

ПОДОБИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников

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

Ключевые слова и фразы: молекулярное взаимодействие; сверхкритическое состояние; термодинамические свойства углеводородов; термодинамическое подобие.

Аннотация: Рассмотрено подобие термодинамических свойств углеводородов в сверхкритической области параметров состояния. Предложен критерий термодинамического подобия, учитывающий структуру молекулы и характер молекулярного взаимодействия вблизи критической точки. Описан численный метод расчета изобарной теплоемкости углеводородов и реализующая его программа. Выполнена проверка предложенных корреляций имеющимися экспериментальными данными.

Наиболее теоретически обоснованы существующие методы расчета теплофизических свойств веществ в газообразном состоянии. Использование межмолекулярных потенциалов является основой для расчетов некоторых свойств газов с весьма высокой точностью. Межмолекулярный потенциал – это количественное соотношение между потенциальной энергией притяжения и расстоянием между молекулами. На основе выбранного из многих разработанных межмолекулярных потенциалов (наиболее известен из которых потенциал Леннарда–Джонса) можно получить теоретические выражения для различных свойств разреженных газов. Константы межмолекулярной потенциальной функции различны для различных веществ и не изменяются сколько-нибудь заметно с температурой [1].

Но, следует отметить, что этот весьма сложный подход, приводящий к точным результатам, в основе своей эмпиричен, так как допускает справедливость межмолекулярной потенциальной функции, параметры которой определяются по экспериментальным данным либо рассчитываются по эмпирическим правилам. Для количественного описания сил, действующих между молекулами, удовлетворительной теории пока не разработано. Иными словами, молекулярная теория позволяет рассчитывать физические свойства вещества только в том случае, когда известны данные по другим свойствам.

Большинство теплофизических свойств связано с взаимодействием между молекулами, однако, калорические свойства связаны с энергетической конфигурацией молекулы и зависят в значительной степени от молекулярной структуры и энергии образования связей. Теория таких связей разработана еще меньше, чем упомянутая теория взаимодействия между молекулами и межмолекулярных потенциалов.

Что касается жидкостей, то имеются довольно категорические высказывания физиков-теоретиков [2] о том, что физику жидкостей в общем виде построить

нельзя. И за последние годы физика многоатомных жидкостей не создана. Соответственно, отсутствуют и корректные теоретические методы расчета теплофизических свойств жидкостей.

Еще более неопределенным остается вопрос прогнозирования свойств веществ в сверхкритической области параметров состояния. Эта область характеризуется резким изменением свойств, фазовыми переходами и, кроме того, она наименее экспериментально исследована в связи со значительными методическими трудностями. Для углеводородов сверхкритическая область часто совпадает с термобарическими условиями их естественного нахождения в продуктивном пласте, имеет место в химических технологиях природного газа и нефти.

В свете вышесказанного предлагается применить методологию, использованную в [3] для численного описания термодинамических свойств углеводородных газов при высоких параметрах. Ее сущность 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 (критерий подобия), в качестве которого для углеводородных газов оказалось удобным использовать безразмерный параметр K

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

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

Тогда массовая изобарная теплоемкость рассматриваемого вещества определяется по формуле

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

где $C_{p(\text{эт})}(\pi, \tau)$ – массовая изобарная теплоемкость эталонного вещества при π и τ рассматриваемого вещества.

В качестве эталонного вещества использован n -гептан, как углеводород, имеющий обширную сверхкритическую область, достижимую экспериментальным исследованием. Экспериментальные значения теплоемкости n -гептана в сверхкритической области получены на установке, реализующей метод адиабатического калориметра постоянного потока с калориметрическим измерением расхода [4] и представлены на рис. 1 в приведенных координатах

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{P}{P_{\text{кр}}}.$$

В силу характерной сложности температурной зависимости C_p для сверхкритической области численно аппроксимировать ее с помощью нейронной сети [3], с приемлемой точностью оказалось невозможно, поэтому она была интерполирована с помощью многочлена Лагранжа переменной степени [5]. Для нахождения значения теплоемкости использовался метод Лагранжа для трех «соседних» точек (рис. 2) [6]. Сама интерполяционная формула Лагранжа имеет вид:

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

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

$C_{p(\text{эТ})}$, кДж/(кг·К)

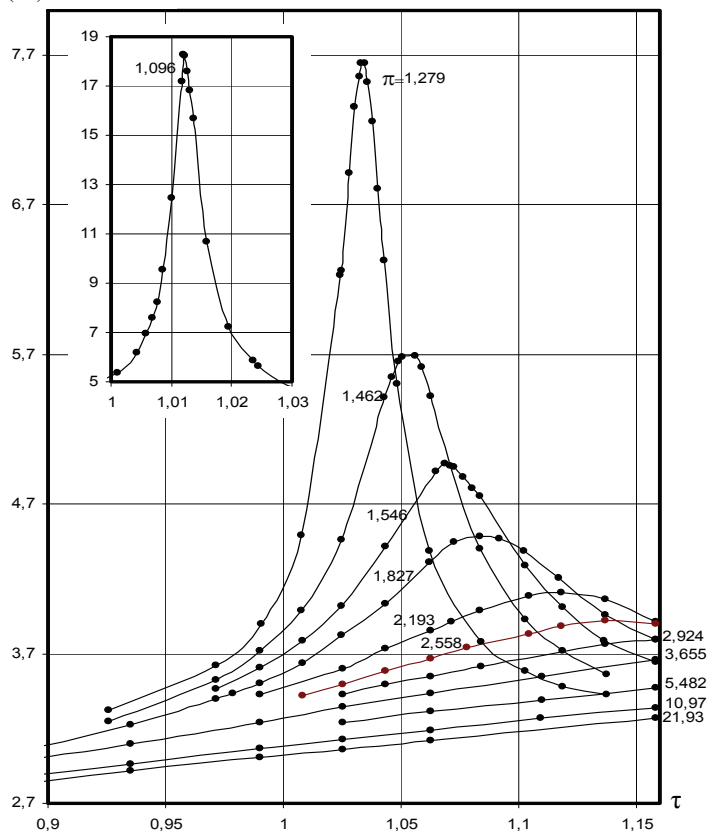


Рис. 1. Экспериментальные изобары теплоемкости $C_{p(\text{эТ})}$ n -гептана в приведенных координатах π и τ

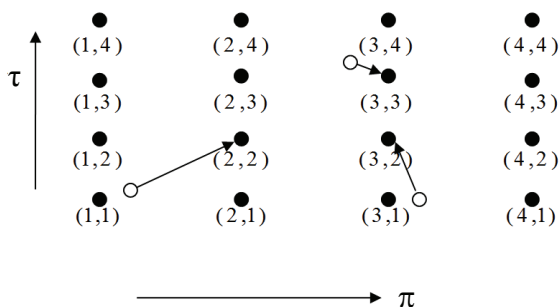


Рис. 2. Метод выбора (i, j) узловой точки:
 ● – узловые точки; ○ – входные точки

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

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

Все значения π объединены в одно множество, где они отсортированы по возрастанию их значения, и каждому присвоен номер от 1 до N . Для каждого значения π создано множество значений τ , где они также отсортированы по возрастанию и каждому присвоен номер от 1 до M . При вводе значений π и τ программа среди множества узловых точек находит наиболее приближенную по значению к этим данным и присваивает индекс (i, j) , где i – номер значения π , j – соответственно номер значения τ из его подмножества для данного i . Если (i, j) оказывается краевой точкой ($i = 1$ или $j = 1$), то выбирается следующее значение (то есть i присваивается значение 2 или/и j присваивается значение 2), или для случая, когда $i = N$ ($j = M$) выбирается предыдущее значение ($i = N - 1$ или/и $j = M - 1$). Для нашего случая C_p зависит сразу от двух переменных π и τ и (3) примет вид

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

Конечная формула для нахождения C_p выглядит как

$$C_p = \frac{(\pi - \pi_i)(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_{i-1} - \pi_i)(\pi_{i-1} - \pi_{i+1})} \tau_{j,i-1} + \frac{(\pi - \pi_{i-1})(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_i - \pi_{i-1})(\pi_i - \pi_{i+1})} \tau_{j,i} + \frac{(\pi - \pi_1)(\pi - \pi_{i-1})}{(\pi_{i+1} - \pi_i)(\pi_{i+1} - \pi_{i-1})} \tau_{j,i+1}, \quad (6)$$

где π – входное π , для которого находим значение C_p в этой точке; π_i – узловое значение π , которому программа присвоила номер i ; π_{i-1} , π_{i+1} – узловые значения C_p в «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точке соответственно; $\tau_{j,i}$ – интерполяция значения C_p в двухмерной плоскости $C_p(\tau)$ для фиксированного значения π , которому присвоен номер i .

Значения $\tau_{j,i}$ расписываются по абсолютно аналогичной формуле

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

где τ – входное τ , для которого мы ищем значение C_p в этой точке; τ_j – узловое значение τ которому программа присвоила номер j ; τ_{j-1} , τ_{j+1} – узловые значения C_p в «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точке соответственно.

Кроме трудности с аппроксимацией температурной зависимости C_p в сверхкритической области с помощью нейронной сети, оказалось, что для легких углеводородов рассчитанные с помощью (2) значения максимумов теплоемкости значительно ниже экспериментальных (до 50 %), а для более тяжелых, чем n -гептан выше. Очевидно, это можно объяснить увеличением вклада в теплоемкость характера межмолекулярных взаимодействий в сверхкритической области. Вклад потенциалов межмолекулярного взаимодействия оказалось возможным учесть введением в уравнение (2) коррелирующего параметра K_1 :

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

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

где $T_{\text{кр}(\text{эт})}$ – критическая температура эталонного вещества; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура рассчитываемого вещества.

Корректность метода и реализующей его программы для ЭВМ подтверждены проверочными расчетами теплоемкости углеводородов, имеющих экспериментальную литературную $C_p^{\text{л}}$ сравнительную базу в сверхкритической области максимумов теплоемкости (метан [7], пропан [8], циклогексан [9], *n*-нонан [10]). Результаты расчетов $C_p^{\text{р}}$ представлены на рис. 3.

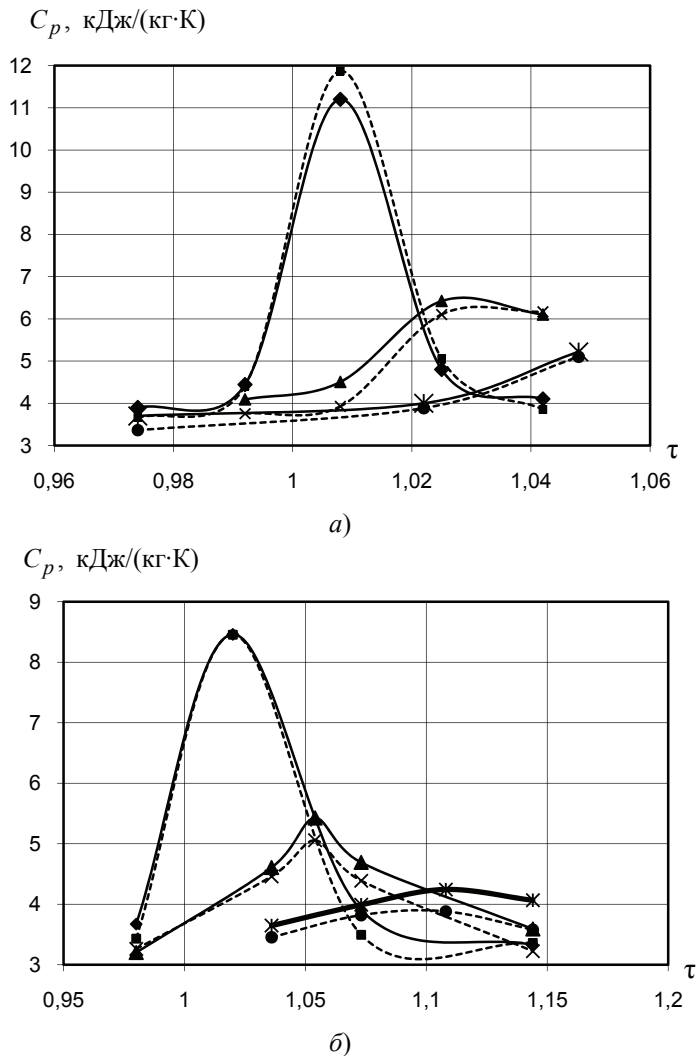
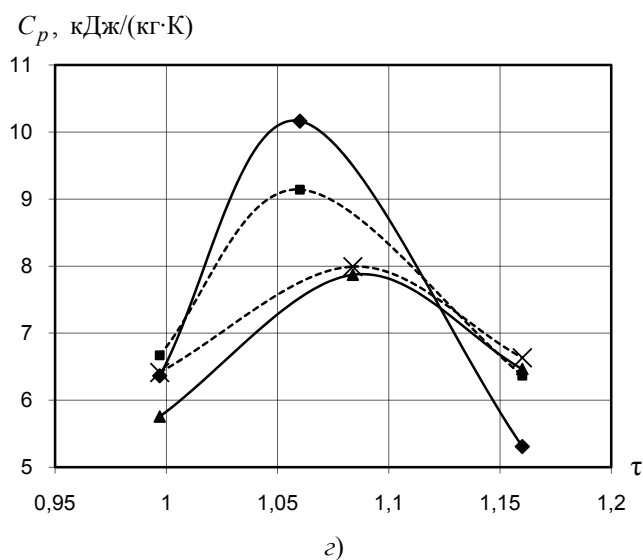
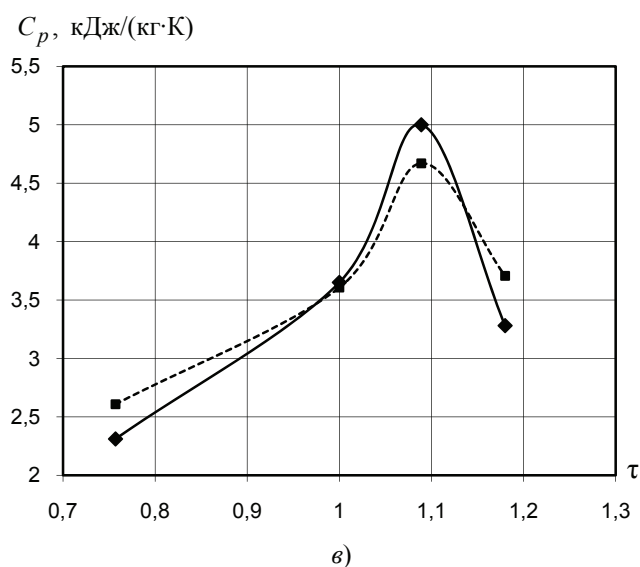


Рис. 3. Результаты расчетов теплоемкости некоторых углеводородов нефти по (8), (9):
a – *n*-нонан при π : \blacklozenge – 1,093^л; \blacktriangle – 1,311^л; $\dots\blacksquare\dots$ – 1,093^р; $\dots\times\dots$ – 1,311^р;
б – циклогексан при π : \blacklozenge – 1,241^л; $\dots\times\dots$ – 1,480^р; $\dots\blacksquare\dots$ – 1,241^р; \blackstar – 1,985^р;
 \blacktriangle – 1,480^л; $\dots\bullet\dots$ – 1,985^р



Продолжение рис. 3: б – пропан при π : \blacklozenge – $1,641^{\text{л}}$; $\cdots\blacksquare\cdots$ – $1,641^{\text{р}}$; з – метан при π : \blacklozenge – $1,508^{\text{л}}$; \blacktriangle – $1,724^{\text{л}}$; $\cdots\blacksquare\cdots$ – $1,508^{\text{р}}$; $\cdots\times\cdots$ – $1,724^{\text{р}}$

Анализ рисунка 3 приводит к выводу о том, что рассмотренный метод расчета позволяет прогнозировать значения изобарной теплоемкости углеводородов в сверхкритической области максимумов с погрешностью не более 10 %, то есть сопоставимой с погрешностью ее экспериментального определения, достижимой к настоящему времени. Метод позволяет адекватно определять π – τ координаты максимумов изобарной теплоемкости. Теплоемкость является фундаментальным термодинамическим свойством вещества, следовательно, можно предположить, что предложенный подход может дать положительные результаты и для описания других свойств вещества, зависящих от его молекулярной структуры и характера взаимодействия между молекулами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-00094а.

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. Ленингр. отд-ние, 1971. – 704 с.
2. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. В 10 т. Т. V. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1964. – 568 с.
3. Кузнецов, М.А. Сравнительный метод расчета теплоемкости углеводородных газов при высоких параметрах состояния / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – № 2. – С. 123–130.
4. Кузнецов, М.А. Максимумы изобарной теплоемкости *n*-алканов C₇–C₉ в сверхкритической области / М.А. Кузнецов, С.И. Лазарев // Теорет. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 357–364.
5. Свидетельство № 2012612289 о регистрации программы для ЭВМ. Программа для расчета теплоемкости углеводородов метанового ряда при сверхкритических давлениях / Кузнецов М.А., Овсянников П.О., Григорьев Е.Б., Лазарев А.С. ; правообладатель Кузнецов М.А. – № 2012610184 ; заявл. 11.01.2012 ; зарег. в реестре 02.03.2012.
6. Березин, И.С. Методы вычислений. Т. 1 / И.С. Березин, Н.П. Жидков. – М. : Наука, 1962. – 464 с.
7. Загорученко, В.А. Теплофизические свойства метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. – М. : Изд-во стандартов, 1969. – 213 с.
8. Din, F. Thermodynamics Function of Gases / F. Din. – Butterworth, London, 1956. – 204 p.
9. Григорьев, Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.14.05 / Григорьев Борис Афанасьевич. – Грозный, 1979. – 525 с.
10. Кузнецов, М.А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств неполярных углеводородов : дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.14 / Кузнецов Михаил Александрович. – Тамбов, 2008. – 351 с.

Similarity of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons in Supercritical Region

M.A. Kuznetsov, P.O. Ovsyannikov

*Department “Applied Geometry and Computer Graphics”, TSTU;
kuznectam@mail.ru*

Key words and phrases: critical state; molecular interaction; thermodynamic properties of hydrocarbons; thermodynamic similarity.

Abstract: The paper considers the similarity of thermodynamic properties of hydrocarbons in supercritical state parameters. The criterion of thermodynamic similarity, which takes into account the structure of the molecule and the nature of the molecular interactions near the critical point, has been proposed. A numerical method for calculating the isobaric heat capacity of hydrocarbons and the program for its implementation have been described. The proposed correlation has been verified with the available experimental data.

Ähnlichkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe auf dem superkritischen Gebiet

Zusammenfassung: Es ist die Ähnlichkeit der thermodynamischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs auf dem superkritischen Gebiet der Parameter des Zustandes betrachtet. Es ist das Kriterium der thermodynamischen Ähnlichkeit, das die Struktur des Moleküls und den Charakter der molekularen Wechselwirkung unweit des kritischen Punktes berücksichtigt, angeboten. Es ist die numerische Methode der Berechnung der Isobarwärmekapazität des Kohlenwasserstoffs beschrieben und seine Programm realisiert. Es ist die Prüfung der angebotenen Korrelationen von den vorhandenen experimentalen Daten erfüllt.

Similitude des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures dans un domaine ultracritique

Résumé: Est examinée la similitude des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures dans un domaine ultracritique des paramètres d'état. Est proposé le critère de la similitude thermodynamique tenant compte de la structure de la molécule et du caractère de l'interaction tout près du point critique. Est décrite la méthode numérique du calcul de la capacité thermique des hydrocarbures ainsi que le programme de réalisation. Est effectué le contrôle des corrélations proposées par les 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: *Жуков Николай Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Гидравлика и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
