определения которых были выбраны четыре базисных вещества из интервала  $0 \leq \beta \leq 1$ :  $Ar$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $n-C_{11}H_{24}$ ,  $n-C_{20}H_{42}$  со значениями фактора ацентричности равными 0; 0,197; 0,539; 0,894, соответственно. Для каждого из

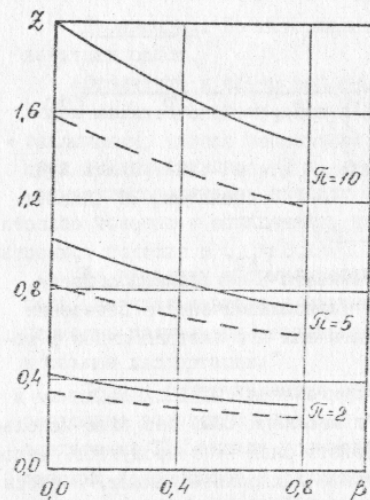


Рис. 1. Зависимость фактора сжимаемости  $Z$  от параметра Питцера  $\beta$ .

— — —  $T_r = 0,5$ ;  
- - -  $T_r = 0,7$ .

базисных веществ на основании экспериментальных данных были составлены точные УС. Следует иметь в виду, что разложение функции  $Z(\omega, T_r)$  в виде (4) возможно лишь для значений  $\beta \leq 1$ . Использование записи (4) применительно к каждому базисному веществу в конечном итоге позволило получить уравнение

$$Z = S_0(\beta)Z_0 + S_1(\beta)Z_1 + S_2(\beta)Z_2 + S_3(\beta)Z_3, \quad (5)$$

которое и является ОУСЗ. Здесь  $Z_i = Z_i(\omega, T_r)$  — уравнения состояния базисных веществ. Функции  $S_i(\beta)$  имеют вид полиномов третьей степени от  $\beta$ ; коэффициенты этих полиномов приведены в диссертации. ОУСЗ справедливо до максимального приведенного давления  $P_{max} = 50$  при приведенных температурах  $T_r = 0,3-1,0$ .

В качестве нормальной температуры кипения  $T_{нк}$  для узких нефтяных фракций принималось среднееарифметическое значение температур начала и конца перегонки продукта. Для широких нефтяных фракций и ряда нефтепродуктов значение  $T_{нк}$  определялось по формуле / Ставцев, Выричек, 1989/

$$T_{нк} = \left( \frac{M}{W_1 \rho^{20}} - W_2 \right) W_3,$$

где  $W_1, W_2, W_3$  — известные константы.

Необходимые для расчета фактора ацентричности критические /псевдокритические/ параметры  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  вычислялись по выражениям, представляющим собой двойные полиномы по степеням  $\rho_4^{20}$  и  $T_{нк} /$  Шеломенцев, 1986/.

Таким образом, для предсказания термических свойств малоисследованных веществ на основе ОУСЗ (5) необходимо располагать исходными данными по плотности  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массе /или  $\rho_4^{20}$  и  $T_{нк}$ /, которые для нефтепродуктов и других веществ обычно известны.

В третьей главе диссертации подробно описана методика прогнозирования термических свойств жидких углеводородов и нефтепродуктов на основе ограниченной исходной информации.

Для нефтепродуктов и углеводородов с высокой молекулярной массой критические параметры определяются обычно расчетным путем, что вносит свой вклад в погрешность определения плотности по ОУСЗ (5). Однако при наличии хотя бы одной экспериментальной точки /таковой для многих веществ является точка  $\rho^{20}$ / появляется возможность скорректировать значения констант  $a$  и  $b$  при фиксированном значении  $c$  и получить набор параметров УС (1), обеспечивающий достоверные значения  $p(T)$ -свойств.

Возможность проведения корректировки параметров  $a$  и  $b$  УС (1) по одному значению плотности становится очевидной, если привести это уравнение к виду

$$\rho = b_{отк}^{-1} \left\{ 1,074 + \left[ 1,154 - 1,232 \frac{kT}{\epsilon_{ж}} (1-Z) \right]^{0,5} \right\}^{0,5}.$$

Так как параметр  $b_{отк}$  определяется соотношением (2), то при фиксированных значениях  $T$  и  $Z$  величина плотности прямо пропорциональна комплексу  $a - bT$ , и новые значения констант УС (1)  $a'$  и  $b'$  рассчитываются по формулам

$$a' = a \frac{\rho^3}{\rho^3}, \quad b' = b \frac{\rho^3}{\rho^3},$$

где  $\rho^3$  — экспериментальное значение плотности при параметрах состояния  $T$  и  $Z$  /обычно известно значение  $\rho^{20}$ /;  $\rho^3$  — значение плотности, полученное при этих же  $T$  и  $Z$  и некорректированных значениях параметров  $a$  и  $b$  УС (1).

ОУСЗ (5) было апробировано на большом числе экспериментально изученных жидкостей в широком диапазоне значений  $\beta$  и использовано для прогнозирования  $p(T)$ -свойств ряда углеводородов, 62 фракций восьми нефтей, 42 фракций восьми газовых конденсатов,

ряда масел и СОЭ. Средняя погрешность описания плотности углеводородов олефинового и ароматического рядов составила 0,35% и 0,45%, соответственно. Относительная погрешность описания плотности нефтепродуктов /прогноз/ с корректировкой, проведенной по значению  $\rho^{20}$ , составляет  $\delta\bar{\rho} = 0,5\%$  /см. табл.1/. Величина погрешности для ширококипящих фракций, как правило, несколько больше, чем для узкокипящих, что является естественным, так как одножидкостная модель применима к первым в меньшей степени, чем к последним.

Таблица 1

Отклонения расчетных значений ТДС жидких нефтепродуктов /прогноз/ от экспериментальных

| Нефтепродукт                             | $\beta$ | $\delta\bar{\rho}, \%$ | $\delta\bar{\rho}_p, \%$ |
|------------------------------------------|---------|------------------------|--------------------------|
| Масло ХФ 12-18                           | 0,959   | 0,13                   | 1,48                     |
| Гудрон                                   | 1,105   | 0,42                   | 1,46                     |
| Самотлорская нефть, фракция 240-350°C    | 0,647   | 0,24                   | 3,05                     |
| Самотлорская нефть, фракция 350-420      | 0,908   | 0,63                   | 2,15                     |
| Западнo-Сибирская нефть, фракция 200-230 | 0,420   | 0,45                   | 2,74                     |
| Западнo-Сибирская нефть, фракция >440    | 1,280   | 1,03                   | 0,64                     |
| Газоконденсат Газли, фракция 95-122      | 0,265   | 0,27                   | 0,74                     |
| Газоконденсат Газли, фракция 150-175     | 0,349   | 0,22                   | 2,37                     |
| Газоконденсат Шатлык, фракция 225-250    | 0,522   | 0,27                   | 1,41                     |

Следует отметить, что от точности используемой исходной информации зависит достоверность прогнозируемых значений плотности. Решающим фактором является точность  $\rho^{20}$ , поскольку по этой величине проводится корректировка констант  $\alpha$  и  $\beta$  УС(1). Это объясняется тем фактом, что выбор метода определения значений нормальной температуры кипения и критических параметров практически не влияет на величину погрешности расчета плотности по ОУСЭ(5), если проводить корректировку параметров  $\alpha$  и  $\beta$  УС(1).

Для некоторых углеводородов и нефтепродуктов /высокомолекулярные соединения/ значения коррелирующего параметра  $\beta$  могут быть больше 1. Термические свойства таких веществ не могут быть рассчитаны методом, изложенным выше. Для описания свойств таких веществ была применена линейная интерполяция в узком интервале значений  $[\beta_1, \beta_2]$

$$Z = Z_1 \frac{\beta_2 - \beta}{\beta_2 - \beta_1} + Z_2 \frac{\beta - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1} \quad (6)$$

Индексы 1 и 2 относятся к опорным веществам, в качестве которых выбирались н-алканы, поскольку параметр  $\beta$  для них меняется в широком диапазоне, вплоть до  $\beta = 2,6$  /для  $C_{100}$ /. С другой стороны, что является решающим, термические свойства н-алканов с высокой точностью описываются УС(1) с коэффициентами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\epsilon$ , вычисленными по обобщенным зависимостям /Н.В.Загорученко, 1985/. Плотность исследуемого вещества в этом случае рассчитывается в следующем порядке: для заданных  $p$  и  $T$  определяются  $\mathcal{K}$  и  $\mathcal{U}$ , и на основании УС(1), приведенного к безразмерному виду, рассчитываются значения  $Z_1$ ,  $Z_2$ ; затем вычисляются значения  $Z$  по формуле (6) и  $\rho$  исследуемого вещества. Полученные таблицы  $p$ - $T$ -свойств используются в качестве опорных для определения параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\epsilon$  УС(1), которые затем корректируются по величине плотности  $\rho^{20}$ . Таким образом, разработанный метод позволяет прогнозировать термические свойства жидкости, для которой  $\beta > 1$ , в широком диапазоне параметров состояний, определяемом областью применимости УС(1).

Описанная методика прогнозирования термических свойств для веществ с большими значениями  $\beta$  / $\beta > 1$ / была опробована на тяжелых углеводородах и нефтепродуктах, для которых имеются опытные  $p$ - $T$ -данные. Анализ результатов расчета термических свойств показал, что погрешность описания плотности несколько выше для нефтяных фракций, чем для чистых веществ, и при прогнозировании термических свойств составляет  $\delta\bar{\rho} = 0,8\%$  /см. табл.1/.

Возможность применения разработанного метода прогноза к жидким смесям была продемонстрирована на ряде экспериментально исследованных растворов углеводородов. В качестве исходной информации были использованы только данные о плотности  $\rho^{20}$  и молекулярной массе чистых компонентов. Для вычисления параметров  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_{\infty}$  раствора использовались правила смешения /Кессельман, Онуфриев, 1979/ и правила комбинирования Лоренца-Бертло. Средняя погрешность описания /прогноза/ термических свойств исследованных растворов /этан-пропилен, бензол-толуол, гексанол-гептан, фракция 200-230°C Западно-Сибирской нефти-гудрон и др./ составляет  $\delta\bar{\rho} = 0,8-1,2\%$ . При этом наибольшие отклонения имеют место при высоких давлениях порядка 300 МПа.

Четвертая глава посвящена прогнозированию калорических свойств жидкостей на пограничной кривой /ПКЭ/ и в однофазной области состояний. Теория термодинамического подобия позволяет в самом общем виде предсказать значения изобарной теплоемкости  $C_p'$  малоизученных жидкостей на линии кипения. Для всех веществ с одинаковым значени-

ем:  $\beta / \beta = idem$  / наряду с (5) должно выполняться

$$\frac{C_p' - C_p^0}{R} = f_0(\beta) \frac{C_{p0}' - C_{p0}^0}{R} + f_1(\beta) \frac{C_{p1}' - C_{p1}^0}{R} + f_2(\beta) \frac{C_{p2}' - C_{p2}^0}{R} + f_3(\beta) \frac{C_{p3}' - C_{p3}^0}{R}, \quad (7)$$

где  $C_{pi}'$  и  $C_{pi}^0$  взяты при одинаковых приведенных температурах  $\bar{T}$ . Значения конфигурационной теплоемкости базисных веществ аппроксимированы уравнением вида

$$\frac{C_{pi}' - C_{pi}^0}{R} = \alpha_i + \beta_i (1 - \bar{T})^4 + \gamma_i (1 - \bar{T})^{-1}. \quad (8)$$

Для расчета  $C_p^0$  исследуемого вещества применялись формулы /Шеломенцев, Болотин, 1985/

$$C_p^0 / C_{pT=298,15}^0 = \sum_{i=1}^3 G_i T^{*i}, \quad C_{pT=298,15}^0 / R = \sum_{j=1}^4 G_j \rho_{pr}^j, \quad (9)$$

где  $\rho_{pr} = 0,4 \rho^{20} / M$ ;  $T^* = T / 298,15$ . Коэффициенты формул (8,9) приведены в диссертации.

Температурная зависимость изобарной теплоемкости высокомолекулярных соединений рассчитывалась путем линейной интерполяции в узком интервале значений  $\{\beta_1, \beta_2\}$

$$C_p = C_{p1} \frac{\beta_2 - \beta}{\beta_2 - \beta_1} + C_{p2} \frac{\beta - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1}. \quad (10)$$

Здесь  $C_{p1}$  и  $C_{p2}$  — изобарные теплоемкости [в кДж/(кмоль·К)] опорных веществ, в качестве которых использовались тяжелые нефтепродукты с известными экспериментальными значениями изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

С целью оценки надежности предлагаемой методики соотношения (7) и (10) были применены для вычисления изобарной теплоемкости при атмосферном давлении большого числа экспериментально исследованных веществ /углеводородов и нефтепродуктов/ в широком диапазоне значений  $\beta$ . Средняя погрешность описания  $C_p$  составляет 2% / см. табл.1/, что является вполне удовлетворительным для практического использования. Следует подчеркнуть, что для повышения точности описания температурной зависимости теплоемкости  $C_p$  /и, следовательно, и других калорических свойств/ желательно располагать значением  $C_p$  вещества хотя бы при одном значении температуры.

Полученные значения  $C_p'$  исследуемых веществ были аппроксимированы зависимостью / Романов, 1985/

$$C_p' = D (1 - \bar{T})^{-m}, \quad (11)$$

справедливой при  $\bar{T} = 0,35-0,8$ .

В диссертации приведены константы УС (1) и соотношения (11) для ряда углеводородов и нефтепродуктов, полученные путем прогноза, которые в сочетании с УС (1) достаточны для вычисления ТДС указанных веществ в широкой области температур и давлений. В табл. 2 выборочно приведены значения этих коэффициентов для некоторых газоконденсатных фракций.

Таблица 2  
Коэффициенты уравнений (1) и (11)

| Фракция                   | $T_{ки}, K$ | $a \cdot 10^2$ | $b \cdot 10^5$ | $c$   | $D$    | $m$   |
|---------------------------|-------------|----------------|----------------|-------|--------|-------|
| Солоховский газоконденсат |             |                |                |       |        |       |
| 95-122 °C                 | 575,5       | 0,819278       | 0,59870        | 3,291 | 1,5640 | 0,313 |
| 150-175                   | 630,9       | 0,700977       | 0,48435        | 3,501 | 1,5325 | 0,312 |
| 175-200                   | 655,7       | 0,567735       | 0,39716        | 3,733 | 1,5620 | 0,305 |
| 200-225                   | 681,5       | 0,559524       | 0,36953        | 3,847 | 1,5857 | 0,303 |
| 225-250                   | 705,9       | 0,510393       | 0,33823        | 3,844 | 1,5951 | 0,312 |
| Опшьянский газоконденсат  |             |                |                |       |        |       |
| 122-150                   | 607,8       | 0,683095       | 0,47907        | 3,400 | 1,5530 | 0,320 |
| 150-175                   | 635,3       | 0,621728       | 0,42475        | 3,549 | 1,5996 | 0,305 |
| 175-200                   | 662,5       | 0,567926       | 0,37821        | 3,672 | 1,5942 | 0,317 |
| 200-225                   | 688,0       | 0,519432       | 0,33915        | 3,807 | 1,6272 | 0,309 |
| 250-275                   | 733,1       | 0,439448       | 0,27935        | 4,021 | 1,5887 | 0,314 |

В таком виде можно дать экспресс-информацию по всем фракциям отечественных нефтяных и газоконденсатных месторождений, если для них известны плотность  $\rho^{20}$  и молекулярная масса.

Для апробации предложенной в работе методики прогнозирования ТДС были рассчитаны изобарная теплоемкость некоторых нефтяных фракций, энтальпия углеводородов и скорость звука в газоконденсатных фракциях, для которых имеются опытные данные в однофазной области состояний. Средняя погрешность расчета этих свойств для исследованных веществ составляет:  $\Delta \bar{C}_p = 3-4\%$ ,  $\Delta \bar{H} = 3-6$  кДж/кг,  $\Delta \bar{v} = 4,2\%$ .

Описанный метод прогноза был использован для расчета изобарной ТДС в однофазной области параметров состояний шести высокомолеку-

кулярных фракций Самотлорской нефти. В качестве исходной была принята информация только о плотности  $\rho^{20}$  и молекулярной массе. Точность прогнозируемых значений ТДС этих фракций оценивается величинами  $\delta\bar{\rho} = 0,8\%$ ,  $\delta\bar{M}_p = 5\%$ ,  $\Delta H < 6$  кДж/кг.

В работе приводится краткое описание основных программ, реализующих предложенный метод.

### ВЫВОДЫ

1. Рассмотрение нефтепродуктов в одножидкостном приближении позволяет описывать их ТДС с помощью УС (1).
2. Зависимость фактора сжимаемости  $Z$  от выбранного критерия термодинамического подобия  $\beta$  нелинейна в широкой области изменения  $\beta$ .
3. Для прогноза ТДС жидких углеводородов и нефтепродуктов в широком интервале изменения параметров состояния с помощью предложенной методики достаточно в качестве исходной информации располагать значениями плотности  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массы.
4. Предложенная методика позволяет рассчитывать термические свойства растворов в широкой области температур и давлений по данным только о чистых компонентах /  $\rho_4^{20}$ ,  $M$  / с достаточной для практического применения точностью.
5. Простота уравнений, имеющих пять констант, позволяет использовать их в автоматизированных системах проектирования для быстрого и качественного проведения инженерных расчетов.
6. Универсальность предложенной методики и подтвержденная на разнообразном экспериментальном материале достоверность позволяют рекомендовать ее для экспресс-прогноза ТДС жидких углеводородных систем, масел, нефтяных и газоконденсатных фракций лобных месторождений СССР и стран СЭВ.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кессельман П.М., Иншаков С.А., Дубицкая Т.Э., Козлов А.В. Метод прогнозирования термодинамических свойств жидкостей и их смесей в однофазной области состояний // Тез. докл. У11 Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ.-Ташкент, 1982.
2. Кессельман П.М., Иншаков С.А., Дубицкая Т.Э. Предсказание термодинамических свойств бинарных жидких растворов на основе модифицированной ячейочной модели жидкости // Тез. докл. У1 Менделеевской дискуссии "Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне".- Харьков, 1983.-С.53.

3. Кессельман П.М., Дубицкая Т.Э. Обобщенная форма уравнения состояния жидкости и прогнозирование термодинамических свойств жидкостей и жидких растворов // ТВТ.-1987.-Т.25, №4.-С.659-665.
4. Кессельман П.М., Дубицкая Т.Э. Прогнозирование термодинамических свойств высокомолекулярных органических соединений // Тез. докл. У Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений.- Куйбышев, 1987.-С.148.
5. Кессельман П.М., Иншаков С.А., Дубицкая Т.Э. Методические основы прогнозирования термодинамических свойств жидкостей и жидких растворов // Тез. докл. У111 Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ.-Новосибирск, 1988.-С.25-26.
6. Дубицкая Т.Э., Кессельман П.М., Ткаченко В.В., Угольников А.П. Об одном методе единого описания и расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств многокомпонентных смесей нефтепродуктов в присутствии водяного пара // Тез. докл. У111 Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ.- Новосибирск, 1988.-С.23-24.
7. Kesselman P.M., Dubitskaya T.E., Kontsov M.M. Prediction of thermodynamic properties of liquid oil products // Proc. of the 6-th Conference of thermogrammetry and thermal engineering. Abstracts II. - Budapest, Hungary. - 1989. - P. 409-411.
8. Кессельман П.М., Дубицкая Т.Э. Моделирование и прогнозирование термодинамических свойств жидких нефтепродуктов // ИХ.- 1989.-Т.57, №2.-С.190-198.
9. Кессельман П.М., Иншаков С.А., Дубицкая Т.Э. Компактная форма хранения данных о термодинамических свойствах жидкостей // Тез. докл. У111 Всесоюзной конференции "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях".- Новосибирск, 1989.-С.56-57.
10. Дубицкая Т.Э., Кессельман П.М., Сигал Н.М., Ткаченко В.В., Угольников А.П. Машинная система "структура-свойство" для прогнозирования термодинамических свойств химических соединений в широкой области давлений и температур // Тез. докл. У111 Всесоюзной конференции "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях".- Новосибирск, 1989.-С.283-284.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$T, p, \rho$  - температура, давление, плотность, соответственно;  
 $Z = p/\rho RT$  - фактор сжимаемости;  $C_p$  - изобарная теплоемкость;  
 $H$  - энтальпия;  $\nu$  - скорость звука;  $\beta$  - фактор ацентричности;  
 $T = T/T_{кр}$ ,  $p = p/p_{кр}$ ,  $\omega = \rho/\rho_{кр}$  - температура, давление, плотность, приведенные к критической, соответственно;  $k$  - константа Больцмана;  $M$  - молекулярная масса;  $N$  - число Авогадро;  
 $R$  - удельная газовая постоянная.

## Нижние индексы

нк, кр, тр - величины относятся к точке нормального кипения, критической точке, тройной точке, соответственно.

## Верхние индексы

о - величины относятся к идеально-газовому состоянию.

*Минин*