

Александр Александрович МОИСЕЕВ¹

УДК 543.272.7

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ

¹ кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Государственный научно-исследовательский институт химмотологии (г. Москва)
slow.coach@yandex.ru

Аннотация

Несомненный практический интерес представляет построение аппроксимации, описывающей жидкое и твердое состояние углеводорода при различных температурах и давлениях. Естественной базой такой аппроксимации является закон соответственных состояний Ван-дер-Ваальса. В соответствии с ним все вещества подчиняются одному уравнению состояния, если это уравнение выразить через приведенные переменные. Этот закон является приближенным и позволяет достаточно просто оценивать свойства плотного газа или жидкости. В расчетах используется уравнение Менделеева–Клапейрона, дополненное фактором сжимаемости, характеризующим отклонение параметров исследуемого углеводорода от состояния идеального газа с той же молярной массой. В рамках этого подхода построены модифицированные алгоритмы оценки плотности углеводородов, базирующиеся на использовании закона соответственных состояний. В отличие от традиционного алгоритма, основанного на использовании таблиц корреляций, в модифицированных алгоритмах используется представление фактора сжимаемости в виде степенной функции приведенных температуры и давления. Параметры этого представления калибруются методом наименьших квадратов по результатам сравнения расчетных и табличных значений плотностей алканов при нормальных условиях. Показано, что модифицированные алгоритмы обеспечивают лучшую точность для легких алканов и могут быть использованы в комплексе с традиционным для обеспечения точности оценки плотности для широкого диапазона углеводородов.

Цитирование: Моисеев А. А. Модифицированная оценка плотности углеводородов / А. А. Моисеев // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2016. Т. 2. № 3. С. 73-84.
DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-3-73-84

Ключевые слова

Алканы, плотность, фактор сжимаемости, закон соответственных состояний, таблицы корреляций, приведенные переменные, метод наименьших квадратов, нормальные условия.

DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-3-73-84

Для оценки плотности жидких и газообразных топлив предложено большое количество разнообразных методов. Ряд косвенных методов этой оценки отображен в стандарте [3]. Плотность в рамках этих методов определяется в зависимости от температуры и давления. Альтернативные методы ее определения могут быть выбраны по критерию минимальности погрешности. Стандарт не распространяется на методы непосредственного определения плотности. Отдельные методы могут базироваться на аппроксимациях, построенных либо для жидкой, либо для газообразной фазы [5].

Представляет несомненный практический интерес построение аппроксимации, описывающей оба фазовых состояния при различных температурах и давлениях. Естественной базой такой аппроксимации является закон соответственных состояний Ван дер Ваальса [2; 6]. В соответствии с ним все вещества подчиняются одному уравнению состояния, если это уравнение выразить через приведенные переменные. Этот закон является приближенным и позволяет достаточно просто оценивать свойства плотного газа или жидкости. В расчетах используется уравнение Менделеева–Клапейрона, дополненное фактором сжимаемости, характеризующим отклонение параметров исследуемого углеводорода от состояния идеального газа с той же молярной массой. Методика расчета факторов сжимаемости при малых и умеренных давлениях приведена в [8], а методика их расчета для углеводородных смесей — в [4].

Простейшая аппроксимация на основе закона соответственных состояний имеет вид:

$$\rho = \frac{\mu p}{zRT}, \quad (1)$$

где p , T — давление и температура углеводорода; μ — молярная масса углеводорода, z — фактор сжимаемости.

Схема оценки плотности приведена на рис. 1. Согласно закону соответственных состояний, зависимость фактора сжимаемости от приведенных переменных инвариантна для различных веществ и может быть представлена в следующей форме:

$$z(p_r, T_r) = z_0(p_r, T_r) + \omega z_1(p_r, T_r),$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (2)$$

где p , T — входные давление и температура; p_r , T_r — приведенные давление и температура; p_c , T_c — критические давление и температура; z_0 , z_1 — величины корреляций; ω — величина ацентричности.

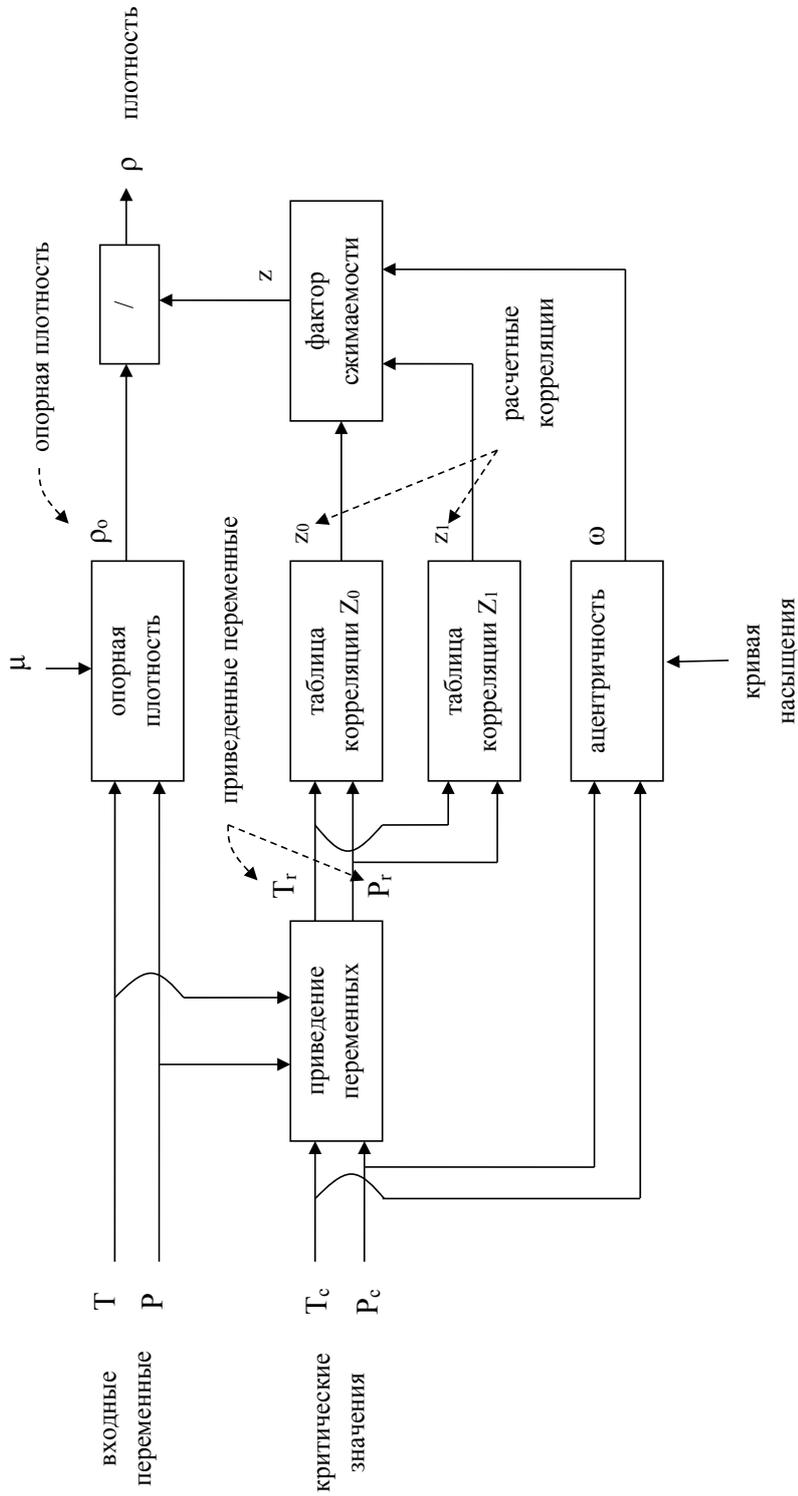


Fig. 1. Diagram of density estimation

Рис. 1. Схема оценки плотности

Величины корреляций рассчитываются по соответствующим таблицам в [2; 6] путем их двумерной интерполяции. Входами этих таблиц являются приведенные давления и температуры, рассчитываемые по соответствующим критическим параметрам согласно [1]. В этой монографии показано, что современная флуктуационная теория не только правильно отражает термодинамику критических явлений и позволяет правильно интерпретировать наиболее надежные экспериментальные данные, но и открывает новые возможности для решения прикладных задач, связанных с точными расчетами термодинамических свойств.

В соответствии с [6], величина ацентричности рассчитывается в соответствии с соотношением $\omega = \lg(P_c/P_s) - 1$, где P_s — давление насыщения углеводорода при температуре $T_s = 0,7T_c$. Расчет давления насыщения ведется по кривым насыщения углеводородов, отображенным на рис. 2. При этом для каждого углеводорода используется линейная интерполяция его давления насыщения, входом которой является соответствующая температура T_s .

Результаты расчета плотности углеводородов при нормальных условиях для первых восьми алканов приведены на рис. 3. Для сравнения также приведены соответствующие табличные значения плотностей в соответствии с [7]. Сравнение показывает, что определенное соответствие плотностей имеет место для сравнительно тяжелых алканов, а погрешность расчета для легких алканов велика. Отсюда вытекает необходимость скорректировать использованный алгоритм оценки плотности.

Как и ранее, при оценке плотности будем исходить из соотношения (1). Однако фактор сжимаемости будем искать в виде $z = 1 - e^{\alpha p_r^{\beta} T_r^{\gamma}}$. Введенные параметры α , β , γ являются настроечными и выбираются методом наименьших квадратов из условия соответствия расчетных и табличных плотностей при нормальных условиях. Из соотношения (1) при этом следует:

$$\sum_{i=1}^8 \left(\rho_{0i} - \frac{\rho_{0i}}{z_i(\alpha, \beta, \gamma)} \right)^2 \rightarrow \min_{\alpha, \beta, \gamma},$$

$$\rho_{0i} = \frac{\mu \varphi_i}{RT_i},$$

$$z_i = 1 - e^{\alpha p_{ri}^{\beta} T_{ri}^{\gamma}},$$

где ρ_{0i} — табличная плотность для i -го углеводорода; p_i , T_i — давление и температура i -го углеводорода, соответствующие нормальным условиям; p_{ri} , T_{ri} — приведенные давление и температура i -го углеводорода, соответствующие нормальным условиям.

$$\text{Отсюда следует } \sum_{i=1}^8 \left(e^{\alpha p_{ri}^{\beta} T_{ri}^{\gamma}} - \left(1 - \frac{\rho_{0i}}{\rho_{0i}} \right) \right)^2 \rightarrow \min_{\alpha, \beta, \gamma} \text{ или приближенно, с}$$

учетом монотонности логарифмической функции:

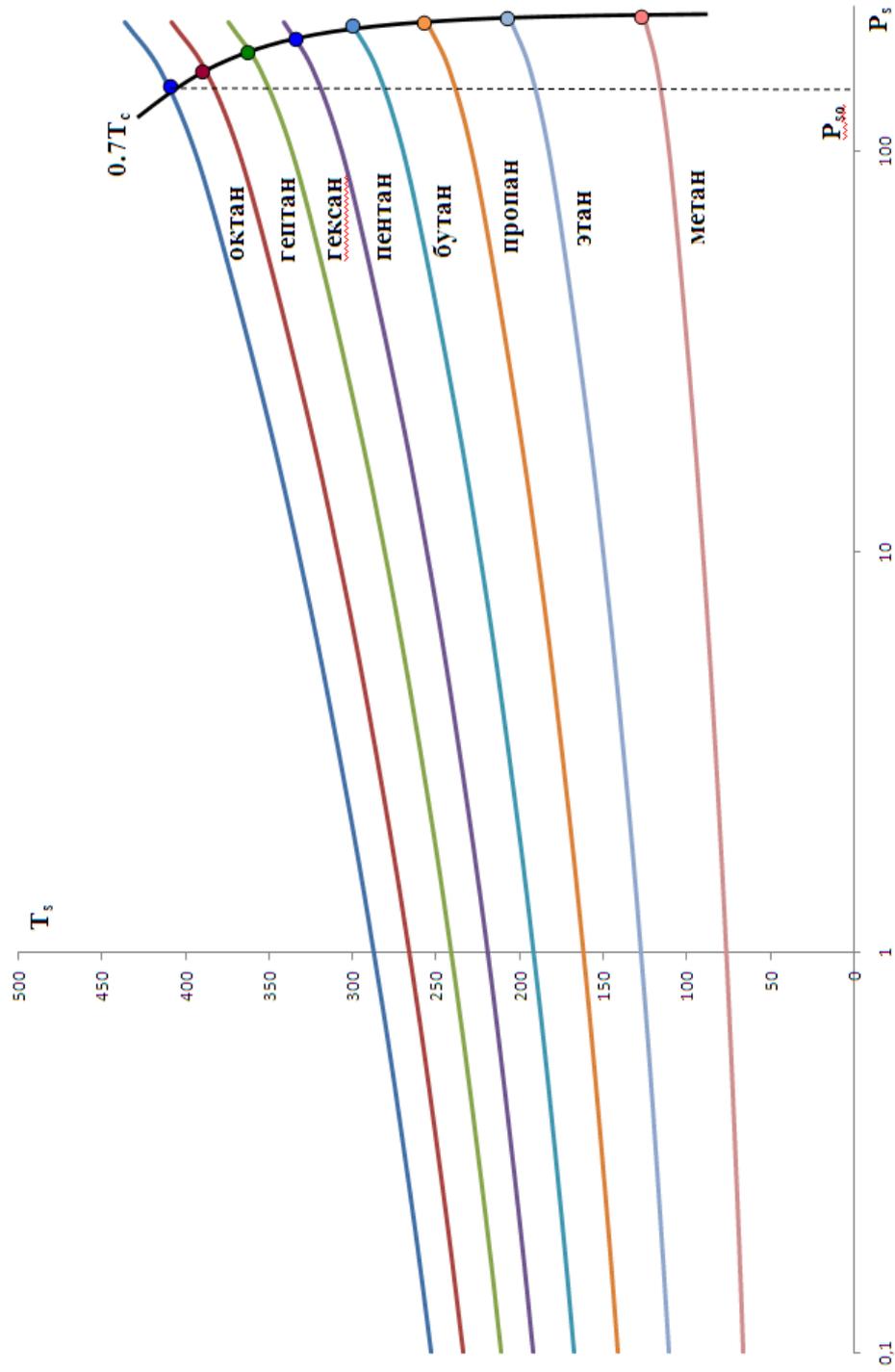


Fig. 2. Saturation curves

Рис. 2. Кривые насыщения

$$\sum_{i=1}^8 \left(\alpha + \beta \ln p_{ri} + \gamma \ln T_{ri} - \ln \left(1 - \frac{\rho_{0i}}{\rho_{ti}} \right) \right)^2 \rightarrow \min_{\alpha, \beta, \gamma} \quad (3)$$

Необходимые условия минимума для (3) имеют вид системы линейных уравнений относительно α , β , γ :

$$\begin{cases} 8\alpha + \beta \sum_i \ln p_{ri} + \gamma \sum_i \ln T_{ri} = \sum_i \ln \left(1 - \frac{\rho_{0i}}{\rho_{ti}} \right), \\ \alpha \sum_i \ln p_{ri} + \beta \sum_i \ln^2 p_{ri} + \gamma \sum_i \ln T_{ri} \ln p_{ri} = \sum_i \ln \left(1 - \frac{\rho_{0i}}{\rho_{ti}} \right) \ln p_{ri}, \\ \alpha \sum_i \ln T_{ri} + \beta \sum_i \ln T_{ri} \ln p_{ri} + \gamma \sum_i \ln^2 T_{ri} = \sum_i \ln \left(1 - \frac{\rho_{0i}}{\rho_{ti}} \right) \ln T_{ri}. \end{cases} \quad (4)$$

Решая эту систему, получаем выражение для фактора сжимаемости в виде $z = 1 - 0.9865 p_r^{-0.0027} T_r^{0.0014}$. Подставляя его в (1), получаем зависимости для расчетной плотности, отображенные на рис. 4. Как и ранее, для сравнения здесь приведены соответствующие кривые для табличных значений.

Еще один вариант расчета базируется на законе соответственных состояний в форме приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса [2]:

$$\left(p_{ri} + \frac{3}{V_{ri}^2} \right) \left(V_{ri} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_{ri}, \quad (5)$$

где V_c , V_r — критический и приведенный объем i -го углеводорода в соответствии с [6].

При заданных температуре и давлении уравнение (5) решается относительно V_{ri} , которое затем пересчитывается в плотность углеводорода:

$$\begin{aligned} \rho_i &= \frac{\mu}{z_i V_{ri} V_c}, \\ z_i &= 1 - e^{\alpha} p_{ri}^{\beta} T_{ri}^{\gamma}. \end{aligned} \quad (6)$$

Как и ранее, параметры α , β , γ являются настроечными и выбираются методом наименьших квадратов из условия соответствия расчетных и табличных плотностей при нормальных условиях. Фактор сжимаемости при этом представляется в виде $z = 1 - 3.625 p_r^{1.014} T_r^{-1.025}$, а результаты расчета плотностей в соответствии с (6) отображены на рис. 5.

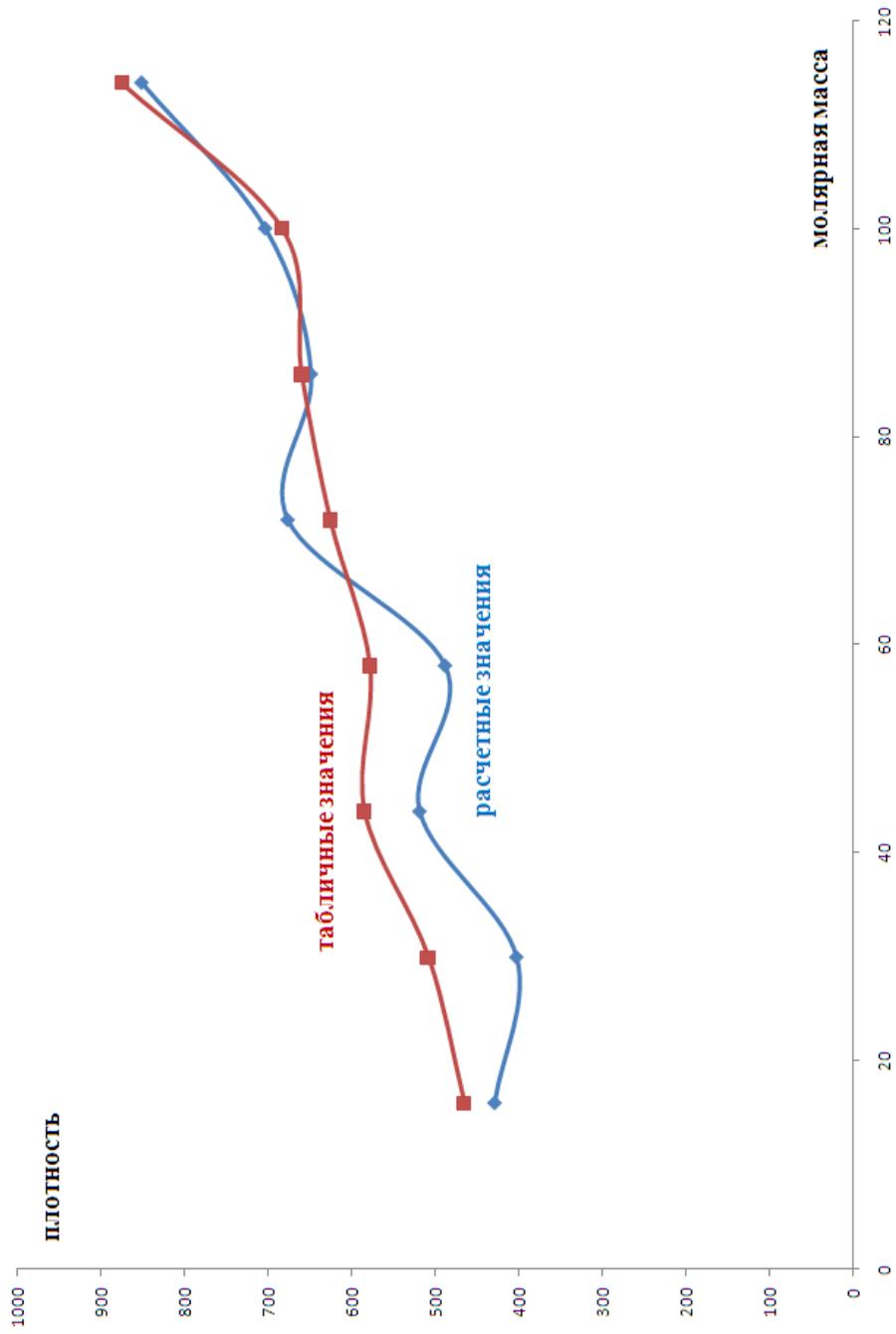


Fig. 3. Density in normal conditions (use of correlation tables)

Рис. 3. Плотности при нормальных условиях (применение корреляционных таблиц)

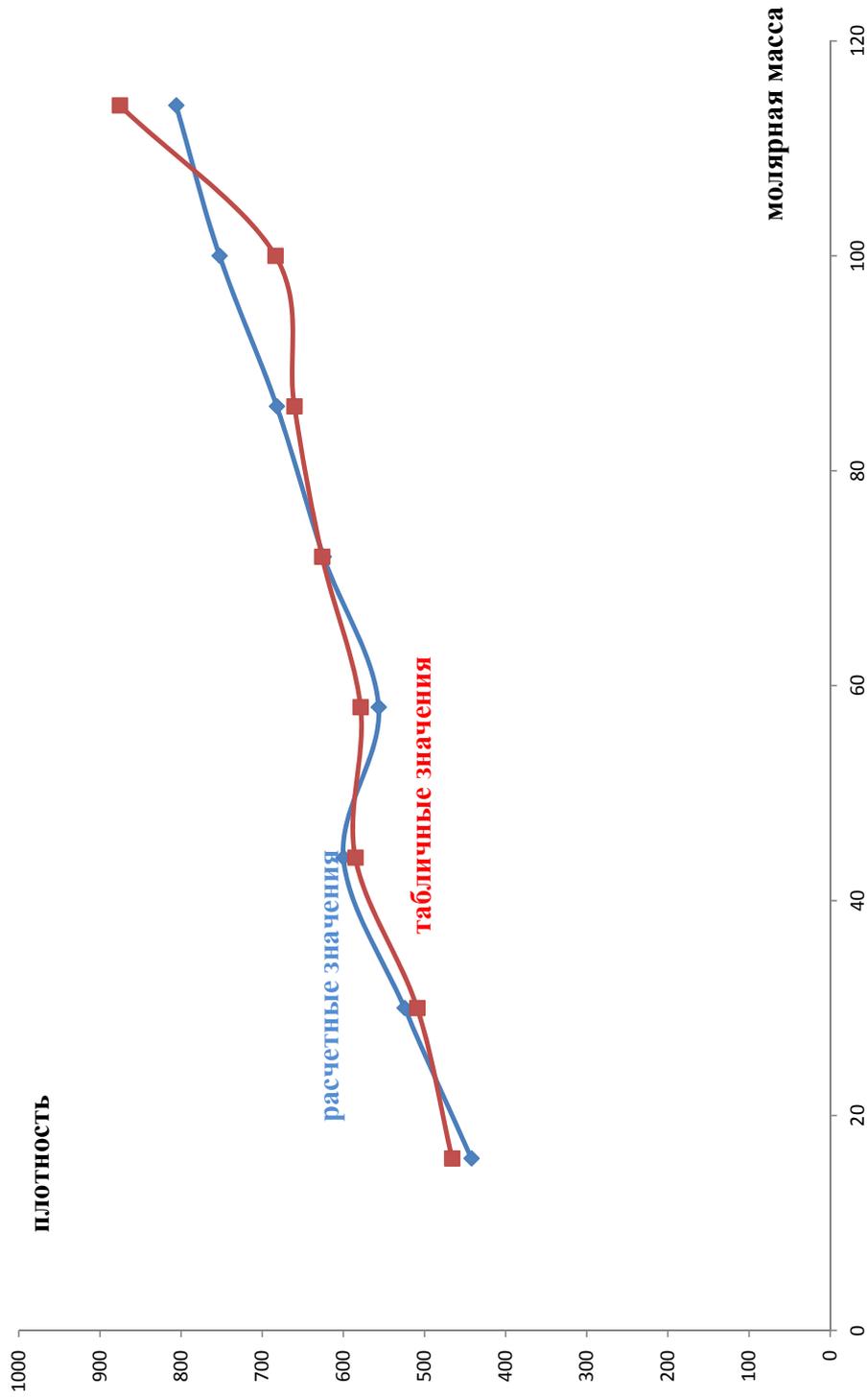


Рис. 4. Плотности при нормальных условиях (степенная аппроксимация сжимаемости)

Fig. 4. Density in normal conditions (gradual compressibility approximation)

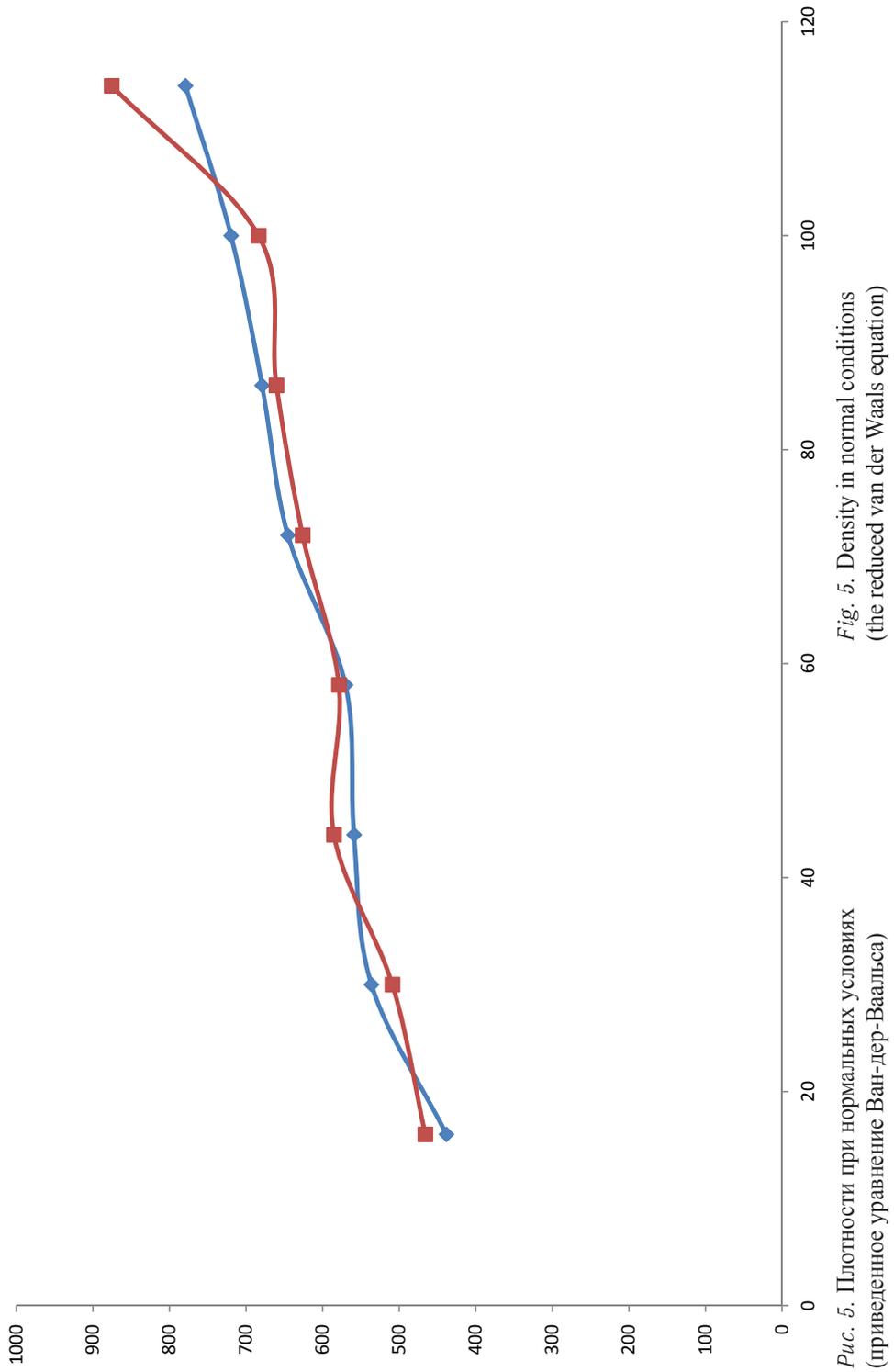


Fig. 5. Density in normal conditions (the reduced van der Waals equation)

Рис. 5. Плотности при нормальных условиях (приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса)

Анализ рис. 3-5 показывает, что, в отличие от традиционного расчета на основе таблиц корреляций, модифицированные расчеты на основе степенной аппроксимации сжимаемости обеспечивают лучшую точность для легких алканов. Более тяжелые алканы лучше описываются традиционным алгоритмом расчета. Возможным выходом в этой ситуации является комплексование рассмотренных алгоритмов расчета, обеспечивающее сравнительно точную оценку для широкого диапазона углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 30319.0 – 96. Газ природный. Методы расчета физических свойств. М.: Издательство стандартов, 2000. 8 с.
2. Дубовкин Н. Ф. Инженерные методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств топлива / Н. Ф. Дубовкин, Л. С. Яновский и др. Казань: КГТУ, 2000. 378 с.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. Гиршенфельд Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршенфельд, Ч. Кергисс, Р. Берд. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
5. Хапов Д. А. Факторы сжимаемости углеводородных газов при малых и умеренных давлениях / Д. А. Хапов, Р. А. Попова, И. Н. Москалев // Приволжский научный вестник. 2013. № 12(28). С. 75.
6. Динков В. А. Расчет коэффициентов сжимаемости углеводородных газов и их смесей: Справочное пособие / В. А. Динков, З. Т. Галиуллин, А. П. Подкопаев. М.: Недра, 1984. 118 с.
7. Анисимов М. А. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ / М. А. Анисимов, В. А. Рабинович, В. В. Сычев. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
8. Физические величины / под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Aleksandr A. MOISEEV¹

MODIFIED ESTIMATION OF OILS DENSITY

¹ Cand. Sci. (Tech.), Senior Research Associate,
State Research Institute of Chemmotology (Moscow)
slow.coach@yandex.ru

Abstract

Significant attention is paid to the construction of the approximation describing liquid and solid hydrocarbon state at various temperatures and pressures. The natural basis for such approximation is the law of corresponding states of van der Waals. According to it, all the substances are subjected to the same equation of state, if this equation is expressed in terms of the reduced variables. This law is approximate and allows you to evaluate the properties of a dense gas or liquid in a simple way. The calculations employs the Mendeleev–Clapeyron equation supplemented with the compressibility factor characterizing the deviation of the studied hydrocarbon parameters from the state of the ideal gas with the same molecular weight.

In terms of this approach there have been built modified hydrocarbon density estimation algorithms based on the use of the law of corresponding states. In contrast to the traditional algorithm based on the use of correlation tables, the modified algorithms use the idea of compressibility factor in the form of a power function reduced temperature and pressure. The parameters of this presentation are calibrated by least squares method based on the comparison results for the calculated and tabulated values of alkanes densities under normal conditions.

The article shows that the modified algorithms provide better accuracy for light alkanes, and they can be used in combination with traditional algorithm for accurate density estimation of a wide range of hydrocarbons.

Keywords

Paraffines, density, compressibility, corresponding states law, correlation tables, effective variables, least-squares method, normal conditions.

DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-3-73-84

Citation: Moiseev A. A. 2016. “Modified Estimation of Oils Density”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 2, no 3, pp. 73-84.
DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-3-73-84

REFERENCES

1. Anisimov M. A., Rabinovich V. A., Sychev V. V. 1990. Termodinamika kriticheskogo sostoyaniya individualnykh veschestv [Thermodynamics of individual substances breaking points]. Moscow: Energoatomizdat.
2. Dinkov V. A., Galiullin Z. T., Podkopaev A. P. 1984. Raschet koeffitsientov szhimaemosti uglevodorodnykh gasov i ikh emesey: spravochnoe posobiye [Compressibility coefficients calculation for hydrocarbon gases and mixes]. Moscow: Nedra.
3. Dubovkin N. F., Yanovskiy L. S. et al. 2000. Inzhenernyye metody opredeleniya fiziko-khimicheskikh i ekspluatatsionnykh svoystv topliv [Engineering methods of determination of physical, chemical and exploitation features for fuels]. Kazan: KGTU.
4. GOST 30319.0 – 96. 2000. “Gas prirodny. Metody rascheta fizicheskikh svoystv” [Natural Gas. Methods of Physical Properties]. Moscow: Izdatelstvo stadartov.
5. Grigor'ev I. S., Meylikhov E. Z. (eds.). 1991. Fizicheskiye velichiny: spravochnik [Physical values: reference book]. Moscow: Energoatomizdat.
6. Hirshenfelder J. O., Curtis Ch. F., Bird R. B. 1954. Molecular theory of gases and liquids. NY: Wiley.
7. Khapov D. A., Popova R. A., Moskalev I. N. 2013. “Raschet koeffitsientov szhimaemosti uglevodorodnykh gasov pri malykh i umerennykh davleniyakh” [Compressibility coefficients calculation for hydrocarbon gases at small and moderate pressures]. Privolzhsky nauchny vestnik, no 12(28), p. 75.
8. Reid R., Prausnitz J., Sherwood T. 1977. The properties of gases and liquids. NY: McGraw-Hill.