

УДК 637.002.69

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

Сравнительные корреляции термодинамических свойств газообразных углеводородов при высоких давлениях и температурах

Ключевые слова: углеводороды, термодинамические свойства, эталонное вещество, нейронная сеть.

Keywords: hydrocarbons, thermodynamic properties, the standard substance, the neural network.

Сочетание температур до $1,2 T_{кр}$ и давлений до $0,9 P_{кр}$ имеет место в технологиях добычи и переработки 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 довольно узком интервале температур и давлений и для ограниченной номенклатуры углеводородов.

Предлагаемые авторами сравнительные корреляции основаны на принципе соответственных состояний [2–5]. Причем они непосредственно связывают термодинамическое свойство с молекулярной структурой и требуют минимального объема экспериментальных данных для расчета.

Сущность рассматриваемого метода расчета изобарной теплоемкости заключается в описании температурной или барической зависимости этого свойства для хорошо экспериментально изученного (эталонного) вещества. После этого определяют поправки для исследуемого вещества, для чего необходимо установить коррелирующий параметр. Термодинамические свойства вещества в газовой фазе в наибольшей степени зависят от структуры его молекулы. Следовательно, для надежного прогнозирования термодинамических и иных, зависящих от молекулярной структуры свойств, необходим предварительный анализ связи «структура – свойство» (ACCC; в англоязычной литературе используют аббревиатуры 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 K :

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

где C_p^0 – теплоемкость рассматриваемого вещества в состоянии идеального газа при критической температуре $T_{кр}$; $C_{p(эм)}^0$ – теплоемкость эталонного вещества в состоянии идеального газа при критической температуре. 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 ровно такая же, как и любая другая. Однако, рассматривая температурные зависимости C_p^0 многих веществ, можно установить, что при $T \approx T_{кр}$ все они начинают «выгибаться», но вряд ли это обстоятельство является существенным. Тем не менее, критическая температура является характерной постоянной константой для разных веществ. Кроме того,

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 *n*-гептана в газовой фазе в приведен-

ных координатах $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ и $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$ представлены на рис. 1.

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости $C_{p(эм)}$ газа *n*-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» сильно возрастают ошибки отнесения по давлению и температуре, а общая погрешность измерения C_p может достигать 3 %. Путем экстраполяции экспериментальных изобар теплоемкости на пограничную кривую «жидкость – пар» получены значения теплоемкости насыщенного пара *n*-гептана C_p'' .

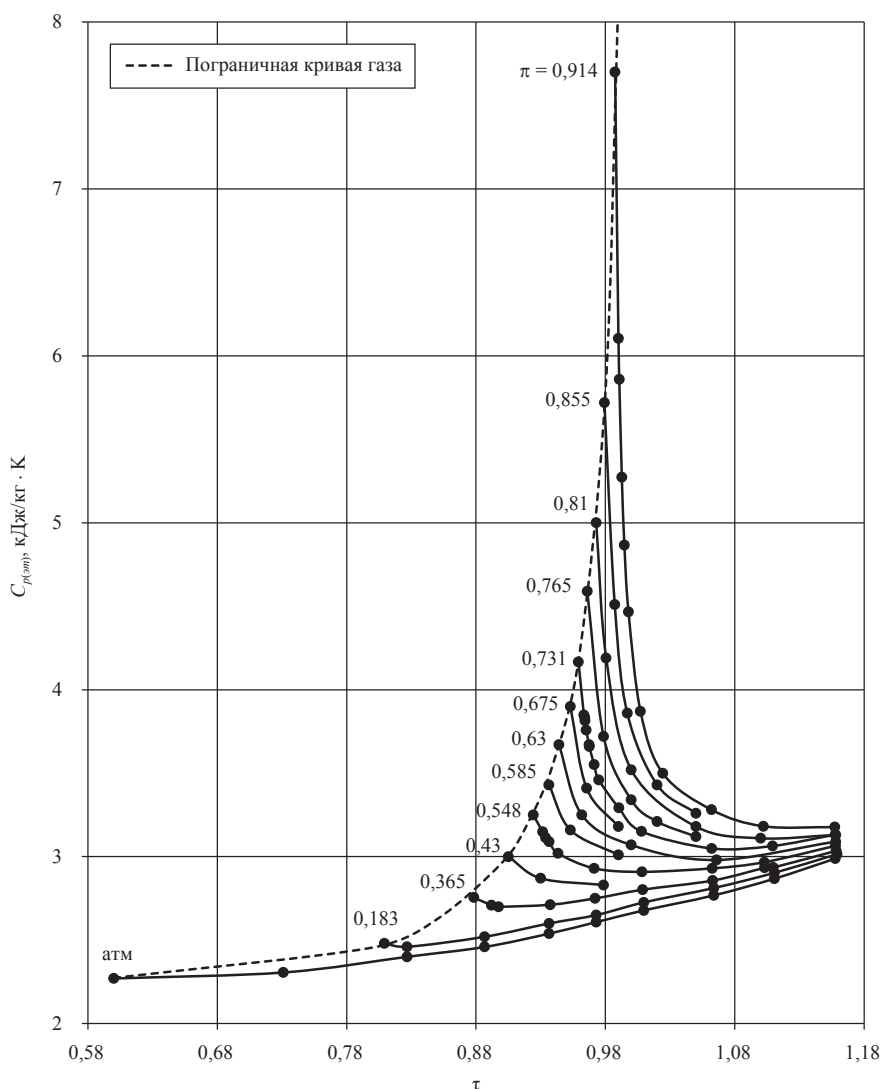


Рис. 1. Экспериментальные изобары теплоемкости *n*-гептана в газовой фазе

Для расчета изобарной теплоемкости углеводорода в заданной точке термодинамической поверхности необходимо вначале определить ее приведенные координаты τ и π . Затем по формуле (1) рассчитывается значение безразмерного структурного коррелирующего параметра K . Значения C_p^0 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 К при сравнении с экспериментально исследованными веществами. Значение $C_{p(эм)}^0$ н-гептана при $T_{кр} = 540,61$ К определено в работе [7] и принято равным 2,660 кДж/кг · К.

Тогда массовая изобарная теплоемкость рассчитываемого вещества определится по формуле:

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

где $C_{p(эм)}(\pi, \tau)$ – массовая изобарная теплоемкость эталонного вещества при π и τ рассчитываемого вещества; K – безразмерный структурный коррелирующий параметр, рассчитываемый по уравнению (1).

Количественное описание термодинамического свойства (в данном случае – $C_{p(эм)}$) эталонного вещества может носить относительно формальный характер. Так как термодинамическая $C_{p(эм)} - \pi - \tau$ 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 $\tau \rightarrow 1$, ее нельзя описать математически в матричной форме. Задача построения таких поверхностей методами аналитической геометрии тоже до сих пор до конца не решена [8]. Поэтому представляется целесообразным количественное описание $C_{p(эм)} - \pi - \tau$ 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 отличия от доминировавших в то время методов ли-

нейного моделирования и способности учиться на готовых примерах. Однако для описания теплофизических свойств веществ такой подход ранее не использовался, несмотря на то что представляется перспективным.

Подобно нейронам нервной системы, ячейки сети (в дальнейшем будем также называть их 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 – от весов связи, которая по физическому смыслу соответствует электропроводимости синапсов. Веса связи нейрона являются 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 является суммой 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 н-гептана 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.

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

1) создается таблица данных для всех 179 наблюдений трех переменных (см. экспериментальные значения $C_{p(эм)}$ на рис. 1);

2) запускается пакет нейронной сети: Data mining → Automated Neural Networks → Regression (аппроксимирующая функция);

3) указывается непрерывность (Continuous) всех трех переменных: $C_{p(эм)}$ – как выходная (Continuous targets), π и τ – как входные (Continuous outputs);

4) тип нейронной сети задается как многослойный перцептон (MLP) с двумя-тремя нейронами в скрытом поле (hidden units); типы функции активации указываются как тангенциальная и логистическая;

5) обучается некоторое число нейронных сетей с этими параметрами; из представленных выбирают наиболее подходящую (наименьшая ошибка обучения);

б) сохраняется выбранная 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. Также присутствует информация об алгоритме обучения, функциях активации и др.

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 [12–19] в области резких изменений ее значений (см. рис. 1). Результаты сравнения представлены в таблице.

Вызывают сомнения большие отрицательные значения δ (более 10 %), полученные для метана, этана, пропана при $\tau \approx 0,3$ и $\pi \approx 0,9$. Эта область примыкает к пограничной кривой (см. рис. 1), где велики ошибки отнесения

Сравнение рассчитанных и литературных значений изобарной теплоемкости

$$C_p \text{ (кДж/кг} \cdot \text{К) некоторых углеводородных газов } \delta = \frac{C_{p(\text{расч})} - C_{p(\text{лит})}}{C_{p(\text{расч})}} \cdot 100, \%$$

Углеводород	τ	π	$C_{p(\text{лит})}$	$C_{p(\text{расч})}$	$\delta, \%$
Метан [12]	0,910	0,259	2,511	2,255	-11,3
	1,001		2,370	2,336	-1,4
	1,112		2,342	2,458	4,7
Этан [13]	0,901	0,310	2,120	1,955	-8,4
	1,002		2,053	2,041	-0,5
	1,103		2,091	2,129	1,7
Пропан [13]	0,900	0,351	2,420	2,170	-11,5
	1,002		2,151	2,242	4,0
	1,100		2,313	2,338	1,1
Этилен [17]	0,971	0,410	1,820	1,711	-6,4
	1,152		1,819	1,840	1,1
Циклогексан [14]	0,981	0,625	3,076	3,090	0,1
	1,143		3,001	2,997	-0,1
	0,971		2,170	2,183	0,1
	1,112		2,240	2,427	7,6
н-октан [19]	0,977	0,806	4,283	4,247	-0,8
	1,009		3,373	3,379	0,2
	1,111		3,177	3,111	-2,1
н-нонан [19]	0,984	0,873	5,495	5,419	-1,4
	0,997		4,037	4,129	2,2
	1,049		3,355	3,299	-1,7
н-ундекан [19]	0,930	0,515	3,278	3,278	0,0
	0,942		3,227	3,200	-0,8
	0,977		3,168	3,180	0,4

экспериментальных данных. Кроме того, литературные данные для указанных низкомолекулярных углеводородов взяты из работ [12, 13], имеющих 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 K в уравнении (2) без численных коэффициентов, т.е. связь свойства с коррелирующим параметром K имеет простейший вид.

Использование безразмерного структурного коррелирующего параметра K позволяет преобразовать полученную в работе [18] обобщенную температурную зависимость изобарной теплоемкости n -алканов в состоянии насыщенного пара C_p^n (см. пунктирную линию на рис. 1) и распространить ее на номенклатуру веществ, перечисленных в таблице. После замены критерия Питцера ω его численным значением для n -гептана получим:

$$C_p^n = \left(3,189584 - 3,541266\tau + \frac{1,004752}{(1-\tau)^{0,461616}} \right) \cdot K. \quad (3)$$

Уравнение для расчета теплоты испарения углеводородов при температурах от тройной точки до критической с использованием безразмерного структурного коррелирующего параметра K получено подстановкой в обобщенное уравнение из работы [19] для гомоло-

гического ряда n -алканов значения критерия Питцера ω для n -гептана:

$$\Delta H_v = \frac{\left(\sum_{i=1}^4 A_i (1-\tau)^i + A_5 (1-\tau)^n \right)}{\sqrt{K}}, \quad (4)$$

где $A_1 = 946,2692$; $A_2 = -3199,95$; $A_3 = 5846,82$; $A_4 = -3781,28$; $A_5 = 263,813$; $n = 0,275881$.

Как и для теплоемкости, наилучшие результаты получились при использовании параметра K без численных коэффициентов, т.е. связь свойств с коррелирующим параметром K имеет простейший вид. Результаты сравнения расчетов с экспериментальными данными ΔH_v представлены на рис. 2, 3. Аналогичные результаты получены для олефинов и диолефинов.

Несмотря на ограниченность имеющегося в литературе сравнительного экспериментального материала, анализ таблицы и рис. 2, 3 позволяет рекомендовать рассмотренный подход и реализующую его программу для разработки методов расчета изобарной теплоемкости газовой фазы и теплоты парообразования индивидуальных углеводородов, а также их смесей (используя выводы, изложенные в работе [20]) с приемлемой для технологических целей точностью.

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

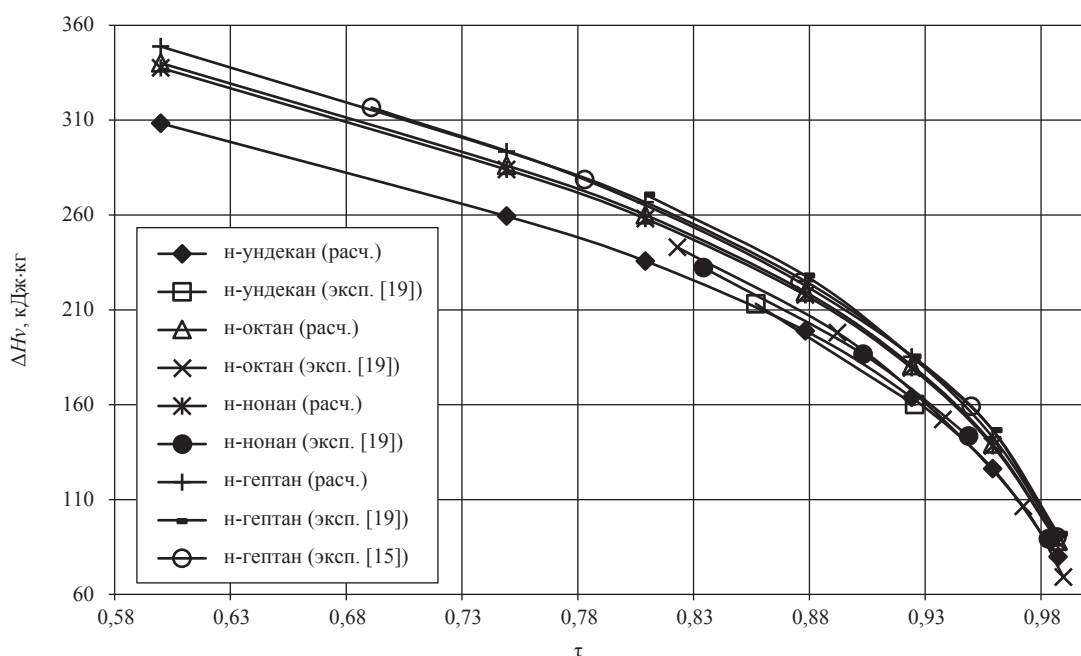


Рис. 2. Результаты расчетов ΔH_v n -алканов по уравнению (4)

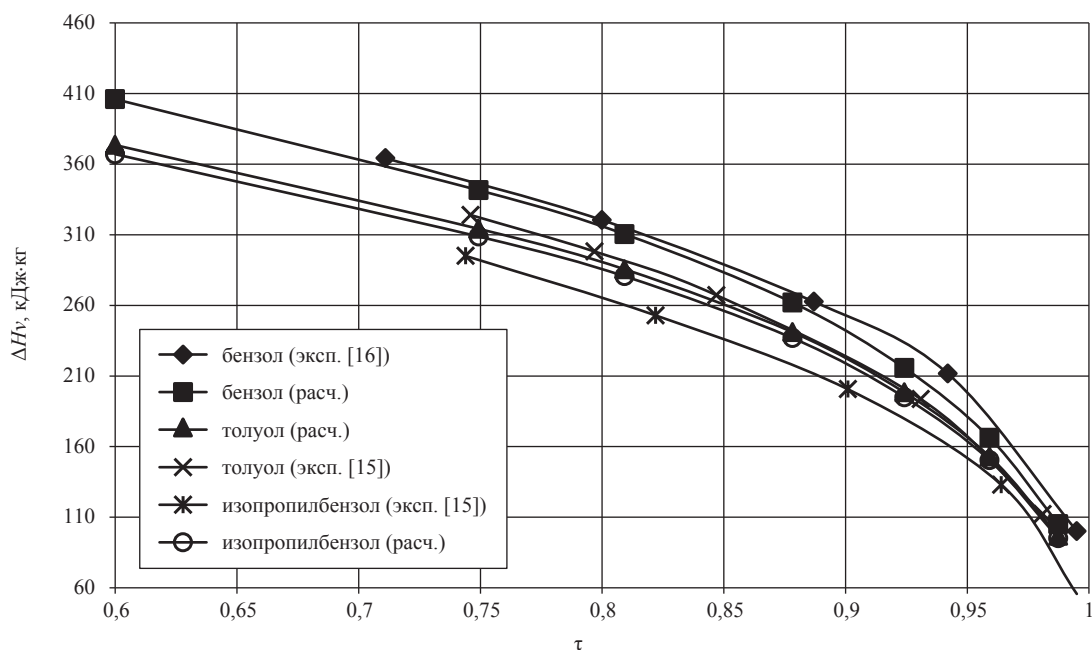


Рис. 3. Результаты расчетов ΔH_v ароматических углеводородов по уравнению (4)

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 и жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд; пер. с англ.; под ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1971. – 704 с.
3. Riedel L. Eine neue universelle Dampfdruck – formel. Unter suchungen uber eine Erweiterung des Theorems der ubereinstimmenden Zustande. I / L. Riedel // Chem.– Ing.– Technik. – 1954. – Bd. 26. – № 2. – P. 83–89.
4. Pitzer K.S. Volumetric and thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization / K.S. Pitzer, D.Z. Lippman, R.F. Curl et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. – № 13. – P. 3433–3440.
5. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Изд. МГУ, 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 // Измерительная 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 // Конденсированные среды и межфазные 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 техн. 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]: Официальный сайт компании StatSoft Russia. – Загл. с экрана. – Режим доступа: <http://www.statsoft.ru/home/portal/default.asp>
11. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011618328. Программа для расчета теплоемкости углеводородов метанового ряда в газовой фазе при параметрах их нахождения в пласте / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев и др.; правообладатель М.А. Кузнецов. – № 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. – Vol. 1, 2, 3. – 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. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: справочник / под ред. В.М. Татевского. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 571 с.
16. Кессельман П.М. Теплофизические свойства газов и жидкостей / П.М. Кессельман и др. // Труды III Всесоюзной конференции по теплофизике. – М.: Наука, 1970. – 349 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 n-алканов C_7 – C_{11} до температур критической точки / М.А. Кузнецов, А.С. Горбачев // Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. – № 4. – С. 476–480.
19. Кузнецов М.А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств неполярных углеводородов: дис. д-ра техн. наук: 01.04.14 / М.А. Кузнецов. – Тамбов, 2008. – 349 с.
20. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 344 с.