УДК 637.002.69

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников

Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; kuznectam@mail.ru

Представлена членом редколлегии профессором С.В. Пономаревым

Ключевые слова и фразы: безразмерный критерий; нейронная сеть; подобие свойств; проточный калориметр; соответственное состояние; структура молекулы; термодинамическая поверхность.

Аннотация: Дано описание метода расчета изобарной теплоемкости углеводородов и их производных в рамках теории термодинамического подобия при температурах до 650 K и давлении до 0,9 $P_{кр}$. Предложен безразмерный критерий подобия термодинамических свойств веществ, основанный на их теплоемкости в состоянии идеального газа. Рассмотрен метод аналитического количественного описания термодинамических поверхностей в областях резкого изменения теплофизических свойств веществ путем построения нейронной сети. Выполнена проверка предложенных корреляций имеющимися экспериментальными данными.

Под высокими параметрами состояния подразумеваются температуры до 650 K и давления до 0,9 $P_{кр}$. Такое сочетание температур и давлений имеет место в технологиях природного газа и нефти, а также соответствует термобарическим условиям естественного залегания углеводородов в продуктивном пласте. Теоретические методы расчета теплофизических свойств веществ основаны на уравнениях состояния. Среди множества предложенных форм таких уравнений только некоторые из них достаточно точны, чтобы быть полезными для инженерных целей [1] в достаточно узком интервале температур и давлений и для ограниченной номенклатуры веществ.

Наибольших практических успехов в прогнозировании термодинамических и теплофизических свойств веществ к настоящему времени добились исследователи, развивавшие методологию теории термодинамического подобия, основанную на принципе соответственных состояний [2]. Основы этой теории были заложены в середине XX столетия [3–5], параллельно с проведением широкомасштабных экспериментальных исследований теплофизических свойств веществ в рамках проекта Американского нефтяного института API 44 (США), а также рядом научных теплофизических школ в СССР. Выявленные корреляционные зависимости на основе упругости паров позволили создать жизнеспособные методы расчета многих теплофизических свойств технически важных веществ. Принципиальным

недостатком методов термодинамического подобия, связывающих свойство вещества с упругостью его паров является необходимость ее экспериментального определения, а полученные авторами высокоточные экспериментальные данные заставляют усомниться в некоторых физических допущениях более ранних публикаций по теории термодинамического подобия в части отражения используемыми в них критериями подобия структурных особенностей вещества. Причем предлагаемые нами корреляции непосредственно связывают термодинамическое свойство с молекулярной структурой и требуют минимального объема эксперимента.

Сущность рассматриваемого метода расчета изобарной теплоемкости заключается в описании температурной или барической зависимости этого свойства для вещества хорошо изученного экспериментально (эталонного вещества). После этого определяются поправки для другого вещества, для чего необходимо установить коррелирующий параметр. Для надежного прогнозирования термодинамических и иных, зависящих от молекулярной структуры, свойств необходим предварительный анализ связи «структура – свойство» (**АССС**). В англоязычной литературе используют аббревиатуру QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) или QSPR (Quantitative Structure Property Relationship).

Очевидно, что численное значение изобарной теплоемкости вещества в состоянии идеального газа напрямую связано со структурой молекулы.

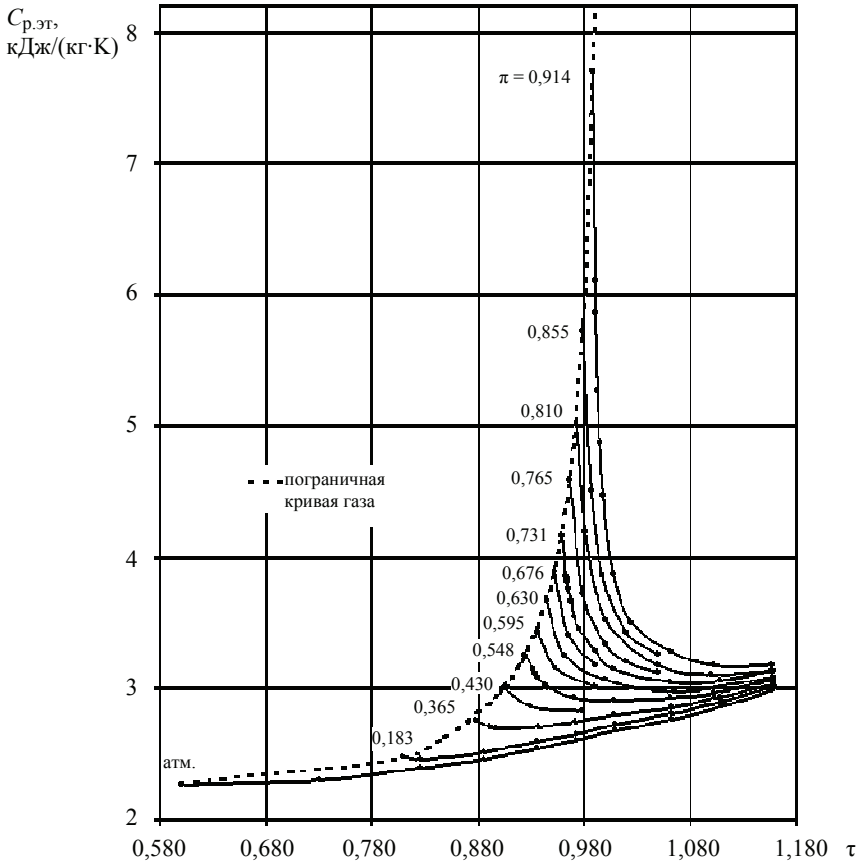
В дальнейших обобщениях оказалось удобным использовать безразмерный структурный коррелирующий параметр К

$$\mathrm{K} = \left(\frac{C_{\mathrm{p}}^{0}}{C_{\mathrm{p.эт}}^{0}} \right)_{T=T_{\mathrm{кр}}}, \qquad (1)$$

где C_{p}^{0}, $C_{\mathrm{p.эт}}^{0}$ – теплоемкости рассматриваемого и эталонного веществ в состоянии идеального газа при критической температуре соответственно $T_{\mathrm{кр}}$, кДж/(кг·К). Теплоемкость в состоянии идеального газа – практически единственное свойство, которое может быть весьма точно вычислено с помощью методов молекулярной и квантовой механики, молекулярного моделирования без какого-либо экспериментального исследования.

Выбор критической температуры в качестве опорной здесь достаточно условен, так как для области состояния идеального газа критическая температура такая же, как и любая другая. Однако, рассматривая температурные зависимости C_{p}^{0} многих веществ, можно установить, что при $T \approx T_{\mathrm{кр}}$ все они начинают «выгибаться», но вряд ли это обстоятельство является существенным. Тем не менее, критическая температура является фундаментальной константой вещества, кроме того, очень часто она лежит в технологическом интервале параметров состояния и сравнительно легко и точно рассчитывается.

В качестве эталонного вещества выбран нормальный гептан. Выбор эталонного вещества при рассматриваемом подходе диктуется, прежде всего, методическими возможностями максимально подробного и точного экспериментального исследования областей параметров состояния – жидкого, газового и сверхкритического. Экспериментальные изобары теплоемкости *н*-гептана в газовой фазе в приведенных координатах $\tau = \dfrac{T}{T_{\mathrm{кр}}}$ и $\pi = \dfrac{P}{P_{\mathrm{кр}}}$ представлены на рисунке.



Экспериментальные изобары теплоемкости *н*-гептана в газовой фазе

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости $C_{р.эт}$ газа *н*-гептана в интервале температур 440…630 К и давлений 0,5…2,5 МПа получены на установке, реализующей метод адиабатического калориметра постоянного протока с калориметрическим измерением расхода [6]. Выполненная оценка систематической и случайной составляющих погрешности измерения изобарной теплоемкости в широкой области параметров состояния дала суммарную величину 0,4 % при доверительной вероятности $\alpha = 0{,}95$. В областях резкого изменения теплоемкости вблизи пограничной кривой жидкость–пар резко возрастают ошибки отнесения по давлению и температуре, и общая погрешность измерения $C_р$ может достигать 3 %. Путем экстраполяции экспериментальных изобар теплоемкости на пограничную кривую жидкость–пар получены значения теплоемкости насыщенного пара *н*-гептана $C''_р$.

Для исследования использовался образец *н*-гептана квалификации «х.ч.», очищенный до содержания основного компонента 99,9 % масс. на колонне четкой ректификации с регулярными пакетными насадками.

Для расчета изобарной теплоемкости углеводорода в заданной точке термодинамической поверхности необходимо вначале определить его приведенные координаты τ и π. Затем по формуле (1) рассчитывается значение безразмерного структурного коррелирующего параметра К. Значения $C^0_р$ рассчитываемого вещества при критической температуре выбираются из справочной литературы или

рассчитываются по его структурной формуле. Точность таких расчетов, например, методом Рихани и Дорэсвейми [2], для углеводородов составляет 2,5 % в диапазоне температур 298…1000 K при сравнении с экспериментально исследованными веществами. Значение $C^0_{\text{р.эт}}$ гептана при $T_{\text{кр}} = 540{,}61$ K определено в [7] и принято равным 2,660 кДж/(кг·K).

Тогда массовая изобарная теплоемкость рассчитываемого вещества определится по формуле

$$C_{\text{р}}(\pi,\tau) = C_{\text{р.эт}}(\pi,\tau)\text{K}, \tag{2}$$

где $C_{\text{р.эт}}(\pi,\tau)$ – массовая изобарная теплоемкость эталонного вещества при π и τ рассчитываемого вещества, кДж/(кг·K); K – безразмерный структурный коррелирующий параметр, рассчитываемый по уравнению (1).

Количественное описание термодинамического свойства (в нашем случае $C_{\text{р.эт}}$) эталонного вещества может носить относительно формальный характер. Так как термодинамическая $C_{\text{р.эт}} - \pi - \tau$ поверхность углеводородов в рассматриваемом интервале параметров состояния очень сложна, опирается на газовую ветвь пограничной кривой, являющуюся в геометрическом смысле 3D-сплайном и стремится к бесконечности при $\tau \to 1$, ее нельзя описать математически в матричной форме. Задача построения таких поверхностей методами аналитической геометрии тоже до сих пор не решена до конца [8]. Поэтому, представляется целесообразным количественное описание $C_{\text{р.эт}} - \pi - \tau$ поверхности выполнить в виде нейронной сети [9]. Название «нейронные сети» возникло в ходе исследований в области искусственного интеллекта, на сходстве функций ячеек сети с нейронами мозга живых существ, свойства которого и пытались воссоздать. И хотя в целом попытки не увенчались успехом, нейронные сети, тем не менее, получили широкое распространение, из-за их отличая от доминировавших в то время методов линейного моделирования, и способности учиться на готовых примерах. Однако для описания теплофизических свойств веществ такой подход ранее не использовался, хотя представляется перспективным.

Подобно нейронам нервной системы ячейки сети (в дальнейшем мы будем их также называть нейронами) имеют входы (дендриты) и выходы (аксоны), при этом выходы одних нейронов соединены с входами других с помощью синапсов. Нейрон активизируется, когда поступивший на него сигнал превышает определенный порог, сигнал активации преобразуется передаточной функцией и подается на выход, хотя для сетей зачастую сигнал не двоичен (0 или 1), а непрерывен – сигмовидная функция в интервале 0–1 (так называемая логистическая функция). Интенсивность сигнала, полученного нейроном, полностью зависит от активности синапсов, а для ячеек сети – весом связи, которая по физическому смыслу соответствует электропроводимости синапсов. Вес связи нейрона является ее главной характеристикой и, по сути, весь смысл обучения сети заключается в поиске весов для каждого нейрона.

Чаще всего все нейроны сети объединяют в несколько слоев, которые соединены определенным образом с нейронами других слоев (а иногда и с нейронами своего слоя), сигналы нейронов одного слоя обрабатываются параллельно, обработка взаимодействия всех нейронов ведется послойно – так называемый многослойный перцептон. Алгоритм обучения нейронной сети представляет собой «подгонку» модели сети к обучающим данным путем автоматической корректировки пороговых значений и весов связей, с последующим сравнением наблюдаемых результатов с исходными значениями, по которым составляется функция

ошибок. Функция ошибок чаще всего представляет собой сумму квадратов разности наблюдаемых и исходных результатов, на этой функции ищется минимум, и весовые значения для этого минимума присваиваются нейронам сети.

Для изучения функции зависимости теплоемкости газовой фазы углеводородов от температуры и давления по известным экспериментальным точкам были определены коэффициенты нейронной сети аппроксимирующей эту функцию [10]. Наилучшие результаты среди 2000 вариантов показала сеть (многослойный перцептон) с двумя нейронами в скрытом поле, использующая тангенциальную и логистическую функции активации, обученная по BFGS-методу (Broyden–Fletcher–Goldfard–Shanno).

Для получения коэффициентов нейронной сети использовалась программа STATISTICA 8 [9, 10]. Построение сети включает следующие этапы:

1) создаем таблицу данных для всех 179 наблюдений 3 переменных (экспериментальные значения $C_{\text{р.эт}}$ (см. рис. 1));

2) запускаем пакет «нейронные сети»: Data Mining → Automated Neural Networks → Regression (аппроксимирующая функция);

3) указываем непрерывность (Continuous) всех трех переменных, указываем переменную $C_{\text{р.эт}}$ как выходную (Continuous Targets), π и τ (Continuous Outputs) как входные;

4) тип нейронной сети задаем как многослойный перцептон с 2–3 нейронами в скрытом поле (Hidden Units), указываем типы функции активации как тангенциальную и логистическую;

5) обучаем некоторое число нейронных сетей с этими параметрами, из представленных выбираем наиболее подходящую (наименьшая ошибка обучения);

6) сохраняем выбранную сеть в коде C++ Save Network → C++ Language.

Данный код содержит, прежде всего, информацию о весах связей входных (input_hidden_weights) и выходных (hidden_output_wts) нейронов и значениях их смещения (hidden_bias и output_bias), полученную в ходе обучения этой конкретной сети. Так же присутствует информация об алгоритме обучения, функциях активации и прочее.

Рассмотренная выше процедура позволила создать программу для ЭВМ [11].

Была выполнена проверка адекватности метода и реализующей его программы для ЭВМ для некоторых углеводородных газов, имеющих экспериментальную сравнительную базу по изобарной теплоемкости [12–17] в области резких изменений ее значений (см. рис.). Результаты сравнения представлены в таблице.

Вызывают сомнения большие отрицательные δ (более 10 %), полученные для метана, этана, пропана и ацетилена при $\tau \approx 0{,}3$ и $\pi \approx 0{,}9$. Эта область примыкает к пограничной кривой (см. рис.), где очень велики ошибки отнесения экспериментальных данных. Кроме того, литературные данные для указанных низкомолекулярных веществ взяты из [12, 13], которые имеют один и тот же экспериментальный (или расчетный – по уравнению состояния) первоисточник, подробности о котором выяснить не удалось.

Следует отметить, что наилучшие результаты получились при использовании параметра К в уравнении (2) без численных коэффициентов, то есть связь свойства с коррелирующим параметром К имеет простейший вид.

Использование безразмерного структурного коррелирующего параметра К позволяет преобразовать полученную в [18] обобщенную температурную зависимость изобарной теплоемкости *н*-алканов в состоянии насыщенного пара $C_{\text{р}}''$ (пунктирная линия на рисунке) и распространить ее на номенклатуру веществ, перечисленных в таблице. После замены критерия Питцера ω его численным значением для *н*-гептана получим

Сравнение рассчитанных и литературных значений изобарной теплоемкости $C_р$, кДж/(кг·К), некоторых углеводородных газов

$$\delta = \frac{C_{р.расч} - C_{р.лит}}{C_{р.расч}} 100,\%$$

Вещество	τ	π	$C_{р.лит}$	$C_{р.расч}$	δ,%
Метан [12]	0,90	0,259	2,511	2,255	–11,3
	1		2,370	2,336	–1,4
	1,10		2,342	2,458	4,7
Этан [13]	0,90	0,310	2,120	1,955	–8,4
	1		2,053	2,041	–0,5
	1,10		2,091	2,129	1,7
Пропан [13]	0,90	0,351	2,420	2,170	–11,5
	1		2,151	2,242	4,0
	1,10		2,313	2,338	1,1
Этилен [17]	0,97	0,410	1,820	1,711	–6,4
	1,15		1,819	1,840	1,1
Циклогексан [14]	0,98	0,625	2,876	3,090	7,1
	1,14		3,001	2,997	–0,1
Фторбензол [15]	0,92	0,448	1,928	1,928	0,0
	1		1,876	2,012	7,1
	1,12		1,952	2,05	5,1
Хлорбензол [15]	0,91	0,442	1,747	1,913	8,6
	1		1,660	1,778	7,1
Бутадиен-1,3 (дивинил) [17]	0,88	0,320	2,110	2,190	3,7
	0,97		2,170	2,183	5,1
Ацетилен [13]	0,87	0,321	2,349	1,962	–19,7
	1		2,071	1,986	–4,2
	1,04	атм.	1,752	1,845	5,0
Дифтормонохлорметан (фреон-22) [16]	0,90	0,401	1,018	0,950	–7,1
	1,12		0,862	0,885	2,5
	0,96	0,610	1,241	1,231	–0,7
Метанол [17]	0,92	атм.	1,990	2,118	6,0
	1,112		2,240	2,427	7,6

$$C''_р = \left(3{,}189584 - 3{,}541266\,\tau + \frac{1{,}004752}{(1-\tau)^{0{,}461616}}\right) К\,. \qquad (3)$$

Несмотря на ограниченность имеющегося в литературе сравнительного экспериментального материала, анализ таблицы позволяет рекомендовать рассмотренный метод и реализующую его программу для расчета изобарной теплоемкости алканов, нафтенов, олефинов, диолефинов, а также сильно полярных спиртов и галогенпроизводных углеводородов в газовой фазе с приемлемой для технологических целей точностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 11–08–00094а).

Список литературы

1. Drush, S.G. High-Pressure Equation of State Bibliography and Index / S.G. Drush, R. Kraft, J. Senkin. – Lawrence Rad. Lab., UCRL-7160, Livermore, Calif., 1963. – 184 p.

2. Рид, Р. Свойства газов к жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд ; пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. – Л. : Химия, 1971. – 704 с.

3. Riedel, L. Eine Neue Universalle Dampfdruck – Formel. Unter Suchungen Uber Eine Erweiterung des Theorems der Ubereinstimmenden Zustande. I / L. Riedel // Chem. – Ing. – Technik. – 1954. – Bd. 26, No. 2. – P. 83–89.

4. Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization / K.S. Pitzer [at al.] // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, No. 13. – P. 3433–3440.

5. Филиппов, Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л. П. Филиппов. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 1988. – 252 с.

6. Кузнецов, М.А. Модернизированный калориметр для измерения изобарной теплоемкости углеводородов проточным способом в критической области / М.А Кузнецов, С.И. Лазарев // Измерит. техника. – 2005. – № 8. – С. 43–48.

7. Кузнецов, М.А. Изобарная теплоемкость *н*-гептана, *н*-октана и *н*-нонана в состоянии идеального газа / М.А. Кузнецов, Ю.А. Ворожейкин // Конденсирован. среды и межфаз. границы. – 2004. – Т. 6, № 3. – С. 242–247.

8. Нурмаханов, Б. Н. Теоретические и прикладные основы проектирования кривых, поверхностей и гиперповерхностей методом моноидных преобразований : автореф. дис. ... д-ра тех. наук : 05.01.01 / Б.Н. Нурмаханов. – М., 1992. – 38 с.

9. Боровиков, В.П. Нейронные сети. STATISTICA Neural Networks: методология и технологии современного анализа данных / В.П. Боровиков. – М. : Горячая линия-Телеком, 2008. – 392 с.

10. Теоретические основы анализа данных [Электронный ресурс] // StatSoft Russia. – Режим доступа : http://www.statsoft.ru/home/portal/default.asp. – Загл. с экрана.

11. Свидетельство № 2011618328 о регистрации программы для ЭВМ. Программа для расчета теплоемкости углеводородов метанового ряда в газовой фазе при параметрах их нахождения в пласте / Кузнецов М.А., Овсянников П.О., Григорьев Е.Б., Лазарев А.С. ; правообладатель Кузнецов М.А. – № 2011615195 ; заявл. 12.07.2011; зарег. в Реестре 21.10.2011.

12. Загорученко, В.А. Теплофизические свойства метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. – М. : Изд-во стандартов, 1969. – 213 с.

13. Din, F. Thermodynamics Function of Gases / F. Din. – Butterworth, London, 1956. – 204 p.

14. Григорьев, Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.14.05 / Б.А. Григорьев. – Баку, 1979. – 39 с.

15. Гусейнов, А.А. Изобарная теплоемкость фторбензола и хлорбензола : дис. ... канд. техн. наук : 05.14.05 / Гусейнов Акрам Аслан-Оглы. – Баку, 1987. – 285 с.

16. Клецкий, А.В. Термодинамические свойства фреона-22 / А.В. Клецкий. – М. : Изд-во стандартов, 1969. – 167 с.

17. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М. : Наука, 1972. – 720 с.

18. Кузнецов, М.А. Определение изобарной теплоемкости *н*-алканов C_7 – C_{11} до температур критической точки / М.А. Кузнецов, А.С Горбачев // Теорет. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 476–480.

The Comparative Method of Calculating Heat Capacity of Hydrocarbon Gases at High State Parameters

M.A. Kuznetsov, P.O. Ovsyannikov

Department "Applied Geometry and Computer Graphics", TSTU; kuznectam@mail.ru

Key words and phrases: corresponding state; dimensionless criterion; neural network; similarity of properties; molecular structure; flow calorimeter; thermo-dynamic surface.

Abstract: The paper describes the method for the calculation of the isobaric heat capacity of hydrocarbons and their derivatives in the theory of thermo-dynamic similarity at temperatures up to 650 K and pressures up to $0{,}9P_c$. A dimensionless criterion for the similarity of the thermo-dynamic properties of substances based on their heat capacity in the ideal gas state has been proposed. The method for quantitative analytical description of thermo-dynamic surfaces in areas of sharp changes in the thermo-physical properties of substances by constructing a neural network has been presented. Verification of the proposed correlation through the available experimental data has been made.

Vergleichanalyse der Kalkulation der Wärmekapazität der Kohlenwasserstoffgase bei den hohen Zustandsparameter

Zusammenfassung: Es ist die Methode der Kalkulation der isobarischen Wärmekapazität der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in den Rahmen der Theorie der thermodynamischen Ähnlichkeit bei den Temperaturen bis 650 K und dem Druck bis 0,9 P_{kp} beschrieben. Es ist das Dimensionalkriterium der Ähnlichkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe, das auf ihre Wärmekapazität im Zustand des Idealgases gegründet ist, vorgeschlagen. Es ist die Methode der analytischen quantitativen Beschreibung der thermodynamischen Oberfläche auf den Gebieten der starken Veränderung der wärme-physikalischen Eigenschaften der Stoffe durch den Aufbau des Neuronnetzes beschrieben. Es ist die Prüfung der vorgeschlagenen Korrelationen von den vorhandenden experimentellen Angaben erfüllt.

Méthode comparative du calcul de la capacité thermique des gaz hydrocarboniques lors de hauts paramètres de l'état

Résumé: Est décrite la méthode du calcul de la capacité thermique isobare des hydrocarbons et de leurs dérivés dans le cadre de la théorie de la simulation thermodynamique lors de la température jusqu'à 650 K et la pression jusqu'à 0,9 Pc. Est proposé le critère illimité de la similitude des propriétés thermodynamiques des substances fondé sur leur capacité thermique en état de gaz idéal. Est décrite la méthode de la description qualitative et analytique des surfaces thermodynamiques dans les domaines du changement net des propriétés thermodynamiques des substances par la voie de la construction du réseau des neurons. Est exécuté le contrôle des corrélations proposées par des données expérimentales existantes.

Авторы: ***Кузнецов Михаил Александрович*** – доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; ***Овсянников Павел Олегович*** – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: ***Лазарев Сергей Иванович*** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».