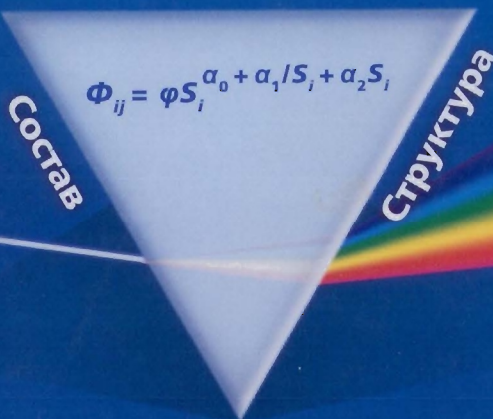


С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ИНЖЕНЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Свойство



С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ИНЖЕНЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 130603 «Оборудование нефтегазопереработки» направления подготовки дипломированных специалистов 130600 «Оборудование и агрегаты нефтегазового производства»

Санкт-Петербург • Недра • 2010

УДК 665.7.085(07)
ББК 24.46
А95

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор О. Ф. Глаголева,
доктор технических наук, профессор Т. Г. Умергалин

Ахметов С. А.

А95 Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: учеб. пособие / С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина. — СПб.: Недра, 2010. — 128 с.
ISBN 978-5-940-89-138-4

В книге рассмотрено современное состояние учения о моделировании и методах расчета физико-химических свойств (ФХС) углеводородных систем. Изложены разработанные принципиально новые методы моделирования и инженерных расчетов основных физико-химических свойств углеводородов и узких нефтяных фракций, используемых при расчетах теплообменных и реакционных аппаратов и технологических процессов нефтегазопереработки. Предложены более 100 новых высокоадекватных и универсальных моделей для расчетов стандартных и критических констант углеводородов и термобарических зависимостей их физико-химических свойств.

Книга является учебным пособием для студентов вузов нефтегазового профиля и может служить методическим и справочным руководством для широкого круга инженерно-технических, научных сотрудников и специалистов конструкторских бюро и проектных организаций нефтегазовой отрасли топливно-энергетического комплекса.

УДК 665.7.085(07)
ББК 24.46

© Ахметов С. А., Гайсина А. Р., 2010
© Оформление ООО «ДизайнПолиграф-Сервис», 2010

ISBN 978-5-940-89-138-4

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	11
Глава 1	
КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДАХ ИХ МОДЕЛИРОВАНИЯ	13
1.1. Основные понятия учения о физико-химических свойствах веществ	13
1.1.1. Классификация ФХС веществ	14
1.1.2. Фазовое состояние веществ	15
1.1.3. Типы межмолекулярных взаимодействий в газах и жидкостях	16
1.1.4. Понятие о математическом моделировании	18
1.1.5. Требования к моделированию ФХС веществ	19
1.1.6. Классификация методов моделирования	20
1.1.7. Понятие информации	26
1.2. Методы математической обработки массива экспериментальных данных при моделировании физико-химических свойств углеводородных систем	27
1.3. Методы составления математических моделей для расчетов характеристических констант углеводородных систем	30
1.4. Методы составления термобарических моделей ФХС углеводородных систем.	31
Глава 2	
МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ	34
2.1. Краткие определения моделируемых характеристических констант углеводородов и нефтяных систем	34

2.2. Математические модели для расчетов молярной массы и характеристических констант <i>n</i> -алканов (парафиновых углеводородов)	40
2.3. Математические модели для расчетов молярной массы и характеристических констант углеводородных систем	46

Глава 3

**МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТОВ
ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

3.1. Термические модели	51
3.1.1. Модели для расчетов давления насыщенного пара жидкостей	51
3.1.2. Модели для расчетов энтальпии (теплоты) испарения (парообразования) жидкостей	55
3.1.3. Модели для расчетов плотности жидкостей	57
3.1.4. Термические модели для расчетов вязкости углеводородов	58
3.1.5. Математическая модель для расчета индекса вязкости базовых компонентов смазочных масел	61
3.1.6. Термические модели для расчетов энтальпии нефтяных фракций при атмосферном давлении	63
3.2. Универсальная барическая модель для расчетов температуры кипения жидкостей при нестандартных давлениях	64
3.3. Термобарические модели для расчетов ФХС углеводородных систем	68
3.3.1. Сжимаемость реальных газов	68
3.3.2. Термобарическая модель плотности	73
3.3.3. Термобарическая модель коэффициента динамической вязкости	74

Глава 4

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
ВЕРОЯТНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА
НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ПО ФРАКЦИОННОМУ СОСТАВУ,
ПЛОТНОСТИ И ПОКАЗАТЕЛЮ ПРЕЛОМЛЕНИЯ**

4.1. Лабораторные методы определения фракционного состава нефтяных систем	77
---	----

4.2. Моделирование и методы расчета вероятного углеводородного состава и псевдохарактеристических констант нефтяных фракций	79
4.3. Исследования фракционного и вероятного углеводородного составов компонентов и товарных моторных топлив	87
4.4. Математическое моделирование фракционного состава нефтей	95

ПОСЛЕСЛОВИЕ	100
------------------------------	-----

ЛИТЕРАТУРА	103
-----------------------------	-----

ПРИЛОЖЕНИЕ	106
-----------------------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наступившее новое столетие выдвигает перед нефтегазоперерабатывающей отраслью топливно-энергетического комплекса серьезные глобальные проблемы, связанные, с одной стороны, с непрерывным ростом потребности в нефтепродуктах в условиях истощения извлекаемых запасов нефти и газа и, с другой — с ужесточением экологических требований к качеству выпускаемых нефтепродуктов [1]. Поэтому нефтегазопереработка и нефтехимия должны переориентироваться на более эффективную, технологически безопасную, ресурсо- и энергосберегающую и глубокую переработку нефтяного сырья и производство большого ассортимента высококачественных продуктов.

В связи с переходом на интенсивные методы технологии, строительство укрупненных и комбинированных высокоавтоматизированных установок важную роль играет повышение качества расчетов проектируемых новых и подвергаемых интенсификации действующих процессов и аппаратов нефтегазопереработки.

Научно-исследовательские и проектные работы при разработке новых промышленных химико-технологических процессов (установок) включают следующие стадии:

- 1) расчеты физико-химических свойств (ФХС) сырьевых потоков при различных термобарических параметрах;
- 2) термодинамические и кинетические исследования;
- 3) исследования в масштабе лабораторных и пилотных установок;
- 4) технологический расчет теплообменных аппаратов и реакторов при заданной производительности установки;
- 5) расчет материального баланса установки в целом;
- 6) энергетический (в т. ч. гидравлический) расчет аппаратов;
- 7) механический расчет аппаратов;
- 8) автоматизация аппаратов и установок;
- 9) экологическое обоснование установки;
- 10) экономический расчет установки и др.

Как видно, расчет ФХС химических веществ является необходимой первоначальной стадией разработки любых химико-технологических процессов, в т. ч. процессов нефтегазопереработки и нефтехимического синтеза.

Независимо от узкой специализации (проектировщик, научный сотрудник, производственник и т. д.) каждый инженер-химик-технолог должен уметь производить расчеты по всем вышперечисленным стадиям и, прежде всего, расчеты физико-химических свойств сырья, промежуточных и конечных продуктов его переработки при различных термобарических параметрах, а также высокоадекватные расчеты и оптимальное проектирование основных (процессообразующих) аппаратов современных технологических процессов нефтегазопереработки.

После выхода в свет учебных пособий А. Г. Сарданашвили, И. Г. Львовой «Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа» (1980) [2], А. А. Кузнецова, С. М. Кагерманова и Б. Н. Судакова «Расчеты процессов и аппаратов нефтегазоперерабатывающей промышленности» (1974) [3], Г. Г. Рабиновича и др. под ред. Е. Н. Судакова «Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки» (1979) [4], М. А. Танатарова и др. «Технологические расчеты установок переработки нефти» (1987) [5] прошло 20–35 лет. За этот период отечественная и мировая нефтепереработка претерпела значительные изменения: появились новые высокопроизводительные и комбинированные установки, внедрены новые активные и селективные катализаторы, возникли новые экологические требования к качеству нефтепродуктов, значительно расширились теоретические представления о физико-химической сущности нефтетехнологических процессов, предложены новые математические модели для расчетов ФХС нефтяных систем и аппаратов. В этой связи возникла необходимость подготовки нового учебного пособия, отражающего современный научно-технический уровень развития мировой и отечественной нефтепереработки.

Настоящее учебное пособие подготовлено профессором кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета С. А. Ахметовым применительно к учебным дисциплинам «Инженерные расчеты физико-химических свойств веществ», «Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии», «Химическая кибернетика» и «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Книга будет полезна для повышения квалификации и переподготовки инженеров-технологов, для подготовки бакалавров, магистров и кандидатов наук, для сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов в области нефтегазопереработки.

ВВЕДЕНИЕ

Химия — древнейшая наука о строении, свойствах веществ и химических превращениях. За многовековой период эволюции мировой и отечественной химии накоплена обширная информация о физико-химических свойствах индивидуальных и сложных химических веществ, в т. ч. углеводородов и нефтяных систем. Однако она представлена преимущественно в многотомных физико-химических справочниках без или со слабой математической обработкой в виде таблиц, графических зависимостей, номограмм и низкоадекватных эмпирических моделей ФХС [6–11]. Такое состояние учения о физико-химических свойствах веществ не позволяет эффективно использовать современный потенциал информационных технологий и мощных компьютерных систем. Отсутствие универсальных высокоадекватных моделей физико-химических свойств веществ существенно тормозит решение проблемы повышения качества инженерных расчетов и производительности проектирования современных наукоемких высокотехнологичных процессов переработки химического сырья.

Современные тепло- и массообменные, термолитические, каталитические и другие процессы переработки химического сырья проводятся при различных температурах и давлениях с изменением или без изменения исходного фазового состояния. Качество научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ при разработке новых или интенсификации действующих химико-технологических процессов непосредственно связано с проблемами адекватности (максимальной правдоподобности) моделирования и инженерных расчетов ФХС исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов переработки и их закономерностей.

Используемые ныне в учебных заведениях, научно-исследовательских и проектных институтах нефтегазового профиля учебные пособия для подготовки специалистов химиков-технологов [2–5] методически и теоретически сильно устарели и не соответствуют современным и перспективным требованиям по универсальности и адекватности расчетных моделей.

Можно констатировать, что на фоне громадных научных открытий XIX и XX вв. в химии и физике, таких как законы Клаузиуса, Больцмана, Ван-дер-Ваальса, Клапейрона, Бутлерова, Менделеева, Шеннона, Пригожина, разработки теорий подобия, информации, кибернетики, синергетики, фрактальной

геометрии и др. [12–16], учение о физико-химических свойствах углеводородных систем осталось на уровне середины прошлого века. Устаревшие математические модели (за исключением фундаментальных законов) — это не антикварные изделия. Они не становятся более ценными по мере их старения, поскольку представляют собой продукт своего исторического периода рождения с достигнутым тогда научно-техническим уровнем развития.

Как будет показано в книге, некоторые широко применяемые в нефтехимической технологии математические модели для расчетов физико-химических свойств углеводородных систем, например молярной массы, критических констант, давления насыщенного пара, энтальпии испарения, их термобарических зависимостей и др., характеризуются недопустимо низкой адекватностью.

В этой связи уместно рассмотреть без подробного исторического обзора многовековую эволюцию «газовых законов». Начало исследований физико-химических свойств идеальных газов было положено в 1662 г. Бойлем и в 1677 г. Мариоттом ($PV = \text{const}$ при $T = \text{idem}$). В 1787 г. Шарль, в 1802 г. Гей-Люссак ($\Delta V = k\Delta T$ при $P = \text{idem}$) и в 1834 г. Клапейрон ($PV = k(t + 267)$) сформулировали закон идеального газового состояния. Затем в 1874 г. Клапейрон и Менделеев применительно к реальным газам ввели в формулу Клапейрона поправку в виде коэффициента сжимаемости Z ($PV = ZRT$). В 1873 г. Ван-дер-Ваальс сформулировал свой знаменитый закон состояния реальных газов в виде

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

где a и b — соответственно коэффициенты, учитывающие влияние сил притяжения и отталкивания и собственный молярный объем молекулы.

После Ван-дер-Ваальса было предложено более 200 полуэмпирических недостаточно адекватных уравнений термобарического состояния реальных газов [17–19]. Можно констатировать, что эволюция «газовых законов» затянулась на три с половиной века и тем не менее усилия многих знаменитых мировых ученых XIX–XX вв. не завершились разработкой универсальной, теоретически обоснованной и высокоадекватной модели термобарического состояния реальных газов и жидкостей.

Более 100 формул было предложено для расчетов температуры кипения алканов. Для описания температурной зависимости давления насыщенных паров помимо теоретически обоснованной, но недостаточно адекватной формулы Клапейрона ($\ln P_r^{n,n} = A - \frac{B}{T}$), предлагались несколько десятков эмпирических уравнений регрессионного типа [4].

Можно дополнительно привести список из нескольких сотен предложенных низкоадекватных формул для расчетов других физико-химических

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

свойств газов и жидкостей, например вязкости, теплоемкости, энтальпии и т. д. [4, 17–19]. К сожалению, это тот случай, когда нет радости от чрезмерного обилия такого качества «научного наследства». Такое незавершенное состояние учения о физико-химических свойствах газов и жидкостей, в т. ч. углеводородных систем, обусловлено, на наш взгляд, отсутствием в химической науке на стыке между физхимией и химической технологией специализированного раздела, изучающего методологию, исторические аспекты, стандартизацию, целенаправленные научные исследования, методы математического моделирования и расчетов физико-химических свойств веществ. Такой дифференцированный раздел физхимии можно назвать **химометрологией**.

Можно привести пример дифференциации «большой химии» на многочисленные научные дисциплины, такие как общая химия, органическая, аналитическая, физическая и коллоидная химия, химия нефти, высокомолекулярных соединений, стереохимия, химическая технология по различным отраслям производств и т. д. На стыке между нефтехимтехнологией и двигателестроением возникла и ныне успешно развивается химометрическая наука [20]. Во второй половине XX в. создана и гармонично развивается стройная система знаний, оформившихся в новую отрасль химической науки — кибернетика химико-технологических процессов [12, 13]. Кибернетику принято определять как науку, изучающую системы любой природы, способные воспринимать, хранить и перерабатывать информацию для целей оптимального управления. Под химической системой в кибернетике понимается совокупность происходящих в ней физических и химических процессов и средств их реализации. В отличие от кибернетики, в предлагаемой химометрической науке изучаются не химические превращения, а изменения физико-химических свойств веществ под воздействием информационных параметров.

В данной работе проведена экспертная оценка на адекватность используемых до настоящего времени расчетных формул без учета «знаменитости» их авторов. В результате только те модели физико-химических свойств, которые удовлетворяют требованиям по универсальности и адекватности, рекомендованы для дальнейшего применения. К сожалению, неудовлетворительным было признано подавляющее большинство моделей.

Автором при участии аспирантов (А. С. Ка, В. А. Аль-Окла, Н. А. Гостенова, А. Р. Гайсина, Е. Ф. Трапезникова) разработаны принципиально новые методы моделирования ФХС и предложены более адекватные и универсальные модели для расчетов стандартных и критических (характеристических) констант углеводородных систем и термобарических зависимостей их физико-химических свойств. Эти разработки позволят полностью исключить из расчетной практики все еще широко используемые низкоадекватные модели и номограммы физико-химических свойств углеводородных систем [6–11].

T — абсолютная температура, К;

t — температура в °С;

P — внешнее давление, кг/см²;

V — молярный объем, см³/моль;

τ — относительная температура, $\tau = \frac{T}{100}$ или $\tau = \frac{T}{293,16}$;

ρ_4^{20} — относительная плотность;

n_D^{20} — показатель преломления;

M — молярная масса;

ν — кинематическая вязкость;

η — динамическая вязкость, Па · с;

$T_{кр}$ — критическая температура кипения, К;

$P_{кр}$ — критическое давление, кг/см²;

$Z_{кр}$ — критический коэффициент сжимаемости;

Q — термический критерий подобия;

Π — барический критерий подобия;

Z — коэффициент сжимаемости газов;

ξ — критериальный коэффициент сжимаемости;

Φ_{ij} — i -е физико-химическое свойство j -го вещества;

L — теплота испарения, кал/моль;

q — энтальпия (теплосодержание);

P^{*n} — давление насыщенного пара, кг/см²;

I_{ij}^a — изомольный алкановый индекс;

I_M^a — структурный алкановый индекс;

Δ — средняя погрешность моделей, %.

Индексы верхние:

° — состояние вещества при стандартном давлении ($P_0 = 101395$ Па);

n — пар;

$ж$ — жидкость;

$n. n.$ — насыщенный пар;

$n. a.$ — нормальные алканы;

\wedge — возведение в степень.

Индексы нижние:

- k* — кипение;
кр — критическое состояние;
i — номер вещества;
j — номер свойства;
нк — начало кипения;
кк — конец кипения;

Принятые сокращения:

- ФХС — физико-химическое свойство;
ФС — фракционный состав;
ВУС — вероятный углеводородный состав;
ДНП — давление насыщенного пара;
СС — структурная составляющая молекул.

Глава 1

КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДАХ ИХ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.1. Основные понятия учения о физико-химических свойствах веществ

Свойство — понятие, выражающее качественную определенность вещества (материи).

Качество — совокупность ФХС веществ (материи), определяющая полезность и область их применения в народном хозяйстве.

Имеется неразрывная связь между качеством и количеством. Качество всегда количественно, а количество — качественно. Они связаны между собой мерой.

Мера — способ определения количества по принятой единице измерения.

Имеется также неразрывная количественная связь между свойствами веществ и внешними параметрами.

Как параметр следует рассматривать внешний фактор, определяющий фазовое и энергетическое состояние веществ, и индивидуальный фактор, присущий только этому веществу (химический состав, химическое строение, молярная масса).

С позиции кибернетики не может быть функциональной зависимости между параметрами химической системы. Такая количественная связь возможна лишь между свойствами (Φ_j) и параметрами, а также между некоторыми свойствами веществ.

В физической химии и кибернетике принято подразделять параметры на следующие типы:

1. Термодинамические — такие как температура (T), давление (P) и концентрации (C_j).
2. Кинетические, включающие дополнительно к термодинамическим параметрам время (продолжительность) химических реакций. В совокупности оба типа параметров принято рассматривать в качестве технологических.

3. Молекулярный (генетический) параметр: химический состав, химическая структура молекул веществ и молярная масса.

Всю совокупность вышеперечисленных параметров следует рассматривать как информационный параметр.

1.1.1. Классификация ФХС веществ

По признаку зависимости от информационных параметров моделируемые ФХС веществ можно классифицировать следующим образом.

1. **Стандартные свойства** (константы), соответствующие стандартизированным информационным параметрам, такие как температуры кипения, плавления жидкости при атмосферном давлении, плотности газов или жидкости при стандартных температурах, показатель преломления, вязкость, энтальпия испарения и др.

2. **Критические свойства** (константы), не зависящие ни от каких информационных параметров, кроме молекулярных (критические температура кипения, давление, объем, сжимаемость и др.). В совокупности критические и стандартные константы будем рассматривать как **характеристические константы** (Φ_{ij}), а применительно к углеводородным системам как **псевдохарактеристические** ($\bar{\Phi}_{ij}$). Характеристические константы ФХС веществ характеризуют химическую индивидуальность (химический и углеводородный составы, молярная масса и химическое строение) и значения свойств при фазовых переходах. Каждое химическое вещество имеет присущие только ему индивидуальные характеристические константы (т. е. химический паспорт вещества).

3. **Статические**, зависящие от температуры и (или) давления, т. е. термобарические закономерности (температура кипения, плотность, вязкость, давление насыщенного пара, энтальпия парообразования, сжимаемость, термодинамические свойства и др.).

4. **Динамические**, зависящие от всех информационных параметров, в т. ч. от времени (например, кинетические).

Совокупность ФХС веществ можно подразделить на **физические** и **термодинамические** свойства.

К физическим свойствам относятся:

- температуры фазовых переходов (плавления, кипения, критические);
- удельный объем, плотность;
- теплоты фазовых переходов (испарения, плавления);
- давление насыщенного пара, летучесть, константа фазового равновесия;
- реологические свойства: вязкость, вязкостно-температурные характеристики, индекс вязкости;

- оптические свойства: показатель преломления, рефракция, цвет и др.;
 - поверхностное натяжение, парахор;
 - теплофизические свойства: теплоемкость, теплосодержание, теплоты сгорания, теплопроводность;
 - электромагнитные, спектральные характеристики и др.
- К термодинамическим свойствам относятся:
- энтропия;
 - энтальпия образования веществ;
 - энергия Гиббса;
 - константа фазового образования.

При моделировании и инженерных расчетах ФХС следует различать свойства для газового и жидкофазного состояния, для индивидуальных (чистых) веществ и их смесей (систем), например нефтяных фракций.

1.1.2. Фазовое состояние веществ

На фазовое состояние, тем самым и на характеристические константы веществ, существенное влияние оказывают внутри- и межмолекулярные силы взаимодействия.

При фазовых превращениях свойства веществ изменяются качественно и скачкообразно. Поэтому при математическом моделировании ФХС веществ необходимо учитывать эти закономерности и предусмотреть ограничения моделей в пределах межфазовых переходов.

Фазовое состояние веществ принято представлять в виде фазовой диаграммы — графического изображения возможных агрегатных их состояний в зависимости от температуры и давления. Каждое молекулярное вещество имеет только ему присущую индивидуальную фазовую диаграмму.

Фазовые превращения веществ при температурах кипения ($T_{кр}^0$) и критических параметрах ($T_{кр}, P_{кр}$) принято называть фазовыми переходами соответственно первого и второго родов. Фазовые переходы второго рода в отличие от первого характеризуются следующими «аномалиями» поведения веществ:

- отсутствием теплоты перехода (энтальпия испарения равна нулю), взаимной диффузии компонентов, различия ФХС между газом и жидкостью;
- исчезновением поверхностного натяжения и мениска жидкости;
- затуханием звука и сильным рассеянием света;
- флуктуацией (расслоением) плотности жидкости по высоте сосуда и т. д. [21].

Дипольные моменты молекул. Молекула, представляющая собой систему из двух и более атомов, соединенных посредством внутримолекуляр-

ных связей в одно целое, электрически нейтральна. Обычно частицы или функциональные группы молекул обладают противоположными (+ или –) зарядами. Алгебраическая сумма этих зарядов равна нулю. Когда молекула асимметрична, происходит смещение центра тяжести заряда связующих электронов к более отрицательному атому связи, и в этом случае возникает **электрический дипольный момент** (μ), величина которого определяется соотношением

$$\mu = e r,$$

где r — радиус-вектор, направленный от центра тяжести положительного ядерного заряда к центру тяжести отрицательного электронного заряда, абсолютная величина которого равна e .

Дипольный момент μ обычно выражают в дебаях и определяют на основе измерений диэлектрической проницаемости жидкостей и газов.

Молекулы всех классов чистых углеводородов характеризуются небольшим дипольным моментом и являются слабополярными соединениями. Углеводороды, содержащие гетероатомы (кислород, азот, сера, галоиды и др.), практически всегда полярны.

1.1.3. Типы межмолекулярных взаимодействий в газах и жидкостях

В соответствии с современной молекулярной теорией фазовое состояние химических веществ определяется двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием электромагнитной природы, обуславливающим потенциальную энергию молекул, с другой — тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Согласно современным представлениям о межмолекулярном взаимодействии, в молекулах веществ (в частности, углеводородов) действуют силы Ван-дер-Ваальса следующих трех типов: ориентационные, индукционные и дисперсионные — и водородные связи.

Ориентационное взаимодействие. Когда молекулы жидкости обладают полярностью, т. е. дипольным моментом, то между различными частями молекул, несущими электрический заряд, в зависимости от взаимного их расположения (ориентации) возникают либо силы отталкивания (положение *a*), либо силы притяжения (положение *б* рис. 1.1)

Так, положение *a*, отвечающее взаимному отталкиванию обоих концов молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение *б*, при котором усили-

вается взаимное притяжение между молекулами жидкости, будет более вероятным и устойчивым.

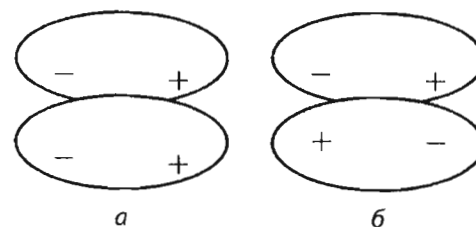


Рисунок 1.1 — Ориентационное взаимодействие

Ориентационные силы притяжения тем больше, чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул. Эти силы ММВ являются функцией температуры: чем выше температура, тем сильнее тепловое движение молекул и тем труднее им взаимно ориентироваться.

Индукционное взаимодействие. Индуцированию подвержены как полярные, так и некоторые неполярные молекулы. Под влиянием электростатического поля соседних молекул возникает деформация внешнего электронного слоя, что приводит к неравномерному распределению зарядов на отдельных участках неполярных молекул. В результате она временно превращается в индуцированный диполь. Молекулы с индуцированным дипольным моментом подвергаются далее ориентационному взаимодействию. Индукционные силы взаимодействия зависят от силы электростатического поля молекулы, т. е. значения дипольного момента и химической их природы, а именно от их способности поляризоваться.

Дисперсионное взаимодействие. Молекулы не могут находиться в состоянии покоя даже при температуре абсолютного нуля; поэтому в процессе движения электронов в отдельные моменты времени распределение зарядов может стать несимметричным, т. е. может образоваться такая конфигурация, в результате которой молекула приобретает мгновенный дипольный момент. Эти быстро меняющиеся (виртуальные) диполи создают вокруг молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних молекулах дипольные моменты. Это приводит, в свою очередь, к появлению постоянно возобновляющихся сил притяжения, что обуславливает взаимную ориентацию неполярных молекул.

Дисперсионное взаимодействие проявляется при взаимодействии не только неполярных, но и полярных молекул и является наиболее универсальным по сравнению с остальными силами межмолекулярного взаимодействия.

Водородная связь. Атом водорода в соединениях с кислородом, азотом, фтором, хлором, иногда серой и фосфором обладает способностью связываться не один, а два атома этих элементов. С одним из них водород связывается прочной химической (ковалентной) связью, а с другим — менее прочной, так называемой водородной связью. Возможность образования такой Н-связи обуславливается тем, что атом водорода содержит всего один электрон. Отдав свой единственный электрон для образования прочной химической связи, ядро водорода с диаметром в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов приобретает способность подойти исключительно близко к другим атомам молекул, не вызывая при этом сил отталкивания, и вступить во взаимодействие с их электронами. Прочность Н-связи зависит от свойств тех атомов, между которыми находится атом водорода, и обычно составляет 8–40 кДж/моль против 8–12 кДж/моль обычной Ван-дер-Ваальсовой связи (но на порядок слабее ковалентной связи).

Водородная связь обуславливает в молекулах аномально высокие температуры кипения и плавления ряда веществ (например, спиртов, воды, аммиака и др.), аномальную диэлектрическую проницаемость и не соответствующую строению молекул растворимость. Различают два вида водородной связи: межмолекулярную и внутримолекулярную. В первом случае атом водорода связывает два атома, принадлежащих разным молекулам, во втором случае оба атома принадлежат одной и той же молекуле. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах; с повышением температуры водородные связи ослабевают или рвутся вследствие усиления теплового движения молекул.

1.1.4. Понятие о математическом моделировании

Под математическим моделированием подразумевается максимально правдоподобное (адекватное) отображение моделируемых свойств химических веществ, представленное в математической форме.

Математическая модель — математическая формула или система формул (уравнений) зависимости ФХС веществ от информационных параметров с известными значениями всех констант и коэффициентов.

Классификация математических моделей:

По признаку универсальности математические модели можно подразделить на следующие типы:

- **индивидуальные** — для описания ФХС одного химического вещества;
- **универсальные** — для описания ФХС химических веществ с подобным химическим составом, например углеводородных систем;
- **уникальные** — для описания ФХС любых химических веществ, как для органических, так и неорганических веществ.

По признаку зависимости веществ от термодинамических параметров (T и P) математические модели можно классифицировать:

- на **термические** ($\Phi_{ij} = f(T_i)$);
- **барические** ($\Phi_{ij} = f(P_i)$);
- **термобарические** ($\Phi_{ij} = f(T_i, P_i)$).

По признаку точности описания ФХС (по аналогии с метрологической наукой) математические модели можно подразделить:

- на высокоадекватные (образцовые);
- адекватные, применяемые для массовых расчетов ФХС веществ с допустимой точностью описания (технические);
- низкоадекватные.

Степень адекватности модели (A) будем оценивать как

$$A = 100 - \Delta = 100 - \frac{\Phi_{\text{расч.}} - \Phi_{\text{эсп.}}}{\Phi_{\text{эсп.}}} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где Δ — расчетная погрешность от экспериментального значения моделируемых свойств ($\Phi_{\text{эсп.}}$), %.

На погрешность модели влияют:

- точность измерения информационных параметров;
- точность измерения (анализа) ФХС веществ;
- химическая чистота исследуемого вещества;
- несоблюдение условий стандартизации измерений (параметров) и анализов ФХС;
- вычислительная погрешность, обусловленная разрядностью (округлением) численных данных, пределом применимости модели и др.

1.1.5. Требования к моделированию ФХС веществ

Уместно привести следующие слова знаменитого физика А. Эйнштейна: «Правильная постановка задачи более важна, чем ее решение». Эти слова применительно к рассматриваемой проблеме означают, что необходимо правильно и корректно сформулировать требования к математическому моделированию ФХС.

Можно сформулировать следующие требования, наиболее значимо влияющие на результаты моделирования. Математическая модель должна быть:

- теоретически и экспериментально обоснованной;
- адекватно описывать свойства в дозированной области фазового состояния веществ, при строгом соблюдении граничных условий;
- универсальной или уникальной в смысле применимости для расчетов любых свойств как можно большего числа видов химических веществ;

- простой и удобной для обратных расчетов;
- надежной в смысле гарантии от абсурдных результатов;
- для гарантии от ошибок, связанных с размерностью свойств и информационных параметров, представлена в безразмерных и приведенных или комплексированных свойствах и параметрах.

1.1.6. Классификация методов моделирования

Методы моделирования ФХС химических веществ можно подразделить на следующие типы:

- 1) эмпирические, лишенные теоретического обоснования;
- 2) полуэмпирические, частично обоснованные теоретической концепцией или постулатом;
- 3) теоретически и экспериментально обоснованные, подразделяемые:
 - на детерминированные, базирующиеся на результатах исследования механизма (химизма) процессов, протекающих на молекулярном уровне;
 - стохастические, основанные на информационных принципах максимального правдоподобия математической модели на макроскопическом уровне строения веществ.

Из вышеперечисленных типов методов моделирования ФХС веществ, разумеется, предпочтителен третий. Эмпирические методы, базирующиеся на принципах «черного ящика» с формальной статистической обработкой массива экспериментальных данных по уравнениям, например, типа регрессии $Y = \alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \dots + \alpha_n x^n$, удовлетворительно адекватны лишь в узком интервале варьирования параметров. Они не обладают требуемой прогнозирующей способностью и, что важно отметить, лишены универсальности применения. Неудовлетворительная адекватность таких расчетных формул обуславливается не только формальностью («нелегитимностью») их математической основы, но и непрерывным возрастанием требований науки и техники по отношению к степени адекватности математических моделей. Недетерминированные формулы расчетов ФХС веществ подвержены, как любая техника и технология, вполне закономерному явлению «старения» и подлежат обновлению. Разумеется, формулы, предложенные до середины прошлого «некомпьютерного» столетия, были получены статистической обработкой экспериментальных данных того периода и без применения электронных вычислительных машин.

Методы математического моделирования, основанные на теориях подобия [23–25], позволившие добиться исключительно больших успехов в ряде нехимических отраслей наук (аэро-, газо- и гидродинамике, тепло- и электротехнике, механике и др.), применительно к химии не оправдали оптимистических прогнозов. Весьма скромные результаты были получены также

при моделировании ФХС на основе принципа («закона») физической химии о соответственных состояниях.

Весь многолетний опыт моделирования ФХС убеждает нас в том, что химическое вещество нельзя рассматривать как лишенное химической индивидуальности. В отличие от механических систем в химическом мире нет абсолютно подобных по свойствам индивидов. Химическое вещество подобно только само себе. Даже изомеры алканов, имея одинаковый химический состав и молярную массу, отличаются от *n*-алканов физическими и химическими свойствами.

Наиболее наглядной иллюстрацией такого принципа моделирования является получивший статус фундаментального закона химии так называемый закон состояния идеального газа, описываемый известной формулой

$$PV = RT, \quad (1.2)$$

где P — абсолютное давление; V — мольный объем; R — универсальная газовая постоянная; T — термодинамическая температура.

Формула Клапейрона — Менделеева является, по существу, математической моделью зависимости одного из свойств газа — мольного объема V — от термодинамических параметров: температуры и давления. В основе этого закона лежат представления об отсутствии межмолекулярных сил и размера молекул. В связи с неудовлетворительной адекватностью в качестве поправки к ней общепринято пользоваться трудно рассчитываемым коэффициентом сжимаемости $Z = \frac{PV}{RT}$, зависящим от химической природы реальных газов и от термодинамических параметров.

Широко используемая вместо (1.2) формула Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1.3)$$

где учтены межмолекулярные взаимодействия $\frac{a}{V^2}$ и объем самой молекулы b , также не обладает удовлетворительной адекватностью. Предложенные позднее более двух сотен эмпирических уравнений состояния реальных газов оказались также недостаточно адекватными [17].

Для адекватного и универсального моделирования ФХС веществ из теоретически обоснованных методов приемлем и стохастический (т. е. вероятностный), поскольку измерения свойств осуществляются не на молекулярном, а на макроскопическом уровне состояния веществ.

Разумеется, результаты, полученные с использованием вероятностных (статистических) принципов моделирования, не будут претендовать на аб-

солютную точность в детерминированном смысле. Но поскольку число молекул очень велико даже для макроскопически малого объема, то достоверность результатов стохастического моделирования будет близка к максимально правдоподобной [26]. При этом измеряемое свойство вещества может рассматриваться как совокупность свойств составляющих его отдельных молекул, т. е. как совокупность макросвойств флуктуирующих молекул вещества, подчиняющаяся вероятностным законам распределения.

Из вышеизложенного отнюдь не следует вывод о том, что для моделирования ФХС веществ неприемлемы детермированные методы. Основное достоинство последних — их исключительная универсальность и отсутствие коэффициентов с неизвестным физико-химическим смыслом. Однако надо отметить, что детермированные модели часто уступают стохастическим по адекватности. Для иллюстрации такого утверждения можно привести известное в физической химии термодинамически обоснованное уравнение Клапейрона — Клаузиуса для расчета давления насыщенных паров химических веществ. Установлено, что из-за принятых при его выводе неадекватных допущений, в частности закона идеального газа, одна из немногих в химической науке о ФХС вещества детермированная модель оказалась неудовлетворительно адекватной. По этой причине в химической технологии преимущественно пользуются несколькими десятками моделей ДНП с дополняющими уравнение Клапейрона — Клаузиуса эмпирическими коэффициентами и функциями.

Из стохастического типа математических моделей наибольшую популярность получили полуэмпирические модели, основанные на принципах конститутивности и аддитивности свойств химических веществ.

Принцип конститутивности является, по существу, следствием из теории химического строения А. М. Бутлерова и исходит из того, что между свойствами веществ и структурными составляющими (группами атомов, функциональными группами, связями между ними) его молекулы существует количественная взаимосвязь. Согласно принципу аддитивности свойство чистого индивидуального вещества может быть представлено в виде сумм парциальных величин структурных составляющих (СС) его молекулы. Это означает, что на структурный элемент определенного вида в любых молекулах (веществах) приходится приблизительно одинаковая парциальная величина (инкремент) моделируемого свойства. В основе этого получившего название метода групповых составляющих лежит концепция о том, что число СС значительно меньше числа веществ. Например, алкановые углеводороды состоят только из двух типов функциональных алкильных групп (CH_3- , $-\text{CH}_2-$), а число видов алканов, с учетом их изомерий может достигать миллиардов и выше (так, только у алканов с числом углеродных

атомов 40 имеется $6,25 \cdot 10^{13}$ изомеров!). Следовательно, пользуясь всего одной математической моделью с несколькими коэффициентами, возможно будет рассчитывать свойства всех алканов.

В зарубежной химической литературе из методов групповых составляющих наибольшим авторитетом пользуется метод Лидерсена для определения критических констант органических веществ.

Метод Лидерсена можно характеризовать как удовлетворительно адекватный. Основной его недостаток — нечувствительность метода по отношению к ФХС изомерных соединений. Как известно, ФХС органических веществ зависит не только от числа СС (функциональных групп), но и от места их расположения и типа изомерии (структурной и пространственной), как, например, в молекулах изоалканов, цис- и трансалкенов, алкилциклопанов, алкилбензолов и т. д.

Влияние структурной изомерии на ФХС органических веществ рассмотрено в работах В. М. Татевского и его сотрудников [27]. Новизна подходов их методов состоит в том, что ФХС органических веществ (преимущественно углеводородов) ставится в зависимость не от произвольно выбранных структурных элементов, а только от тех, для которых сохраняется пространственное расположение их при переходе от молекулы к молекуле, т. е. структурно подобных веществ. Квантово-механическими расчетами показано, что пространственное расположение структурных составляющих тесным образом связано с энергией всей молекулы. В качестве эквивалентных структурных составляющих В. М. Татевским применительно к алканам приняты не функциональные группы, как в методе Лидерсена, а углеводородные связи, различающиеся по принадлежности к первичному, вторичному, третичному и четвертичному углеводородным атомам.

Метод Татевского характеризуется по сравнению с методом Лидерсена более высокой адекватностью и универсальностью. Тем не менее претендующая на статус теории методика Татевского, которая является наилучшей среди полуэмпирических математических моделей второй половины прошлого столетия, не завоевала широкого признания как в СССР, так и за рубежом и не стала математическим инструментом для массовых расчетов ФХС веществ.

Основная претензия, предъявляемая всем полуэмпирическим методам расчета ФХС веществ, основанных на принципах конститутивности и аддитивности, в т. ч. методу Татевского, — это узкий диапазон их применимости по молярной массе моделируемых веществ и недостаточно высокая по сравнению с современными требованиями степень адекватности.

Какова причина неудовлетворительной адекватности методов моделирования ФХС веществ, основанных на перечисленных выше двух принци-

пах? Поскольку принцип конститутивности, как и сама теория химического строения, не вызывает никаких сомнений, отсюда однозначно вытекает заключение о нелегитимности принципа аддитивности. Отсюда следует такой недостаток модели, как узость диапазона ее адекватности.

На языке математики аддитивная функция означает функциональную линейную зависимость аргумента от переменной, т. е. применительно к моделированию ФХС — линейную зависимость свойства вещества от его молярной массы. Если же функция нелинейная, то ее можно представить как совокупность множества квазилинейных в узком диапазоне зависимости свойств.

Принцип аддитивности свойств веществ противоречит и всеобщему закону диалектики о переходе количественного развития материального мира в качественное. Иначе не было бы поразительного разнообразия мира и вселивой, не было бы фазовых переходов химических веществ и т. д.

Таким образом, молярную массу, а также химическую структуру молекул следует рассматривать не как свойства, а как специфические химические параметры веществ (дополнительно к термодинамическим, кинетическим и технологическим), а зависимость j -го стандартного свойства i -го вещества — как нелинейную функцию этого свойства от параметров моделируемого вещества, т. е.

$$\Phi_{ij} = f(M_j, \text{химическая структура}). \quad (1.4)$$

Из обзора зарубежной и отечественной литературы следует вывод о том, что из предложенного к началу XXI в. чрезмерного обилия методов моделирования и расчетов ФХС большинство не удовлетворяет современным и перспективным требованиям информационной технологии по теоретической обоснованности, степени адекватности и универсальности применения. На наш взгляд, основной причиной неудач теоретической и прикладной химии по проблемам моделирования ФХС является игнорирование классической теории химического строения А. М. Бутлерова, которая гласит, что ФХС веществ зависят не только от химического состава, но и от химического строения их молекул. Надо отметить, что для оценки влияния химического строения (конституции) молекул на их ФХС нет количественной меры измерения. Разумеется, одной лишь информации об элементном составе и молярной массе узких нефтяных фракций абсолютно недостаточно для идентификации углеводородов, содержащихся в нефти. Так, по молярной массе нельзя отличить n -алканы от изоалканов или от алкенов, цикланов и аренов, хотя все они состоят только из углерода и водорода.

Между тем предложены и находят достаточно широкое применение приближенные модели ФХС, например, для расчетов молярной массы Воинова,

давления насыщенных паров нефтяного сырья, такие как Кокса, Ашворта, Максвелла и др. [2–5], базирующиеся на информации только о температурах кипения фракций, что нельзя считать теоретически обоснованным.

На рубеже нового тысячелетия представляется исключительно полезным обобщить и систематизировать накопившийся до сих пор огромный потенциал экспериментальной химии, критически анализировать принятые на вооружение теории и устоявшиеся, иногда кажущиеся само собою разумеющимися представления химических наук, невзирая на мировые авторитеты выдающихся разработчиков.

Успешное развитие химии в целом как интегральной науки невозможно без гармоничного развития частных (дифференцированных) химических наук, но не изолированных, а взаимно дополняющих и обогащающих друг друга. В этом смысле надо признать, что классическая химия, в частности физхимия, все еще преподносится на уровне «докибернетического» века и в последние годы заметно отстает в своем развитии от некоторых естественно-химических наук, таких как геохимия, биохимия, биофизическая химия и др. Наиболее важный их вывод, который следует перенять науке о свойствах вещества, — это то, что существуют чрезвычайно простые и универсальные законы функционирования и развития как живой, так и неживой природы — законы, общие для физических, химических и биологических процессов. Установлено, что поведение химических и биологических субстратов генетически строго закодировано.

Опираясь на эти представления, вслед за кибернетикой появилась (1980, Хакен) новая интегральная междисциплинарная наука, получившая название «синергетика» [14]. Синергетика занимается изучением процессов самоорганизации, устойчивости и распада структур различной природы, формирующихся в системах, далеких от равновесия. Интегрирующая роль синергетики заключается в признании и использовании идеи единства материального мира и аналогичности законов поведения систем как живой, так и неживой природы. Движущей силой самоорганизации синергетических структур является стремление открытых систем при нестационарных процессах к снижению производства энтропии (теорема И. Пригожина).

Одновременно с синергетикой Б. Мандельбротом (1983) была предложена так называемая теория фракталов как самоподобных структур с дробной размерностью, обладающих свойством масштабной инвариантности [15]. Было установлено, что практически все окружающие нас объекты в том или ином аспекте проявляют фрактальные свойства. Теория фракталов стала математической базой для количественного описания закономерностей синергетических систем. Благодаря этой теории появилась возможность разработки математических моделей систем необычной сложности, которые считались хаотическими.

1.1.7. Понятие информации

Информация — общенаучное понятие, означающее отражение реально-го мира при помощи сведений в виде речи, изображений, текста, чисел, формул, чертежей, таблиц и других абстрактных характеристик. Информацию можно разделить по областям знаний (биологическая, химическая, физическая, математическая и т. д.), по физической природе восприятия (зрительная, слуховая, вкусовая) и др.

Информационная технология — процесс, использующий совокупность средств, методов и приемов первичной обработки и передачи информации потребителю. С этой точки зрения математическое моделирование можно рассматривать как составную часть информационной технологии.

В теоретической и прикладной химии принято пользоваться следующими видами информации:

- 1) **натуральной**, представленной в виде численных значений измерений параметров и свойств;
- 2) **безразмерной**, которая отличается от натуральной безразмерной числовой формой;
- 3) **приведенной** к одному безразмерному масштабу, началу координат или к некоторым унифицированным характеристикам, например критическим значениям параметров и свойств;
- 4) **комплексированной**, образующейся в результате приведения натуральной информации к безразмерным комплексам или критериям, обладающим свойствами подобия, фрактальности и т. д.

До создания теории информации понятие «информация» фактически не имело строгого научного смысла. В связи с потребностью в машинной переработке экспоненциально возрастающего потока информации и ее хранения возникли актуальные проблемы количественного измерения информации, и такая наука, как информатика, возникла в 1948 г. Ее создателем стал американский ученый Клод Шеннон [29]. Фундаментальной основой разработанной им теории информации явилась вероятностная энтропийная формула Людвиг Больцмана (1896):

$$S_T = K \cdot \ln W, \quad (1.5)$$

где S_T — термодинамическая энтропия; W — термодинамическая вероятность данного состояния вещества; K — постоянная Больцмана.

Это важное соотношение лежит в основе современной статистической термодинамики. В соответствии с этой наукой энтропия может рассматриваться как сумма составляющих, относящихся к различным формам движения частиц вещества (энтропии поступательного, вращательного, колебательного и других движений атомов и их групп).

В теории информации за количественную меру информации принята **информационная энтропия** S_u , вычисляемая применительно к неравновероятностным событиям по формуле К. Шеннона:

$$S_u = - \sum_i w_i \log_2 w_i. \quad (1.6)$$

Как следует из формулы Шеннона, информационная энтропия, как и термодинамическая энтропия Больцмана, обладает свойством аддитивности. Этот исключительно важный принцип теории информации может в некоторой степени явиться обоснованием для теоретического оправдания правомерности эмпирических методов моделирования, базирующихся на принципе аддитивности свойств веществ. В этой связи надо пояснить, что аддитивна не сама информация (т. е. свойства), а энтропия информации.

Принципы аддитивности теории информации позволяют моделировать свойства сложных систем по известным или экспериментально установленным свойствам составляющих их частей.

1.2. Методы математической обработки массива экспериментальных данных при моделировании физико-химических свойств углеводородных систем

Используя методологию кибернетической науки и по результатам системного анализа массива экспериментальных данных ФХС углеводородов, представленных в справочной литературе, мы сформулировали следующие выводы в виде постулатов:

П. 1. Любое молекулярное химическое вещество обладает присущей только ему диаграммой фазового состояния и соответственно совокупностью характеристических констант (Φ_{ij}).

П. 2. Существует количественная строго закономерная взаимосвязь между характеристическими константами и химическим строением молекул углеводородов.

П. 3. Универсальная математическая модель свойств, разработанная применительно к индивидуальным углеводородам, применима для расчетов ФХС и нефтяных систем, представляющих собой многокомпонентные смеси углеводородов.

П. 4. Из совокупности характеристических констант ФХС углеводородных систем для оценки влияния химического строения и их идентификации наиболее чувствительными, аналитически легко и с высокой точностью измеряемыми свойствами являются стандартная температура кипения (T_k^0), относительная плотность (ρ_4^{20}) и (или) показатель преломления (n_D^{20}).

П. 5. Применительно к гомологическому ряду n -алканов (кроме метана и этана¹) математическая модель для расчетов характеристических констант представляет собой однофакторную функцию зависимости от любой из стандартных констант.

П. 6. Математическая модель для расчетов характеристических констант углеводородных систем представляет собой двухфакторную функцию зависимости от двух стандартных констант.

Поскольку нефтяные системы являются сложной смесью углеводородов, то для определения их псевдохарактеристических (усредненных) констант необходимы данные по содержанию (распределению) отдельных компонентов и их углеводородного состава (узких фракций).

Из П. 1 следует утверждение о физико-химической индивидуальности любого химического вещества, в т. ч. углеводородов.

П. 2 является следствием из теории химического строения Бутлерова:

$$\Phi_{ij} = f(\text{химическое строение}).$$

Из П. 5 следует правило однофакторности модели для ФХС n -алканов:

$$\Phi_{ij}^{n, \alpha} \begin{cases} \rightarrow f(T_{\kappa}^{20}) \\ \rightarrow f(\rho_4^{20}) \\ \rightarrow f(n_D^{20}) \\ \rightarrow f(M) \end{cases} \quad (1.7)$$

Из П. 6 следует правило двухфакторности моделей ФХС для углеводородных систем:

$$\Phi_{ij} \begin{cases} \rightarrow f(T_{\kappa}^0, \rho_4^{20}) \\ \rightarrow f(T_{\kappa}^0, n_D^{20}) \\ \rightarrow f(M, T_{\kappa}^0) \\ \rightarrow f(M, \rho_4^{20}) \\ \rightarrow f(M, n_D^{20}) \end{cases} \quad (1.8)$$

На рис. 1.2 представлены зависимости относительной плотности (а) и стандартной температуры кипения (б) и показателя преломления (в) индивидуальных

углеводородов от их молярной массы. Видно, что однозначной симбатной зависимостью стандартных констант от молярной массы характеризуются лишь n -алканы. Эти данные наглядно иллюстрируют теоретическую обоснованность (легитимность) постулатов П. 5 и П. 6.

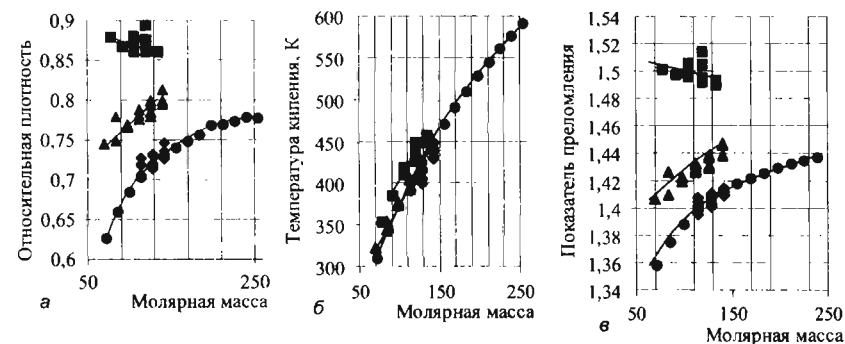


Рисунок 1.2 — Зависимость относительной плотности (а), стандартной температуры кипения (б) и показателя преломления (в) от молярной массы для индивидуальных углеводородов: ● — n -алканы; ■ — арены; ◆ — изоалканы; ▲ — цикланы

Из представленных на рис. 1.2 данных и постулатов П. 5 и П. 6 логически вытекает следующее теоретически важное заключение (П. 7):

П. 7. Однофакторные математические модели являются индивидуальными и применимы лишь для расчетов характеристических констант n -алкановых (парафиновых) углеводородов. Для адекватного и универсального описания характеристических констант углеводородных систем легитимны только двухфакторные модели.

На рис. 1.3 показана структура математических моделей для расчетов ФХС углеводородных систем.



Рисунок 1.3 — Структура математических моделей для расчетов характеристических констант (I) и термобарических закономерностей (II) ФХС углеводородных систем

По аналогии с теоретическими представлениями кибернетической науки [12], объединенную математическую модель ФХС веществ, приведенную на рис. 1.3, можно представить как последовательно соединенные единичные модели (звенья) свойств, т. е. модели для расчетов характеристических констант (I) и термобарические модели (II) ФХС.

¹ Метан надо рассматривать как тетрагидрид углерода; а этан состоит только из CH_3 -алкильных групп.

1.3. Методы составления математических моделей для расчетов характеристических констант углеводородных систем

Для составления математических моделей ФХС углеводородных систем применительно к характеристическим константам (I) можно воспользоваться принятым в химической кибернетике принципом «черного ящика», так называемым экспериментально-статистическим методом регрессионного анализа.

Математическая формулировка задачи разработки модели характеристических констант этим способом сводится к следующему.

1. В соответствии с П. 7 выбирается одно- или двухфакторное регрессионное уравнение $Y_i = f(X_i, Z_i)$.
2. На основании известных экспериментальных (или справочных) данных по характеристическим (например, критическим Y_i и стандартным X_i, Z_i) константам составляется регрессионное уравнение, которое применительно к однофакторным моделям имеет вид:

$$Y_i = a + bX_i + cX_i^2 + \dots \quad (1.9)$$

3. Имея массив экспериментальных значений Y_i и X_i , требуется так подобрать значения коэффициентов регрессии, чтобы математическая модель (1.9) наилучшим образом (адекватно) описывала экспериментальные данные. Математически эта задача сводится к минимизации суммы квадратов разностей экспериментальных и расчетных значений Y_i .

Определение значений коэффициентов a , b и c модели (1.9) производится обычно с применением ЭВМ по стандартной программе по методу наименьших квадратов.

При математической обработке многофакторных регрессионных уравнений применяются методы матричной алгебры с использованием ЭВМ.

В данной работе при моделировании характеристических констант углеводородных систем в качестве базовой функции вместо классического регрессионного будет использовано теоретически нами обоснованное [30], так называемое трансцендентное параболическое уравнение вида

$$\Phi_{ij} = \alpha_0 x_{ij}^{\wedge} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{x_{ij}} + \alpha_3 x_{ij} + \alpha_4 z_{ij} + \dots \right), \quad (1.10)$$

где x_{ij} и z_{ij} — безразмерные характеристические константы, например молярная масса, температура кипения ($\tau = T_k^0/100$), относительная плотность (ρ_4^{20}), показатель преломления (n_D^{20}) и др.

В работе [30] на базе теорий синергетики и математического аппарата фрактальной геометрии применительно к n -алканам нами предложено следующее уравнение зависимости характеристических констант (критических и термодинамических) от молярной массы:

$$\Phi_i^{n.a} = \alpha_0 M_i^{n.a. \wedge} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M_i^{n.a.}} + \alpha_3 M_i^{n.a.} \right), \quad (1.11)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — коэффициенты, характеризующие вклад межмолекулярных взаимодействий молекул на энергетику макросостояния углеводородов.

Как показали наши модельные исследования, математические модели характеристических констант ФХС углеводородных систем типа (1.10) по сравнению с традиционным регрессионным уравнением (1.9) характеризуются всегда более высокой адекватностью и, что важно, универсальностью.

Вычисление значений коэффициентов моделей (1.10) производится также методом наименьших квадратов, только после их логарифмического преобразования.

Надо отметить, что уравнение (1.10) после логарифмирования с основанием 2 подобно формуле К. Шеннона для расчетов энтропийной информации. В этой связи метод моделирования ФХС с использованием формул типа (1.10) можно обозначить как информационный метод.

1.4. Методы составления термобарических моделей ФХС углеводородных систем

Влияние термодинамических параметров температуры (T) и давления (P) на фазовое состояние веществ и их физические свойства теоретически легко объяснимо. Однако в связи с чрезмерной сложностью описания количественного их влияния (что привело, например, применительно к состоянию реальных газов к разработке более 200 модификаций формулы Ван-дер-Ваальса) для разработки адекватных и универсальных термобарических моделей ФХС углеводородных систем применимы как формально-детерминированные методы, так и экспериментально-статистические модели регрессионного анализа (т. е. стохастические).

В справочной литературе [10–16], например, для углеводородных систем обычно приводятся обширный массив экспериментальных данных по характеристическим их константам, а также значения ФХС при различных термобарических параметрах с определенным шагом варьирования.

В данной работе для математической обработки термобарических моделей ФХС веществ применили **формально-детерминированный метод**

с использованием принципа опорных точек, который заключается в следующем.

1. Сначала выбирается формально-детерминированное уравнение зависимости моделируемого свойства от T либо от P или от T и P . Например, применительно к термической модели давления насыщенного пара ($P_T^{n,n}$) применяется известное в интегральной форме приближенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\ln P_T^{n,n} = A - \frac{B}{T}, \quad (1.12)$$

где A и B — индивидуальные для каждого химического вещества константы. Значения A и B можно в принципе вычислить методом наименьших квадратов по экспериментальному массиву $P_T^{n,n}$ при различных значениях ДНП для данного вещества и получить в результате индивидуальную, а не универсальную модель ДНП. В этой связи, а также по причине неудовлетворительной адекватности (1.12) многие исследователи пользуются эмпирическими моделями ДНП, такими как Антуана, Ашворта, Максвелла, Билла и др. [2, 4, 17, 18].

2. Для вычисления неизвестных коэффициентов (1.12) в качестве опорных (реперных) точек принимаются значения характеристических констант веществ при соответствующих им термобарических параметрах ($T_\kappa^0, T_{кр}, P_{кр}, P_0$).
3. Уравнение (1.12) применительно к граничным (опорным) термобарическим параметрам ($T = T_\kappa^0, P = P_0$ и $T = T_{кр}, P = P_{кр}$) имеет вид:

$$\ln P_0 = A - \frac{B}{T_\kappa^0}, \quad (1.13)$$

$$\ln P_{кр} = A - \frac{B}{T_{кр}}. \quad (1.14)$$

Решением (1.13) и (1.14) относительно A и B является:

$$B = \frac{\ln(P_{кр}/P_0)}{1/T_\kappa^0 - 1/T_{кр}} \quad A = \ln P_0 + \frac{B}{T_\kappa^0}, \quad (1.15)$$

Уравнения (1.12) посредством $\frac{(1.12)-(1.13)}{(1.14)-(1.13)}$ можно привести к следующему безразмерному комплексированному виду со шкалой измерений и диапазоном варьирования от 0 до 1:

$$\frac{\ln(P_T^{n,n}/P_0)}{\ln(P_{кр}/P_0)} = \frac{1 - T_\kappa^0/T}{1 - T_\kappa^0/T_{кр}} \quad (1.16)$$

4. Имеющийся массив экспериментальных значений $P_T^{n,n}$ в интервале температур от T_κ^0 до $T_{кр}$ далее используется для оценки адекватности полученной универсальной термобарической модели свойств. В случае неудовлетворительной ее адекватности можно ввести поправочный коэффициент (см. § 3.1), рассчитываемый по регрессионным уравнениям.

Следовательно, метод формально-детерминированного моделирования ФХС веществ включает в себя и недетерминированную — стохастическую составляющую модели.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

2.1. Краткие определения моделируемых характеристических констант углеводородов и нефтяных систем

Как было показано в п. 1.1, к характеристическим константам углеводородных систем относятся стандартные (T_c^0 , ρ_4^{20} , n_D^{20} , L_{inc}^0 , η_{20} и др.) и критические ($T_{кр}$, $P_{кр}$, $V_{кр}$, $z_{кр}$, $\rho_{кр}$ и др.) константы, а также их молярная масса (M).

Плотность — это один из важнейших и широко употребляемых показателей качества углеводородов и нефтяных систем. На первых этапах развития нефтяной промышленности она была единственным показателем качества сырых нефтей, в частности содержания керосина. Плотность в совокупности с другими константами позволяет ориентировочно оценить химический и фракционный состав нефти, компонентов и товарных нефтепродуктов. Величина плотности входит составной частью во многие формулы для технологических и механических расчетов аппаратов и процессов переработки углеводородных систем при определенной температуре. Кроме того, плотность является нормируемым показателем для многих товарных нефтепродуктов.

Плотность определяется как масса единицы объема вещества при определенной температуре ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$ или $\text{г}/\text{мл}$). На практике чаще используют относительную плотность ρ_4^{20} — безразмерную величину, численно равную отношению плотности жидкости (нефти) при 20°C к плотности воды при 4°C . Поскольку плотность воды при 4°C равна единице, числовые значения абсолютной и относительной плотности совпадают.

В некоторых странах за стандартную принята температура нефти и воды, равная 60°F , что соответствует $15,5^\circ\text{C}$, и относительную плотность обозначают ρ_{15}^{15} . Взаимный пересчет значений ρ_4^{20} и ρ_{15}^{15} производится по формуле:

$$\rho_{15}^{15} = 0,0093 + 0,994\rho_4^{20}. \quad (2.1)$$

В США, Англии и других странах широко используется величина плотности в градусах API, связанная с ρ_{15}^{15} соотношением:

$$^\circ API = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 \quad (2.2)$$

Плотность газа при стандартных условиях ($P = 0,1$ МПа, температура $t = 0^\circ\text{C}$) принято определять как частное от деления его молярной массы (M) на объем 1 кмоль, т. е. 22,4:

$$\rho_{г'}^0 = \frac{M}{22,4}. \quad (2.3)$$

Обычно определяют относительную плотность газов как отношение абсолютной плотности газа к плотности воздуха ($\rho_{возд}^0 = 1,293$).

Коэффициент (показатель) преломления света n_D^{20} — важная константа, которая в сочетании с плотностью и молярной массой позволяет судить о приближенном групповом составе нефтяных систем. Для определения показателя преломления в лабораторных условиях используются рефрактометры. Основные достоинства анализа n_D^{20} — быстрота, высокая точность, исключительно малая навеска жидкости (2–3 капли). Практическая значимость показателя преломления состоит в том, что по величине n_D^{20} судят об эффективности очистки нефтепродуктов, например масляных дистиллятов.

Между коэффициентом преломления и плотностью в ряду гомологов углеводородов существует симбатная зависимость. Величина показателя преломления, как и плотности углеводородов нефтяных систем, тем меньше, чем больше в их элементном составе водорода. В этой связи при одинаковой молярной массе наибольшим n_D^{20} и ρ_4^{20} обладают арены, наименьшим — алканы (см. рис. 1.2).

Показатель преломления смеси углеводородов является аддитивной функцией от ее объемного состава.

Молярная масса (M) — важнейшая константа, представляет собой массу (кг) одного кмоль химического вещества. Истинное значение M может быть подсчитано только для индивидуальных химических веществ с известным элементным составом. Применительно к сложным многокомпонентным углеводородным системам определяют усредненную молярную массу (\bar{M}) экспериментально (криоскопическим методом) или рассчитывают по эмпирическим формулам. Чем уже фракционный состав ($t_{кк} - t_{нк}$) нефтяных систем, тем точнее будет определена \bar{M} .

Существует симбатная зависимость \bar{M} от плотности (ρ_4^{20}), температуры кипения (T_c^0) и показателя преломления (см. рис. 1.2). В этой связи большинство предложенных номограмм и формул для расчетов M основано на

функциональной зависимости $M = f(T_k^0, \rho_4^{20}, n_D^{20})$. В учебно-технической литературе по нефтехимтехнологии из расчетных методов определения \bar{M} широкое применение получили применительно к алкановым углеводородам однофакторные формулы:

— Б. П. Воинова [31]:

$$M = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2, \quad (2.4)$$

где t_{cp} — среднемольная температура кипения, °C;

— Крэгго [4]:

$$M = 44,29 \frac{\rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}. \quad (2.5)$$

Применительно к углеводородным системам предложены следующие двухфакторные формулы:

— Б. П. Воинова и А. С. Эйгенсона [2–4]:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{cp} + (0,0003K - 0,00245)t_{cp}^2, \quad (2.6)$$

где K — характеризующий фактор (или фактор парафинистости Ватсона), вычисляемый по формуле

$$K = 1,216 \frac{\sqrt[3]{T_{cp}}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (2.6a)$$

с пересчетом ρ_{15}^{15} в ρ_4^{20} по формуле (2.1), где T_{cp} измеряется в К.

Средние значения K для нефтяных дистиллятов следующие:

парафинистые	12,5–13,0
нафтено-ароматические	10–11
ароматические	~10

— Мамедова [3]:

$$\bar{M} = 1,9914 + 1,9764 \cdot 10^{-3} t_{cp} + \lg(n_D^{20} - \rho_4^{20}); \quad (2.7)$$

— БашНИИ НП [33]:

$$\bar{M} = (160 - 5K) - 0,075t_{cp} + 0,00156Kt_{cp}^2. \quad (2.8)$$

Формулы (2.4) и (2.5) применимы только для n -алканов с числом углеродных атомов от 4 до 15. Формула Воинова — Эйгенсона (2.6) теоретически легитимна, более универсальна и характеризуется достаточно высокой адекватностью.

Молярная масса смеси нефтяных фракций рассчитывается по правилу аддитивности исходя из фракционного состава и молярных масс компонентов (см. гл. 4).

Теплота (энтальпия) испарения (парообразования) $L_{ис}^0$ — количество тепла, необходимое для испарения единицы массы жидкости при стандартной температуре кипения с образованием насыщенного пара.

Поскольку нефтяные фракции являются сложными смесями углеводородов, при их испарении тепло затрачивается не только на испарение, но и на нагрев более высококипящих компонентов до температур их кипения. Поэтому $L_{ис}^0$ для нефтяных систем в отличие от индивидуальных углеводородов является понятием условным.

Для расчетов $L_{ис}^0$ предложены следующие полуэмпирические формулы:

— Трутона — Кистяковского:

$$L_{ис}^0 = \frac{kT_k^0}{M}, \quad (2.9)$$

$$k = 36,63 + 19,1311 \lg T_k^0; \quad (2.9a)$$

— Джиаколоне — Нернста:

$$L_{ис}^0 = \frac{\psi RT_k^0 \ln(P_{кр}/P_0)}{1 - T_k^0/T_{кр}}, \quad (2.10)$$

$$\psi = 1 - \frac{P_0}{P_{кр}}. \quad (2.10a)$$

Теплота парообразования жидкости уменьшается с повышением температуры и становится равной нулю в критической точке.

Вязкость (текучесть) является показателем сил внутреннего трения газов и жидкостей, которое противодействует любому динамическому изменению в движении потока. Согласно закону Ньютона, сила трения f пропорциональна площади сопротивления слоев S и градиенту скоростей перемещения одного слоя относительно другого $\frac{dV}{dx}$, где x — расстояние между слоями:

$$f = \frac{\eta S dV}{dx}. \quad (2.11)$$

Коэффициент пропорциональности η называется коэффициентом динамической вязкости или просто динамической вязкостью. Она имеет размерность «сила · время/длина²», в системе СИ — Н/м² и Па · с. Внесистемной единицей является пуаз (Пз) и его дольные единицы — сантипуаз (сПз) и т. д., причем 1 Пз = 0,1 Н · с/м².

Отношение динамической вязкости к плотности называется кинематической вязкостью ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (2.12)$$

которая выражается в м²/с, стоксах (Ст) и сантистоксах (сСт):

$$1 \text{ сСт} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Знание вязкости и вязкостно-термобарических свойств необходимо для решения как практических задач, связанных с расчетом гидравлического сопротивления в трубопроводах, теплообменных и реакционных аппаратах промышленных установок, так и научных проблем, посвященных выяснению закономерностей межмолекулярного взаимодействия. Вязкость и вязкостно-температурные свойства являются показателями эксплуатационных качеств смазочных масел. Среди классов углеводородов наименьшую вязкость имеют *n*-алканы, наибольшую — цикланы, а арены занимают промежуточное положение. Возрастание числа циклов и удлинение боковых цепей у аренов и цикланов приводит к повышению их вязкости.

В практике нефтепереработки и в технологических расчетах преимущественно используют кинематическую вязкость ν . Для определения ν применяют стандартные приборы — вискозиметры, основанные на определении времени истечения жидкости через капилляр.

Для расчетов вязкости индивидуальных углеводородных газов и смесей их паров применяют формулу Фроста:

$$\eta_0 = T(6,6 - 2,2 \lg M) \cdot 10^{-8} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (2.13)$$

В случае высоковязких нефтепродуктов применяют условную вязкость (ВУ). ВУ измеряют в условных градусах-ВУ или градусах Энглера — °Е.

Вязкость смеси жидкостей не является аддитивным свойством, поэтому расчеты η осуществляют по специально составленным номограммам.

Критические (псевдокритические) константы. Состояние вещества, при котором исчезает различие между его жидкой и паровой фазами, называется критическим.

Критическая температура ($T_{кр}$), названная Д. И. Менделеевым абсолютной температурой кипения, — температура, при которой газ или пар

не может быть переведен в жидкое состояние даже при сверхкритическом давлении. При температурах свыше $T_{кр}$ вещество переходит в сверхкритическое состояние без кипения и парообразования (фазовый переход 2-го рода), при котором теплота испарения, поверхностное натяжение и энергии межмолекулярного взаимодействия равны нулю. Для веществ, находящихся в сверхкритическом состоянии, не применимы закономерности абсорбции, адсорбции, экстракции и ректификации. Их в смесях с «докритическими» жидкостями можно разделить лишь гравитационным отстоем.

Критическое давление ($P_{кр}$) — давление насыщенных паров химических веществ при $T_{кр}$.

Критический объем ($V_{кр}$) — удельный объем паров, занимаемый веществом при критических температуре и давлении.

Плотность веществ в критическом состоянии называется **критической ($\rho_{кр}$)**.

Коэффициент сжимаемости z — поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность реальных газов и паров, вводимый в уравнение Клапейрона — Менделеева (1.2).

$z_{кр}$ — критический коэффициент сжимаемости реальных газов при $T = T_{кр}$, $P = P_{кр}$.

Критические константы для смесей веществ, например нефтяных фракций, называются **псевдокритическими**.

Значения критических констант ($\Phi_{кр}$) для индивидуальных углеводородов и органических веществ приводятся в справочной литературе [32–33], (см. прил. П. 9).

В научно-технической литературе по нефтехимтехнологии значения критических констант для углеводородных систем определяют по номограммам $\Phi_{кр} = f(M, T_{к}^0, \rho_4^{20})$ или приближенным эмпирическим формулам [2–4]:

— Гульдберга:

$$T_{кр} = T_{к}^0 \cdot \frac{3}{2}; \quad (2.14)$$

$$t_{кр} = at_{оп} + b, \quad (2.14a)$$

где $a = 1 - 1,05$ и $b = 160 - 208$;

$$P_{кр} = \frac{kT_{кр}}{M}, \quad (2.15)$$

где $k = 5-7$.

2.2. Математические модели для расчетов молярной массы и характеристических констант *n*-алканов (парафиновых углеводородов)

В соответствии с П. 5 (§ 1.2) для расчетов молярной массы и характеристических констант применительно к индивидуальным *n*-алканам и узким фракциям парафинистых нефтяных систем ($\Phi_{ij}^{n,a}$) разработана следующая однофакторная модель:

$$\Phi_{ij}^{n,a} = \alpha_0 \chi_{ij} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\chi_{ij}} + \alpha_3 \chi_{ij} \right), \quad (2.16)$$

где χ_{ij} — стандартные константы ($M, T_x^0, n_D^{20}, \rho_4^{20}, L_{bc}^0, \eta_{20}$), $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов по массиву экспериментальных (справочных) данных χ_{ij} .

Результаты проведенных по (2.16) расчетов характеристических констант $\Phi_{ij}^{n,a}$ приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 — Значения коэффициентов модели для расчетов Φ_{ij} *n*-алканов

№ п/п	Математические модели	α_0	α_1	α_2	α_3
2.16.1	$M = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	10,19	1,3827	0,5382	0,0574
2.16.2	$M = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	$4,39 \cdot 10^4$	-79,2835	22,1467	91,9949
2.16.3	$M = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	86,37	-5509,5	2731,6	2792,8
2.16.4	$T_x^0 = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	34,703	0,5366	-1,4339	$-7,7 \cdot 10^{-5}$
2.16.5	$T_x^0 = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	$7,57 \cdot 10^3$	-42,9542	12,3802	47,9368
2.16.6	$T_x^0 = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	341,77	-1732,2	852,1	888,43
2.16.7	$\rho_4^{20} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	0,0251	0,6772	7,1973	$-3,37 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 2.1

№ п/п	Математические модели	α_0	α_1	α_2	α_3
2.16.8	$\rho_4^{20} = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	2,06	0,7660	-4,8225	-0,0846
2.16.9	$\rho_4^{20} = \alpha_0 n_D^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_D^{20}} + \alpha_3 n_D^{20} \right)$	6,03	217,9473	-178,2743	-69,2691
2.16.10	$n_D^{20} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	1,6776	-0,02073	-2,1002	$4,97 \cdot 10^{-6}$
2.16.11	$n_D^{20} = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	0,9178	0,1783	0,5498	-0,0031
2.16.12	$n_D^{20} = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	1,567	-0,0324	0,0632	0,3802
2.16.13	$T_{xp} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	163,85	0,3004	-3,6650	$-4,9 \cdot 10^{-5}$
2.16.14	$T_{xp} = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	149,68	0,8566	0,5590	-0,0079
2.16.15	$T_{xp} = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	$3,55 \cdot 10^3$	-22,8052	6,6223	26,4289
2.16.16	$T_{xp} = \alpha_0 n_D^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_D^{20}} + \alpha_3 n_D^{20} \right)$	$12,21 \cdot 10^{-4}$	-797,3572	650,0123	265,6377
2.16.17	$P_{xp} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	586,22	-0,5918	-3,4868	$-3,4 \cdot 10^{-4}$
2.16.18	$P_{xp} = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	95,74	-0,0197	-1,3143	-0,1516
2.16.19	$P_{xp} = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	0,0064	194,4033	-56,4935	-195,6918
2.16.20	$P_{xp} = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	30,36	10059,0	-5045,6	-5022,7
2.16.21	$z_{xp} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	$3,689 \cdot 10^{-3}$	0,8560	14,1972	$-7,37 \cdot 10^{-1}$
2.16.22	$z_{xp} = \alpha_0 \tau_x \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_x} + \alpha_3 \tau_x \right)$	2,83	0,7827	-7,2284	-0,1755

№ п/п	Математические модели	α_0	α_1	α_2	α_3
2.16.23	$z_{sp} = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	0,0136	71,7826	-20,3814	-72,7610
2.16.24	$z_{sp} = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	0,26	6167,1	-3098,2	-3068,8
2.16.25	$L_{uc}^0 = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	438,49	0,6339	-0,8051	$-7,2 \cdot 10^{-5}$
2.16.26	$L_{uc}^0 = \alpha_0 \tau_k \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_k} + \alpha_3 \tau_k \right)$	$23,66 \cdot 10^2$	1,1066	-0,7765	-0,0028
2.16.27	$L_{uc}^0 = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	$23,76 \cdot 10^4$	-46,1158	13,1504	52,5701
2.16.28	$L_{uc}^0 = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	$68,88 \cdot 10^2$	-1838,4	898,5	949,41
2.16.29	$\eta_{20} = \alpha_0 M \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{M} + \alpha_3 M \right)$	$5,929 \cdot 10^{-4}$	3,4282	46,4348	$4,58 \cdot 10^{-4}$
2.16.30	$\eta_{20} = \alpha_0 \tau_k \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_k} + \alpha_3 \tau_k \right)$	0,2052	0,9013	-0,515	1,9584
2.16.31	$\eta_{20} = \alpha_0 \rho_4^{20} \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\rho_4^{20}} + \alpha_3 \rho_4^{20} \right)$	$4,051 \cdot 10^4$	-327,885	89,4982	367,8239
2.16.32	$\eta_{20} = \alpha_0 n_0 \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{n_0} + \alpha_3 n_0 \right)$	0,3153	-21741,16	10746,255	11019,327

Примечание. $\tau_k = \frac{T_k^0}{100}$; $n_0 = \frac{n_D^{20}}{1,37436}$.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений $\Phi_{ij}^{n,n}$ представлено в табл. 2.2 и 2.3, где видно, что модели (2.16.1–2.16.32) характеризуются исключительно высокой адекватностью ($\Delta_{sp} < 1\%$).

Таблица 2.2 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений Φ_{ij} для *n*-октана и *n*-пентадекана

№ п/п	Φ_i	<i>n</i> -октан			<i>n</i> -пентадекан		
		Φ_i (эксп.)	Φ_i (расч.)	Δ , %	Φ_i (эксп.)	Φ_i (расч.)	Δ , %
2.16.1	$M_i = f(\tau)$	114,22	114,15	0,06	212,42	212,49	-0,03
2.16.2	$M_i = f(\rho_4^{20})$	114,22	114,08	0,12	212,42	214,46	-0,96
2.16.3	$M_i = f(n_0)$	114,22	114,02	0,17	212,42	213,43	-0,43
2.16.4	$T_s^0 = f(M)$	398,82	398,68	0,04	543,76	543,71	0,01
2.16.5	$T_k^0 = f(\rho_4^{20})$	398,82	398,36	0,12	543,76	546,28	-0,46
2.16.6	$T_s^0 = f(n_0)$	398,82	398,17	0,16	543,76	542,92	0,15
2.16.7	$\rho_4^{20} = f(M)$	0,703	0,698	0,76	0,769	0,773	-0,46
2.16.8	$\rho_4^{20} = f(\tau)$	0,703	0,700	0,47	0,769	0,770	-0,17
2.16.9	$\rho_4^{20} = f(n_D^{20})$	0,703	0,703	0,07	0,769	0,768	0,16
2.16.10	$n_D^{20} = f(M)$	1,39743	1,39754	-0,01	1,43190	1,43184	0
2.16.11	$n_D^{20} = f(\tau)$	1,39743	1,39720	0,02	1,43190	1,43164	0,02
2.16.12	$n_D^{20} = f(\rho_4^{20})$	1,39743	1,39754	-0,01	1,43190	1,43231	-0,03
2.16.13	$T_{sp} = f(M)$	568,76	568,92	-0,03	706,80	706,58	0,03
2.16.14	$T_{sp} = f(\tau)$	568,76	568,94	-0,03	706,80	706,52	0,04
2.16.15	$T_{sp} = f(\rho_4^{20})$	568,76	569,19	-0,08	706,80	709,47	-0,38
2.16.16	$T_{sp} = f(n_D^{20})$	568,76	568,56	0,04	706,80	706,81	0
2.16.17	$P_{sp} = f(M)$	25,35	25,56	-0,83	15,50	15,30	1,32
2.16.18	$P_{sp} = f(\tau)$	25,35	25,59	-0,94	15,50	15,23	1,76
2.16.19	$P_{sp} = f(\rho_4^{20})$	25,35	25,53	-0,72	15,50	15,02	3,08
2.16.20	$P_{sp} = f(n_0)$	25,35	25,57	-0,87	15,50	15,22	1,78
2.16.21	$z_{sp} = f(M)$	0,259	0,258	0,55	0,230	0,224	2,62
2.16.22	$z_{sp} = f(\tau)$	0,259	0,259	0	0,230	0,223	3,11
2.16.23	$z_{sp} = f(\rho_4^{20})$	0,259	0,259	0	0,230	0,224	2,39
2.16.24	$z_{sp} = f(n_0)$	0,259	0,259	0	0,230	0,222	3,59
2.16.25	$L_{uc}^0 = f(M)$	8225	8221	0,05	11820	11824	-0,03
2.16.26	$L_{uc}^0 = f(\tau)$	8225	8225	0	11820	11792	0,23
2.16.27	$L_{uc}^0 = f(\rho_4^{20})$	8225	8217	0,10	11820	11861	-0,35

№ п/п	Φ_i	н-октан			н-пентадекан		
		Φ_i (эксп.)	Φ_i (расч.)	Δ , %	Φ_i (эксп.)	Φ_i (расч.)	Δ , %
2.16.28	$L_{ок}^0 = f(n_0)$	8225	8219	0,07	11820	11813	0,06
2.16.29	$\eta_{20} = f(M)$	0,546	0,548	-0,35	2,841	2,841	0
2.16.30	$\eta_{30} = f(\tau)$	0,546	0,547	-0,22	2,841	2,845	-0,15
2.16.31	$\eta_{20} = f(\rho_4^{20})$	0,546	0,537	1,56	2,841	2,937	-3,39
2.16.32	$\eta_{20} = f(n_0)$	0,546	0,537	1,56	2,841	2,876	-1,25

Таблица 2.3 — Значение коэффициентов моделей для расчетов характеристических констант углеводородов

№ п/п	Φ_{ij}	λ_0	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
$\Phi_{ij} = \lambda_0 \tau_i \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{\tau_x} + \lambda_3 \tau_x + \lambda_4 \rho_4^{20} + \lambda_5 (\rho_4^{20})^2 \right)$							
2.18.1	M	$8,83 \cdot 10^{-3}$	3,0454	15,4936	0,1148	-0,7493	0,0348
2.18.2	$T_{кр}$	1251,04	-0,3111	-3,9903	-0,0404	2,0781	-1,1315
2.18.3	$P_{кр}$	$6,8 \cdot 10^7$	-5,8670	-30,6852	-0,3645	9,4205	-4,7189
2.18.4	$Z_{кр}$	1653,30	-0,4351	-22,2703	-0,2945	2,0752	-1,2199
$\Phi_{ij} = \lambda_0 \tau_i \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{\tau_x} + \lambda_3 \tau_x + \lambda_4 n_D^{20} + \lambda_5 (n_D^{20})^2 \right)$							
2.18.5	M	$6,4 \cdot 10^{-4}$	8,1138	22,4443	0,1993	-6,9090	1,9859
2.18.6	$T_{кр}$	2539,56	-13,3750	-5,5893	-0,0528	18,7734	-6,3138
2.18.7	$P_{кр}$	$5,9 \cdot 10^9$	-73,9096	-40,6414	-0,4356	96,3248	-32,1154
2.18.8	$Z_{кр}$	3032,9	-12,3016	-23,6584	-0,3057	17,2945	-5,8842
$\Phi_{ij} = \lambda_0 M \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{M} + \lambda_3 M + \lambda_4 \rho_4^{20} + \lambda_5 (\rho_4^{20})^2 \right)$							
2.18.9	$T_{кр}$	6,47	0,6386	12,0320	$-0,287 \cdot 10^{-1}$	0,4651	-0,1956
2.18.10	$P_{кр}$	8,52	-0,7256	20,1158	$-0,761 \cdot 10^{-3}$	1,9562	-1,0155
2.18.11	$Z_{кр}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$	1,1274	23,8364	$-0,949 \cdot 10^{-3}$	0,3944	-0,2422
$\Phi_{ij} = \lambda_0 M \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{M} + \lambda_3 M + \lambda_4 n_D^{20} + \lambda_5 (n_D^{20})^2 \right)$							
2.18.12	$T_{кр}$	3,97	-3,2613	14,5685	$-0,324 \cdot 10^{-3}$	5,5974	-1,8463
2.18.13	$P_{кр}$	3,93	-13,1888	24,5806	$-0,82 \cdot 10^{-1}$	18,0978	-6,0534
2.18.14	$Z_{кр}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-0,9599	23,6289	$-0,943 \cdot 10^{-3}$	3,0650	-1,0527

Симбатная однофакторная взаимозависимость характеристических и стандартных констант типа (2.16) обуславливается простотой химической структуры (конституции) *n*-алканов: их молекулы (кроме метана и этана) состоят только из $-CH_3$ и $-CH_2$ структурных составляющих (СС); углеродные атомы их соединены между собой лишь ковалентной (σ) связью. Это обстоятельство позволяет разрешить исключительно сложную проблему оценки влияния конституции молекул на ФХС углеводородных систем и, что особенно важно, для нефтяных систем с неустановленной химической структурой, используя *n*-алканы в качестве аналоговых (эталонных) веществ. В этой связи нами в работах [34–37] вводилось удобное для целей моделирования ФХС углеводородных систем понятие: изомольный алкановый коэффициент ($K_{ин}$) — показатель, численно равный отношению характеристических констант углеводорода (или узкой фракции парафинистой нефти) и *n*-алкана с идентичной молярной массой, принятого в качестве эталонного вещества:

$$K_{ин} = \frac{\Phi_{ij}}{\Phi_{ij}^{н.а.}} \quad M_{ij} = \text{idem.} \quad (2.17)$$

Откуда $\Phi_{ij} = K_{ин} \cdot \Phi_{ij}^{н.а.}$.

Для расчетов $K_{ин}$ нами разработаны два метода:

- конститутивный, основанный на принципе аддитивности парциальных значений (инкрементов) структурных составляющих молекул индивидуальных углеводородов [37];
- аналоговый, который базируется на использовании в качестве исходных информационных параметров стандартной температуры кипения (T_k^0) и относительной плотности (ρ_4^{20}) или показателя преломления (n_D^{20}) углеводородных систем [36]:

$$K_{ин} = f(T_k^0, \rho_4^{20}) \quad \text{или} \quad K_{ин} = f(T_k^0, n_D^{20}). \quad (2.17a)$$

В данной работе конститутивный и аналоговый методы моделирования и расчетов характеристических констант не рассматриваются.

Применительно к нефтяным системам — многокомпонентным смесям углеводородов с неустановленным молекулярным строением — предлагается двухфакторная модель информативного типа.

2.3. Математические модели для расчетов молярной массы и характеристических констант углеводородных систем

Как указывалось в § 1.2, для расчетов M_{ij} и Φ_{ij} углеводородных систем, применимы в соответствии с П. 6 лишь двухфакторные математические модели типа (1.8) и (1.10).

Для расчета динамической вязкости алканов, аренов, цикланов нами разработана следующая двухфакторная модель:

$$\eta_{20} = \varphi \tau_k \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau_k} + \alpha_2 \tau_k + \alpha_3 \rho_4 \right), \quad (2.18.15)$$

где $\tau_k = \frac{T_k^0}{293,16}$.

	φ	α_0	α_1	α_2	α_3
Алканы	0,2133	1,4271	-1,6114	1,5497	0,992
Арены	43,8737	362,896	-313,0118	-131,1523	36,7543
Цикланы	0,1392	-249,8577	138,128	53,1493	104,4184

Для расчетов коэффициента динамической вязкости газоконденсатов η_{20} (сПз) [32] разработаны следующие модели:

$$\eta_{20} = 0,1941 \tau_k \left[57,16 + \frac{1,907}{\tau_k} + 0,35 \tau_k - 151,65 \rho_4^{20} + 104,13 (\rho_4^{20})^2 \right], \quad (2.18.16)$$

$$\eta_{20} = 0,2448 \tau_k \left[408,34 - \frac{1,43}{\tau_k} - 0,18 \tau_k - 581,67 n_D^{20} + 209,27 (n_D^{20})^2 \right]. \quad (2.18.17)$$

Результаты моделирования характеристических констант углеводородных систем приведены в табл. 2.4–2.7. Как видно из табл. 2.4, предложенные нами формулы (2.18.1, 2.18.5) для расчетов молярной массы углеводородных систем характеризуются высокой адекватностью по сравнению с формулами Воинова — Эйгенсона (2.6), Мамедова (2.7) и БашНИИ НП (2.8).

Из представленных в табл. 2.5–2.7 результатов сопоставительных расчетов критических констант и вязкости углеводородных систем следует вывод о высокой адекватности и универсальности предложенных нами формул 2.18.2–2.18.16.

Таблица 2.4 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений молярной массы узких фракций различных нефтей и газоконденсатов

Узкие фракции, °С	Экспериментальные значения			Значения $M_{рас} / \Delta$, %, рассчитанные по формулам				
	ρ_4^{20}	n_D^{20}	$M_{рас}$	(2.8)	(2.7)	(2.6)	(2.18.1)	(2.18.5)
<i>Ставропольская нефть</i>								
фр. 60–85	0,7070	1,3978	88	104/-18,7	94/-6,4	89/-0,9	87/1,4	86/2,5
фр. 85–100	0,7296	1,4087	98	110/-11,9	101/-2,7	97/0,7	97/0,7	96/2,5
фр. 100–120	0,7447	1,4160	107	115/-7,5	108/-0,5	106/1,1	106/1,1	104/2,6
фр. 120–140	0,7526	1,4232	119	122/-2,7	118/1,3	117/1,4	117/1,4	114/4,0
фр. 140–150	0,7551	1,4240	128	129/-0,4	125/2,1	127/0,8	126/1,8	123/4,0
фр. 150–160	0,7689	1,4325	132	134/-1,2	130/1,5	132/0,0	130/1,4	127/3,8
фр. 210–220	0,7867	1,4400	173	171/1,4	167/3,3	177/-2,4	167/3,4	164/5,4
фр. 270–280	0,8133	1,4558	216	222/-2,8	215/0,4	230/-6,3	207/4,1	205/5,0
фр. 330–340	0,8336	1,4669	265	289/-8,9	277/-4,6	293/-10,7	256/3,5	260/1,7
фр. 340–350	0,8287	1,4626	272	303/-11,3	290/-6,7	309/-13,4	267/1,7	275/-0,9
<i>Арланская товарная нефть</i>								
фр. 110–120	0,7320	1,4132	105	116/-10,5	112/-6,3	110/-4,7	110/-4,7	108/-2,5
фр. 140–150	0,7583	1,4262	125	129/-2,9	125/0,0	127/-1,3	125/0,0	122/2,1
фр. 190–200	0,7962	1,4466	150	156/-4,2	152/-1,6	159/-5,7	152/-1,2	148/1,2
<i>Туймазинская нефть</i>								
фр. 150–160	0,7660	1,4311	128	133/-4,3	130/-1,8	133/-3,6	131/-2,0	127/0,6
фр. 200–210	0,8050	1,4505	160	163/-1,8	158/1,2	165/-3,3	157/1,9	154/4,0
фр. 240–250	0,8260	1,4604	188	193/-2,6	186/1,2	197/-4,5	181/3,7	179/4,8
<i>Вуктыльский газоконденсат</i>								
фр. 95–122	0,7357	1,4130	102	114/-11,9	108/-5,7	106/-3,6	106/-3,6	104/-1,9
фр. 122–150	0,7532	1,4227	119	125/-4,7	121/-1,3	121/-1,9	120/-1,2	118/0,9
фр. 220–234	0,8148	1,4520	165	179/-8,3	172/-4,4	182/-10,6	170/-3,3	168/-2,1
<i>Оренбургский газоконденсат</i>								
фр. 60–95	0,6829	1,3870	92	104/-12,6	98/-6,1	94/-1,9	92/0,0	90/1,8
фр. 122–150	0,7570	1,4253	118	125/-5,7	120/-1,9	121/-2,4	120/-1,6	117/0,6

Таблица 2.5 — Сравнение экспериментальных и рассчитанных по формулам (2.18.2–2.18.14) значений критических констант (Φ_{sp} / Δ , %) некоторых индивидуальных углеводородов

Φ_{sp}	Формула	2,4-диметилпентан $T_{sp} = 519,73 \text{ К}$ $P_{sp} = 27,91 \text{ кг/см}^2$ $z_{sp} = 0,265$	Метилциклогексан $T_{sp} = 572,12 \text{ К}$ $P_{sp} = 35,40 \text{ кг/см}^2$ $z_{sp} = 0,269$	Этилбензол $T_{sp} = 617,09 \text{ К}$ $P_{sp} = 36,80 \text{ кг/см}^2$ $z_{sp} = 0,263$	1,2,4-триметилбензол $T_{sp} = 649,05 \text{ К}$ $P_{sp} = 32,96 \text{ кг/см}^2$ $z_{sp} = 0,260$
$T_{sp}, \text{ К}$	2.18.2	519,21/0,10	566,89/0,91	618,25/-0,19	650,71/-0,26
	2.18.6	519,07/0,13	561,62/0,96	618,71/-0,26	647,71/0,21
	2.18.9	519,21/0,10	566,89/0,91	618,25/-0,19	650,71/-0,26
	2.18.12	519,07/0,13	566,62/0,96	618,71/-0,26	647,71/0,21
	2.18.3	28,35/-1,57	34,80/1,69	36,97/-0,47	32,61/1,05
	2.18.7	28,36/-1,60	34,73/1,88	37,37/-1,55	32,09/2,62
	2.18.10	28,35/-1,57	34,80/1,69	36,97/-0,47	32,61/1,05
	2.18.13	28,36/-1,60	34,73/1,88	37,37/-1,55	32,09/2,62
	2.18.4	0,261/1,46	0,268/0,45	0,266/-0,96	0,260/0,0
	2.18.8	0,261/1,46	0,268/0,45	0,266/-0,96	0,258/0,61
	2.18.11	0,261/1,46	0,268/0,45	0,266/-0,96	0,260/0,0
	2.18.14	0,261/1,46	0,268/0,45	0,266/-0,96	0,258/0,61
$P_{sp}, \text{ кг/см}^2$					
z_{sp}					

Таблица 2.6 — Сравнение экспериментальных и расчетных по формуле (2.18.15) значений вязкости углеводородов при 20 °С

Название углеводорода	η_{20} (эксп.), сПз	η_{20} (расч.), сПз	Δ , %
<i>Алканы</i>			
n-Пентан	0,24	0,239	0,30
2-Метилбутан (изопентан)	0,224	0,225	-0,55
n-Гексан	0,307	0,314	-2,15
2-Метилпентан	0,298	0,291	2,26
n-Гептан	0,417	0,414	0,70
2-Метилгексан	0,379	0,382	-0,79
n-Октан	0,546	0,545	0,18
n-Нонан	0,714	0,712	0,33
n-Декан	0,907	0,920	-1,41
n-Ундекан	1,182	1,177	0,46
n-Додекан	1,492	1,489	0,21
n-Тридекан	1,878	1,866	0,65
n-Тетрадекан	2,322	2,323	-0,05
n-Пентадекан	2,841	2,849	-0,28
n-Гексадекан	3,451	3,470	-0,55
n-Гептадекан	4,209	4,196	0,32
<i>Арены</i>			
Бензол	0,649	0,649	0,00
Метилбензол (толуол)	0,584	0,584	-0,06
Этилбензол	0,671	0,667	0,53
1,2-Диметилбензол (о)	0,804	0,799	0,62
1,3-Диметилбензол (м)	0,615	0,647	-5,24
1,4-Диметилбензол (п)	0,648	0,623	3,91
<i>Цикланы</i>			
Циклопентан	0,439	0,435	0,89
Метилциклопентан	0,505	0,535	-6,01
Этилциклопентан	0,565	0,614	-8,72
Пропилциклопентан	0,679	0,617	9,10
Циклогексан	0,979	0,926	5,36
Метилциклогексан	0,731	0,680	6,95
Этилциклогексан	0,843	0,918	-8,84
Пропилциклогексан	1,004	1,013	-0,87
Бутилциклогексан	1,287	1,282	0,41

Таблица 2.7 — Сравнение экспериментальных и расчетных по формуле (2.18.16) значений вязкости фракций газоконденсатов при 20 °С

Фракции газоконденсатов, в °С	η_{20} (эсп.), сПз	η_{20} (расч.), сПз	Δ , %
60–95 (Вуктыльского)	0,3904	0,3998	–2,41
95–122 (Вуктыльского)	0,5257	0,5391	–2,56
122–150 (Вуктыльского)	0,6932	0,7040	–1,56
150–175 (Вуктыльского)	0,9270	0,8979	3,14
175–200 (Вуктыльского)	1,1790	1,1528	2,23
60–95 (Оренбургского)	0,3841	0,4097	–6,68
95–122 (Оренбургского)	0,5471	0,5392	1,44
122–150 (Оренбургского)	0,7711	0,7095	7,99
95–122 (Опошнянского)	0,5637	0,5659	–0,39
122–150 (Опошнянского)	0,7009	0,7956	–13,51
150–175 (Опошнянского)	1,2645	1,1275	10,84
175–200 (Опошнянского)	1,8616	1,7235	7,42
200–225 (Опошнянского)	2,5091	2,6514	–5,67
225–250 (Опошнянского)	4,1765	4,0610	2,77
60–95 (Солоховского)	0,4267	0,3953	7,36
95–122 (Солоховского)	0,6004	0,5546	7,63
122–150 (Солоховского)	0,6782	0,7512	–10,76
150–175 (Солоховского)	0,9464	1,0183	–7,59
175–200 (Солоховского)	1,3390	1,3770	–2,84
200–225 (Солоховского)	1,9630	1,9942	–1,59
225–250 (Солоховского)	2,7009	2,8924	–7,09
250–275 (Солоховского)	4,2265	4,1351	2,16

ГЛАВА 3

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТОВ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

При проектировании процессов и аппаратов нефтегазопереработки возникает необходимость в расчетах ФХС перерабатываемого сырья и продуктов его переработки при тех значениях термобарических параметров, при которых проводится технологический процесс.

3.1. Термические модели

3.1.1. Модели для расчетов давления насыщенного пара жидкостей

Формально-детерминированная модель. В § 1.2 была выведена термическая модель для расчетов ДНП в интервале температур от T_{κ}^0 до $T_{\kappa p}$:

$$\ln \left(\frac{P_T^{n,n} / P_0}{P_{\kappa p} / P_0} \right) = \frac{1 - T_{\kappa}^0 / T}{1 - T_{\kappa}^0 / T_{\kappa p}} \quad (1.16)$$

Обозначим

$$\ln \left(\frac{P_T^{n,n} / P_0}{P_{\kappa p} / P_0} \right) = \Pi_p^{n,n}, \quad (3.1)$$

$$\frac{1 - T_{\kappa}^0 / T}{1 - T_{\kappa}^0 / T_{\kappa p}} = Q_T, \quad (3.2)$$

где $\Pi_p^{n,n}$ и Q_T — соответственно барический и термический критерий ДНП жидкостей.

Из (1.16) получим

$$\Pi_p^{n,n} = Q_T. \quad (3.3)$$

Как следует из анализа (3.1) и (3.2), для $\Pi_p^{n,n}$ и Q_T принята безразмерная шкала измерений с диапазоном варьирования от 0 до 1.

Решением (1.16) относительно $P_T^{n,n}$ является:

$$P_T^{n,n} = P_0 \left(\frac{P_{кр}}{P_0} \right)^{Q_T} \quad (3.4)$$

Температурная зависимость $P_T^{n,n}$ от Q_T в соответствии с (3.3) представляет собой прямую линию для любых (как органических, так и неорганических) веществ. Она представляет собой линию насыщения. Для реальных веществ на аналогичном графике обычно наблюдается слабое отклонение от линейной зависимости, обусловливаемое принятыми в исходном уравнении Клапейрона — Клаузиуса допущениями. Для повышения степени адекватности уравнения (3.4) нами принимается поправочный коэффициент Ψ в виде Q_T^Ψ , где

$$\Psi = \psi_0 + \psi_1 Q_T + \psi_2 Q_T^2 + \frac{\psi_3}{1 - Q_T}, \quad (3.5)$$

где значения $\psi_0 - \psi_3$ вычисляются методом наименьших квадратов погрешности между экспериментальными и расчетными значениями ДНП.

Применительно к воде и углеводородным системам получены соответственно следующие значения коэффициентов ψ :

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3
Вода и полярные неорганические жидкости	0,99	0,076	0,104	0,00
Углеводороды	1,00	0,1344	0,46	0,0066

Перепишем (3.4) с учетом ψ :

$$P_T^{n,n} = P_0 \left(\frac{P_{кр}}{P_0} \right)^{Q_T^\Psi} \quad (3.6)$$

Проверим уравнение (3.6) на адекватность применительно к ДНП воды — жидкости, наиболее изученной в химии и теплотехнике ($T_*^0 = 373,15$ К, $T_{кр} = 647,5$ К, $P_{кр} = 225,55$ кг/см²) [38].

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений ДНП воды приведено в табл. 3.1.

Как видно, унифицированная модель ДНП (3.4) характеризуется высокой адекватностью ($\Delta < 5,5$ %), а с учетом поправочного коэффициента расчетная погрешность модели (3.6) снижается до менее 1 %. По классификации на универсальность (см. § 1.1) температурную модель (3.6) ДНП можно отнести к типу уникальных моделей применительно для расчетов ДНП как неорганических, так и органических жидкостей.

Таблица 3.1 — Адекватность термической модели (3.6) давления насыщенного пара воды

T, К	Расчеты $P_T^{n,n}$ при $\psi = 1$			Расчеты $P_T^{n,n}$ при $\psi = f(Q_T)$	
	$P_T^{n,n}$ (эксп.)	$P_T^{n,n}$ (расч.)	Δ , %	$P_T^{n,n}$ (расч.)	Δ , %
423,16	4,7597	4,509	-5,27	4,719	-0,86
473,16	15,551	14,788	-4,90	15,425	-0,87
523,16	39,776	39,123	-1,64	39,893	+0,29
573,16	85,917	85,428	-0,57	85,584	-0,39
623,16	165,37	166,253	+0,53	165,74	+0,22
			<5,5 %		<1 %

Информативная модель. С использованием большого массива экспериментальных данных нами применительно к углеводородным системам разработана следующая термическая модель:

$$P_T^{n,n} = \tau_{np} \left[-2,8718 + \frac{10,4113}{\tau_{np}} + 2,5858 \tau_{np} - 2,8981 \rho_4^{20} + 2,081 (\rho_4^{20})^2 + \frac{1,24067 T_*^0}{273,15} \right], \quad (3.7)$$

где $\tau_{np} = \frac{T}{T_*^0}$ — приведенная к стандартной температуре кипения безразмерная температура.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений ДНП индивидуальных углеводородов приведено в табл. 3.2.

Таблица 3.2 — Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений $P_T^{n,n}$ индивидуальных углеводородов по информативному методу

Углеводороды	ρ_4^{20}	T_*^0 , К	T, К	Давление насыщенных паров		
				эксп.	расч.	Δ , %
n-Октан	0,7025	398,9	353,0	0,233	0,234	-0,4
			423,0	1,897	1,876	1,1
			463,0	4,523	4,434	1,9
n-Эйкозан	0,7825	618,6	583,0	0,473	0,485	-2,6
			613,0	0,910	0,908	0,2
			623,0	1,109	1,102	0,6

Окончание таблицы 3.2

Углеводороды	ρ_4^{20}	T_c^0, K	T, K	Давление насыщенных паров		
				эксп.	расч.	$\Delta, \%$
2,3-Диметилгексан	0,7121	388,8	383,0	0,864	0,859	0,6
			423,0	2,405	2,410	-0,2
			443,0	3,708	3,724	-0,4
2,2,3-Триметилпентан	0,7160	383,0	383,0	1,014	1,013	0,1
			423,0	2,718	2,775	-2,1
			443,0	4,124	4,249	-3,0
Этилциклопентан	0,7665	376,6	383,0	1,212	1,212	-0,0
			463,0	7,080	7,184	-1,4
			483,0	9,979	10,176	-2,8
Пропилциклогексан	0,7936	429,9	423,0	0,852	0,845	0,7
			463,0	2,185	2,216	-1,4
			473,0	2,688	2,737	-1,8
Бензол	0,8790	353,3	403,0	3,776	3,718	1,6
			423,0	5,800	5,696	1,8
			483,0	16,574	16,619	-1,1
Бутилбензол	0,8601	456,4	433,0	0,551	0,548	0,7
			463,0	1,188	1,188	0,0
			473,0	1,497	1,498	-0,1
Средняя погрешность, $\Delta \%$						0,9

Как видно из неполного перечня представленных в табл. 3.2 результатов расчетов, термическая модель (3.7) характеризуется достаточно высокой адекватностью (средней погрешностью менее 1%), приемлемой для расчетов $P_T^{u,n}$ углеводородных систем, но в отличие от (3.6) позволяет обойтись без информации о критических константах.

Из предложенных другими авторами нескольких десятков эмпирических моделей [17], составленных преимущественно в виде регрессионных уравнений, для инженерных расчетов ДНП в нефтехимтехнологии наибольшей популярностью пользуется формула однофакторного типа Ашворта (в Па) [2–5]:

$$\lg(P_T - 3158) = 7,615 - 2,68 \frac{f(T)}{f(T_c^0)}, \quad (3.8)$$

где функции $f(T)$ и $f(T_c^0)$ выражаются в виде:

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 10800} - 307,6} - 1,$$

а также низкоадекватные номограммы Кокса, Максвелла [4] и др.

3.1.2. Модели для расчетов энтальпии (теплоты) испарения (парообразования) жидкостей

Формально-детерминированная модель. В качестве исходной математической основы для разработки термической модели $L_{uc(T)} = f(T)$ примем уравнение типа Клапейрона — Клаузиуса:

$$L_{uc(T)} = A - \frac{B}{T}. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) при граничных температурных параметрах (опорных точках) (при $T = T_c^0$, $L_{uc(T)} = L_{uc}^0$; при $T = T_{xp}$, $L_{uc(T)} = 0$) имеет вид:

$$L_{uc}^0 = A - \frac{B}{T_c^0}, \quad (3.10)$$

$$L_{uc(xp)} = A - \frac{B}{T_{xp}} = 0. \quad (3.11)$$

Уравнения (3.9)–(3.11) можно привести к следующему безразмерному виду со шкалой варьирования от 0 до 1 путем (3.9–3.11) / (3.10–3.11):

$$\frac{L_{uc(T)}}{L_{uc}^0} = \frac{1/T - 1/T_{xp}}{1/T_c^0 - 1/T_{xp}}, \quad (3.12)$$

Обозначим

$$\frac{1/T - 1/T_{xp}}{1/T_c^0 - 1/T_{xp}} = Q_{uc}, \quad (3.12a)$$

где Q_{uc} — термический критерий энтальпии испарения.

Для повышения степени адекватности (3.12) применительно к углеводородным системам введем поправочный коэффициент ψ_{uc} :

$$\psi_{uc} = 0,3217 + \frac{0,00057}{Q_{uc}} - 0,2112 Q_{uc}^2. \quad (3.12b)$$

С учетом (3.12b) термическая модель энтальпии испарения будет иметь вид:

$$L_{uc(T)} = L_{uc}^0 Q_{uc}^{v*} \quad (3.13)$$

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений для индивидуальных углеводородов (табл. 3.3) показало высокую адекватность модели (3.13) (средняя погрешность менее 1 %).

Известны многочисленные формулы и номограммы зависимости $L_{uc(T)}$ от температуры, предложенные разными авторами (Ватсона, Рида — Шервуда, Крэга, Нернста, Уэйра — Итона, Джиаколоне и др.) [4, 17, 18]. Среди них наибольшей популярностью пользуются:

— двухфакторная формула Ватсона:

$$\frac{L_{uc(T)}}{L_{uc}^0} = \left(\frac{1 - T/T_{кр}}{1 - T_к^0/T_{кр}} \right)^{0,38} \quad (3.14)$$

— и однофакторная низкоадекватная формула Крэга:

$$L_{uc(T)} = \frac{(354,1 - 0,3768T)}{\rho_{15}^{1,5}} \quad (3.15)$$

В табл. 3.3 приведены результаты сравнительных расчетов $L_{uc}(T)$ для некоторых индивидуальных углеводородов. Видно, что предложенная модель (3.13) характеризуется более высокой адекватностью ($\Delta < 1\%$), по сравнению с моделью (3.14) Ватсона ($\Delta < 2\%$).

Таблица 3.3 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений термической модели энтальпии испарения

Индивидуальные углеводороды	T, К	$L_{uc(T)}^{экс.}$ кал/моль	$L_{uc(T)}^{расч.}$ кал/моль (3.13)	Δ , %	$L_{uc(T)}^{расч.}$ кал/моль (3.14)	Δ , %
Метилциклопентан	353,15	6910	6885	0,4	6833	1,1
$T_к^0 = 344,96$ К	403,15	6130	6096	0,5	6036	1,5
$T_{кр} = 532,73$ К	503,15	3400	3375	0,7	3443	-1,3
Бензол	353,15	7360	7353	0,1	7353	0,1
$T_к^0 = 353,25$ К	403,15	6620	6702	-1,2	6627	-0,1
$T_{кр} = 562,09$ К	423,15	6300	6320	-0,3	6297	0,05
2-Метилпентан	373,15	6050	6081	-0,5	5976	1,2

Индивидуальные углеводороды	T, К	$L_{uc(T)}^{экс.}$ кал/моль	$L_{uc(T)}^{расч.}$ кал/моль (3.13)	Δ , %	$L_{uc(T)}^{расч.}$ кал/моль (3.14)	Δ , %
$T_к^0 = 333,42$ К	423,15	4920	4893	0,5	4914	0,1
$T_{кр} = 497,45$ К	453,15	4000	3984	0,4	4038	-0,9
Циклогексан	373,15	6970	6978	-0,1	6889	1,2
$T_к^0 = 353,89$ К	453,15	5450	5456	-0,1	5512	-1,1
$T_{кр} = 553,40$ К	503,15	4150	4127	0,5	4240	-2,2
2-Метилгексан	373,15	7170	7237	-0,9	7161	0,1
$T_к^0 = 363,20$ К	453,15	5510	5471	0,7	5465	0,8
$T_{кр} = 530,31$ К	503,15	3640	3664	-0,7	3675	-1,0
n-Пентан	323,15	5980	6028	-0,8	5951	0,5
$T_к^0 = 309,22$ К	373,15	5100	5104	-0,1	5078	0,4
$T_{кр} = 469,65$ К	423,15	3780	3779	0,03	3848	-1,8
2,2-Диметилпропан	283,15	5410	5435	-0,5	5431	-0,4
$T_к^0 = 282,65$ К	353,15	4280	4269	0,3	4283	-0,1
$T_{кр} = 433,75$ К	403,15	2910	2904	0,2	2964	-1,9

3.1.3. Модели для расчетов плотности жидкостей

По температурной зависимости плотности жидкостей предложены несколько десятков эмпирических и полуэмпирических математических моделей [18, 19, 22]. Применительно к нефтяным системам до настоящего времени наибольшей популярностью пользовалась простая и удобная для расчетов, но низкоадекватная формула Д. И. Менделеева, применимая до температур 150 °С:

$$\rho_t^{ж*} = \rho_4^{20} - a(t - 20), \quad (3.16)$$

где $a = f(t, \rho_4^{20})$ — температурная поправка, численные значения которой приводились в виде таблиц или номограмм [2–5].

Корреляцией табличных значений a нами получена следующая формула для расчетов a :

$$a = 0,001826 - 0,001318\rho_4^{20}. \quad (3.16a)$$

Из предложенных расчетных формул по признакам высокой адекватности и универсальности современным информационным требованиям в наибольшей степени удовлетворяет термическая модель плотности Матиаса [22] применительно к любым жидкостям с $T_{кр} > 293$ К:

$$\rho_T^* = \rho_4^{20} \cdot \frac{2 - T/T_{кр}}{2 - 293,15/T_{кр}} \quad (3.17)$$

Сопоставление расчетных ρ_T^* с экспериментальными значениями (табл. 3.4) показало исключительно высокую (близкую к абсолютной) адекватность термической модели плотности Матиаса применительно и к углеводородным системам. В этой связи она нами рекомендуется как уникальная формула для применения в массовых инженерных расчетах.

Таблица 3.4 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений ρ_T^*

Название	ρ_T^* (эсп.), кг/м ³	T, К	ρ_T^* (расч.), кг/м ³ Матиас	Δ , %	ρ_T^* (расч.), кг/м ³ Менделеев	Δ , %
н-Гексан	723,63	220	726,2	-0,35	596,0	17,64
	697,88	250	698,8	-0,13	622,0	10,88
	653,15	300	653,1	0,0	665,3	-1,87
Бензол	873,5	298,15	873,9	-0,05	885,0	-1,31
	846,5	323,15	847,5	-0,12	913,9	-7,96
	819	348,15	821,1	-0,25	942,8	-15,12
Толуол	863,3	298,15	862,1	0,14	872,6	-1,08
	839,6	323,15	837,8	0,21	901,1	-7,33
	815,5	348,15	813,6	0,23	929,6	-14,0
	790,3	373,15	789,4	0,12	958,2	-21,24

3.1.4. Термические модели для расчетов вязкости углеводородов

Коэффициент вязкости является одной из основных физико-химических констант, характеризующих вещество в жидком и газообразном состоянии. Он входит в качестве одной из определяющих величин в критериальные уравнения гидродинамики и теплообмена. Знание вязкости и вязкостно-термобарических свойств необходимо для решения как практических задач, связанных с расчетом гидравлического сопротивления в трубопроводах,

тепломассообменных и реакционных аппаратах промежуточных установок, так и научных проблем, посвященных выяснению закономерностей межмолекулярного взаимодействия. Вязкость и вязкостно-температурные свойства являются показателями эксплуатационных качеств смазочных масел. Поэтому для научно обоснованного проектирования оборудования, выбора оптимальных термодинамических параметров процессов получения углеводородов, добычи и подготовки к транспорту природного газа и газового конденсата, а также переработки последнего требуются надежные и исчерпывающие сведения о коэффициентах вязкости при разных давлениях и температурах.

Для расчетов вязкости индивидуальных углеводородных газов и смесей их паров применяют формулу Фроста:

$$\eta_0 = T(6,6 - 2,2 \lg M) \cdot 10^{-8} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (3.18)$$

Нами разработаны следующие термические модели:

— для расчета коэффициента динамической вязкости газоконденсатов

$$\eta_T = \eta_{20} \tau^{\wedge} (12,4482 + 2,4984\tau - 25,1483\rho_4^{20}), \quad (3.19)$$

где $\tau = \frac{T}{293,16}$;

— для расчета коэффициента динамической вязкости алканов, аренов и цикланов

$$\eta_T = \eta_{20} \tau^{\wedge} (\alpha_0 + \alpha_1 \tau + \alpha_2 \rho_4^{20}), \quad (3.20)$$

где $\tau = \frac{T}{293,16}$ и значения коэффициентов α следующие:

	α_0	α_1	α_2
Алканы	21,3729	2,4525	-38,9285
Арены	18,8244	1,1226	-27,1283
Цикланы	8,2139	2,1124	-18,3652

Как видно из табл. 3.5 и 3.6, термические модели динамической вязкости η_T для индивидуальных углеводородов и газоконденсатов характеризуются адекватностью <10 %, что вполне достаточно для технических расчетов.

Таблица 3.5 — Сравнение расчетных (3.19) и экспериментальных значений вязкости газоконденсатов при T

Фракции газоконденсатов, °С	T , К	η_r (эксп.), сПз	η_r (расч.), сПз	Δ , %
95–122 (Опошнянского)	303,2	0,4893	0,4879	0,3
	323,2	0,3898	0,3756	3,6
	333,2	0,3513	0,3343	4,8
	353,2	0,298	0,2717	8,8
122–150 (Солоховского)	313,2	0,5301	0,5586	–5,4
	323,2	0,4785	0,4898	–2,4
	333,2	0,4309	0,4335	–0,6
	353,2	0,3658	0,3487	4,7
175–200 (Вуктыльского)	310	0,9501	0,8985	5,4
	340	0,6689	0,6209	7,2
	370	0,4497	0,4638	–3,1
	400	0,3881	0,3705	4,5
	430	0,3249	0,3139	3,4

Таблица 3.6 — Сравнение экспериментальных и расчетных (3.20) значений вязкости при T углеводородов

Название углеводорода	T , К	η_r (эксп.), сПз	η_r (расч.), сПз	Δ , %
<i>n-Алканы</i>				
<i>n</i> -Октан	310,16	0,435	0,451	–3,63
	330,16	0,356	0,372	–4,45
	350,16	0,298	0,317	–6,30
	373,16	0,255	0,273	–7,08
	423,16	0,22	0,222	–0,84
<i>n</i> -Гептадекан	330,16	1,829	2,026	–10,77
	350,16	1,34	1,454	–8,48
	373,16	1,014	1,041	–2,62
	423,16	0,598	0,586	2,06
	473,16	0,392	0,393	–0,17

<i>Арены</i>				
Метилбензол (толуол)	303,16	0,517	0,519	–0,33
	313,16	0,469	0,464	1,14
	333,16	0,381	0,377	1,03
	353,16	0,318	0,313	1,46
1,3-Диметилбензол (м)	303,16	0,548	0,548	0,05
	313,16	0,49	0,491	–0,18
	333,16	0,405	0,401	0,93
	353,16	0,34	0,335	1,46
<i>Цикланы</i>				
Метилциклопентан	303,16	0,45	0,451	–0,27
	313,16	0,404	0,407	–0,64
	323,16	0,365	0,369	–1,17
	333,16	0,33	0,338	–2,40
Этилциклогексан	313,16	0,651	0,647	0,56
	333,16	0,523	0,515	1,58
	353,16	0,43	0,422	1,81
	373,16	0,37	0,356	3,70

3.1.5. Математическая модель для расчета индекса вязкости базовых компонентов смазочных масел

Наиболее важным показателем качества смазочных масел, с точки зрения обеспечения надежной смазки трущихся деталей в широком интервале температур эксплуатации машин и механизмов, является зависимость вязкости масел от температуры. Для оценки вязкостно-температурных свойств базовых компонентов смазочных масел предложены различные показатели, такие как индекс вязкости (ИВ), температурный коэффициент вязкости (ТКВ), вязкостно-массовая константа (ВМК) Пинкевича и др. **Индекс вязкости** — условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику вязкостно-температурных свойств испытуемого масла и эталонных масел. Существуют различные методы определения ИВ: номограммы Г. В. Виноградова, Е. Г. Семенидо, таблицы Дина-Девиса, программа Доксея и др. В России для паспортизации масел принята специальная стандартизированная методика расчета ИВ, основанная на сравнении двух значений кинематической вязкости (γ) масел при 100 °С (γ_{100}) и 40 °С (γ_{40}) (ГОСТ 25371–82). По методике ГОСТа индекс вязкости для масел с ИВ ≤ 100 рассчитывается по формуле

$$ИВ = \frac{\gamma - \gamma_1}{\gamma - \gamma_2} \cdot 100, \quad (3.21)$$

где γ_1 — вязкость испытуемого масла при 40 °С, сСт (γ_{40}); γ и γ_2 — вязкости при 40 °С эталонных масел с индексами вязкости соответственно 0 и 100, имеющими при 100 °С такие же вязкости, как у испытуемого масла, сСт.

В ГОСТе представлен большой массив (из более 300) значений вязкости γ и γ_2 для эталонных масел как функции от вязкости испытуемого масла при 100 °С (γ_{100}). Расчет ИВ по гостированной методике сводится по экспериментальным данным γ_{100} испытуемого масла к определению с помощью интерполяции табличных значений γ и γ_2 эталонных масел. Разумеется, такая, довольно трудоемкая и связанная с большой расчетной погрешностью, методика, а также методики определения ИВ по номограммам не удовлетворяют современным требованиям информационных технологий.

По приведенным в ГОСТе значениям γ и γ_2 методом наименьших квадратов нами получены следующие высокоадекватные ($\Delta < 1\%$) математические модели для расчетов вязкости эталонных масел:

$$\gamma = 6,79\gamma_{100} \left(1,7806 - \frac{3,0238}{\gamma_{100}} - 0,013872\gamma_{100} \right) \left. \vphantom{\gamma} \right\} \gamma_{100} = 2 \div 10 \text{ сСт}, \quad (3.22)$$

$$\gamma_2 = 2,79\gamma_{100} \left(1,6923 - \frac{0,9458}{\gamma_{100}} - 0,012637\gamma_{100} \right) \quad (3.23)$$

$$\gamma = 0,82\gamma_{100} \left(2,0197 + \frac{2,3380}{\gamma_{100}} - 0,000107\gamma_{100} \right) \left. \vphantom{\gamma} \right\} \gamma_{100} = 11 \div 70 \text{ сСт}. \quad (3.24)$$

$$\gamma_2 = 2,61\gamma_{100} \left(1,4798 + \frac{0,1778}{\gamma_{100}} + 0,000321\gamma_{100} \right) \quad (3.25)$$

В ГОСТе для масел с вязкостью при 100 °С более 70 и менее 2 сСт и масел с ИВ > 100 приведены достаточно точные корреляционные формулы расчета ИВ.

Пример. Определить ИВ испытуемого масла с вязкостью при 100 °С равной 8,86 сСт, а при 40 °С — 73,33 сСт.

Решение. Сначала вычисляем значения γ и γ_2 по формулам (3.22) и (3.23):

$$\gamma = 6,79 \cdot 8,86^{(1,7806 - 3,0238/8,86 - 0,013872 \cdot 8,86)} = 119,97 \text{ сСт},$$

$$\gamma_2 = 2,79 \cdot 8,86^{(1,6923 - 0,9458/8,86 - 0,012637 \cdot 8,86)} = 69,46 \text{ сСт}.$$

Полученные результаты подставляем в формулу (3.21) и округляем до целого числа:

$$ИВ = \frac{119,97 - 73,33}{119,97 - 69,46} \cdot 100 = 92,34 \approx 92.$$

3.1.6. Термические модели для расчетов энтальпии нефтяных фракций при атмосферном давлении

Удельная энтальпия (теплосодержание) жидких нефтяных фракций при температуре $T(q_i^*)$ численно равна количеству тепла, необходимому для нагрева единицы количества продукта от температуры $T = 273,15$ К до заданной температуры. Энтальпия паров q_i^n больше энтальпии жидкости q_i^* на величину теплоты испарения и перегрева паров.

Приведем наиболее часто используемые модели для расчета энтальпии жидких и парообразных нефтяных систем (в кДж/кг) при атмосферном давлении:

модель Крэга:

$$q_i^* = \frac{-334,25 + 0,762T + 0,00177T^2}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}; \quad (3.26)$$

модель Уэйра и Итона:

$$q_i^n = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99. \quad (3.27)$$

Для удобства расчетов эти модели нами преобразованы относительно ρ_4^{20} следующим образом:

$$q_i^* = \frac{(-333,47 + 207,3\tau + 126,17\tau^2)}{\sqrt{\rho_4^{20}}}, \quad (3.26a)$$

$$\text{где } \tau = \frac{T}{273};$$

$$q_i^n = (31,15 + 79,09\tau + 79,46\tau^2)(3,1 - \rho_4^{20}), \quad (3.27a)$$

$$\text{где } \tau = \frac{T}{323}.$$

Разумеется, рассмотренные выше однофакторные модели для расчетов q_T не могут считаться высокоадекватными. Однако из-за отсутствия в литературе базы экспериментальных данных нам не удалось разработать более адекватные модели q_T применительно к углеводородным системам.

3.2. Универсальная барическая модель для расчетов температуры кипения жидкостей при нестандартных давлениях

Формально-детерминированная модель. Проведенные в научно-технической литературе поиски универсальных барических моделей T_k^P , удовлетворяющих современным и перспективным требованиям по степени адекватности, не дали положительных результатов. Предложенные барические модели основаны на корреляции T_k^P от значения P преимущественно по уравнениям регрессии с индивидуальными коэффициентами. В химии и химической технологии для определения T_k^P обычно пользуются частными номограммами, неудобными для компьютерных расчетов, или довольствуются табулированными экспериментальными данными.

Барическую зависимость температуры кипения жидкостей можно рассматривать как обратную функцию температурной модели ДНП (1.16) при условии равенства $P_T^{n.n.}$ внешнему давлению P . Перепишем уравнение (1.16) применительно к $P_T^{n.n.} = P$ и $T = T_k^P$:

$$\frac{\ln(P/P_0)}{\ln(P_{кр}/P_0)} = \frac{1 - T_k^0/T_k^P}{1 - T_k^0/T_{кр}} \quad (3.28)$$

Обозначим
$$\frac{\ln(P/P_0)}{\ln(P_{кр}/P_0)} = \Pi_6 \quad (3.28a)$$

где Π_6 — барический критерий.

Решением (3.29) относительно T_k^P является уравнение:

$$T_k^P = \frac{T_k^0}{\left[1 - (1 - T_k^0/T_{кр}) \Pi_6^{1/\Psi}\right]} \quad (3.29)$$

Для выполнения расчетов T_k^P по модели (3.29) требуется лишь информация о характеристических константах жидкостей. В ней нет ни одного неизвестного коэффициента. Следовательно, модель (3.29) является универсальной и применимой для всех молекулярных веществ, в т. ч. углеводородных систем.

Как показали результаты расчетов T_k^P для воды и индивидуальных углеводородов, универсальная модель (3.29) характеризуется достаточно высокой адекватностью ($\Delta_{\max} < 1\%$), хотя исходная модель ДНП (1.16) обладает худшей адекватностью ($\Delta_{\max} < 5\%$) (табл. 3.1).

Для более высокоадекватных расчетов предлагается следующая барическая модель температуры кипения жидкостей:

$$T_k^P = \frac{T_k^0}{\left[1 - (1 - T_k^0/T_{кр}) \Pi_6^{1/\Psi}\right]} \quad (3.30)$$

где Ψ рассчитывается по формуле (3.5).

Сравнение расчетных и экспериментальных значений T_k^P для воды и некоторых углеводородов приведено в табл. 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7 — Адекватность барической модели (3.30) T_k^P

P, кг/см ²	T_k^P (эксп.), К	Расчеты T_k^P при $\Psi=1$		Расчеты T_k^P при $\Psi=f(\Theta_T)$	
		T_k^P (расч.), К	Δ , %	T_k^P (расч.), К	Δ , %
5,0	424,97	427,09	+0,50	425,33	+0,08
20,0	485,53	487,81	+0,47	486,01	+0,10
50,0	537,08	538,41	+0,25	537,59	+0,04
100,0	584,25	584,25	+0,02	584,29	+0,03
150,0	615,28	614,87	-0,07	614,90	-0,06
			<0,5		<0,1

Таблица 3.8 — Барическая зависимость температуры кипения некоторых индивидуальных углеводородов

Углеводороды	P, атм	T_k^P (эксп.), К	T_k^P (расч.), К	Δ , %
n-Бутан ($T_k^0 = 272,7$ К; $T_{кр} = 425,2$ К, $P_{кр} = 37,5$ атм; $Z_{кр} = 0,274$)	5	323,95	324,36	-0,1
	10	353,17	353,17	0
	20	388,02	387,61	0,1
	25	400,56	400,16	0,1
Бензол ($T_k^0 = 353,3$ К; $T_{кр} = 562,1$ К; $P_{кр} = 48,6$ атм; $Z_{кр} = 0,274$)	2,5	386,25	387,24	-0,3
	5	416,45	417,58	-0,3
Средняя погрешность				0,1

Как показывают результаты расчетов T_k^P для воды (табл. 3.6) и применительно к бутану и бензолу (табл. 3.7). барическая модель (3.30) характеризуется исключительно высокой адекватностью (погрешность < 0,1 %) и универсальностью, применимой для любых жидкостей.

Информативная модель. Для расчета температуры кипения при различных давлениях нефтяных углеводородных систем нами предлагается информативная модель

$$T_k^P = \gamma_i \tau_k^{\lambda_0} (\rho_4^{20})^{\lambda_1} \pi^{\lambda_2}, \quad (3.31)$$

$$\text{где } \pi = P / P_0, \quad \tau_k = \frac{T_k^0}{100}.$$

Следует различать расчет температуры кипения при давлении выше ($P > P_0$) и ниже ($P < P_0$) атмосферного. В табл. 3.9 приведены коэффициенты модели (3.31) для обоих случаев.

Таблица 3.9 — Значения коэффициентов модели (3.31) для расчета температуры кипения при нестандартных давлениях углеводородных систем

Коэффициенты модели 3.32	γ_i	λ_0	λ_1	λ_2
$P > P_0$	101,58	0,9853	-0,0006	0,1036
$P < P_0$	78,47	1,0927	-0,0600	0,0507

Модель (3.31) является более удобной при массовых инженерных расчетах и средняя ее погрешность не превышает 1 %. Следует отметить, что при определении температуры кипения при $P < P_0$ коэффициенты подобраны в узком интервале (от 2 до 9 мм рт. ст) для сравнения с таблицей пересчета к аппарату АРН-2.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений по модели (3.31) приведены в табл. 3.10, 3.11.

Таблица 3.10 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений температуры кипения при $P > P_0$

Индивидуальные углеводороды	P , кг/см ²	T_k^P (эксп.), К	T_k^P (расч.), К (3.30)	Δ , %	T_k^P (расч.), К (3.31)	Δ , %
<i>n</i> -Гексан	1,5	355,43	355,62	-0,1	355,79	-0,1
$\rho_4^{20} = 0,659$	3,0	381,65	381,83	0,0	382,28	-0,2
$T_k^0 = 341,89$ К	5,0	404,04	403,77	0,1	403,06	0,2

Индивидуальные углеводороды	P , кг/см ²	T_k^P (эксп.), К	T_k^P (расч.), К (3.30)	Δ , %	T_k^P (расч.), К (3.31)	Δ , %
<i>n</i> -Октан	1,5	414,08	414,35	-0,1	414,08	0,0
$\rho_4^{20} = 0,703$	3,0	443,66	443,89	-0,1	444,91	-0,3
$T_k^0 = 398,82$ К	5,0	468,88	468,51	0,1	469,09	-0,04
2-Метилгексан	1,5	377,49	377,70	-0,1	377,63	0,0
$\rho_4^{20} = 0,679$	3,0	405,22	405,37	0,0	405,74	-0,1
$T_k^0 = 363,20$ К	5,0	428,91	428,50	0,1	427,79	0,3
Толуол	1,5	398,69	399,00	-0,1	398,64	0,0
$\rho_4^{20} = 0,867$	3,0	427,57	428,02	-0,1	428,32	-0,2
$T_k^0 = 383,78$ К	5,0	452,14	452,26	0,0	451,60	0,1
1,4-Диметилбензол	1,5	427,33	427,60	-0,1	427,00	0,1
$\rho_4^{20} = 0,861$	3,0	457,95	458,24	-0,1	458,79	-0,2
$T_k^0 = 411,50$ К	5,0	483,97	483,79	0,0	483,73	0,1
Циклогексан	1,5	368,00	368,34	-0,1	368,06	0,0
$\rho_4^{20} = 0,779$	3,0	395,43	395,98	-0,1	395,46	0,0
$T_k^0 = 353,89$ К	5,0	418,88	419,16	-0,1	416,95	0,5
Метилциклопентан	1,5	358,74	359,01	-0,1	358,91	0,0
$\rho_4^{20} = 0,749$	3,0	385,51	385,86	-0,1	385,64	0,0
$T_k^0 = 344,96$ К	5,0	408,38	408,38	0,0	406,59	0,4

Таблица 3.11 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений температуры кипения при $P < P_0$

Индивидуальные углеводороды	P , мм. рт. ст	T_k^P (эксп.), К	T_k^P (расч.), К (3.31)	Δ , %
<i>n</i> -Декан	4	315,03	314,96	0,02
$\rho_4^{20} = 0,730$	6	321,77	321,50	0,1
$T_k^0 = 447,27$ К	8	326,79	326,22	0,2
<i>n</i> -Додекан	4	347,75	347,03	0,2
$\rho_4^{20} = 0,748$	6	354,98	354,23	0,2
$T_k^0 = 489,43$ К	8	360,37	359,44	0,3

Индивидуальные углеводороды	P , мм. рт. ст.	T_{κ}^p (эксп.), К	T_{κ}^p (расч.), К (3.31)	Δ , %
1,2,3-Триметилбензол	4	313,63	311,88	0,6
$\rho_4^{20} = 0,894$	6	320,59	318,36	0,7
$T_{\kappa}^0 = 448,23$ К	8	325,77	323,03	0,8
Бутилбензол	4	319,06	318,85	0,1
$\rho_4^{20} = 0,860$	6	326,08	325,47	0,2
$T_{\kappa}^0 = 456,42$ К	8	331,30	330,26	0,3
Нафталин	4	342,65	342,90	-0,1
$\rho_4^{20} = 0,971$	6	349,25	350,02	-0,2
$T_{\kappa}^0 = 491,09$ К	8	354,35	355,17	-0,2

Результаты сопоставительных расчетов T_{κ}^p показывают изумительно высокую адекватность и универсальность предложенных барических моделей (3.30 и 3.31).

3.3. Термобарические модели для расчетов ФХС углеводородных систем

3.3.1. Сжимаемость реальных газов

В физико-химической технологии одной из наиболее актуальных является проблема разработки высокоадекватной и универсальной термобарической модели для расчетов коэффициента сжимаемости $Z_{T,P}$ реальных газов.

Коэффициент сжимаемости $Z_{T,P}$ учитывает отклонение реального газа от уравнения состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева и представляет собой сложную функцию от температуры, давления и химической индивидуальности веществ.

Из краткого исторического обзора научно-технической литературы по этой проблеме можно констатировать, что разработка «газовых законов» затянута на 3,5 столетия, и тем не менее усилия многих знаменитых ученых XIX–XX вв. (Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Клапейрона, Менделеева, Больцмана, Дитеричи, Бертоло, Редлих-Квонга, Мартина, Пенг-Робинсона и др.) [17] не завершили разработкой высокоадекватной модели термобарического состояния реальных газов.

На наш взгляд, основными причинами недостаточной адекватности предложенных «газовых законов» являлись следующие недостатки:

- в уравнениях Ван-дер-Ваальса и последующих его более 200 модификациях не учтена химическая индивидуальность реальных газов и жидкостей, а принятые в качестве констант гипотетические коэффициенты a , b , c и др. не поддаются прямому экспериментальному измерению;
- в соответствии с теориями подобия [24, 25], должны быть подобны (инвариантны) не только конечные, но и начальные состояния веществ. Между тем во всех альтернативных модификациях уравнения Ван-дер-Ваальса подобными в виде приведенных параметров ($\pi = P/P_{кр}$, $\tau = T/T_{кр}$, $\nu = V/V_{кр}$) приняты только конечные — критические состояния, и по этой причине эти модели не могут полностью характеризовать химическую индивидуальность и термобарическое состояние реальных газов во всем интервале термодинамических параметров от T_{κ}^0 и P_0 до $T_{кр}$ и $P_{кр}$ и выше;
- в модификациях уравнения Ван-дер-Ваальса коэффициент сжимаемости в критической точке ($z_{кр} = \frac{P_{кр}V_{кр}}{RT_{кр}}$) для всех веществ одинаков (например, по Ван-дер-Ваальсу $z_{кр} = 0,375$), однако такое равенство практически никогда не соблюдается (для углеводородов $z_{кр} \approx 0,24-0,28$).

Нами при разработке термобарической модели сжимаемости $Z_{T,P}$ принят принципиально новый подход, заключающийся в том, что вместо коэффициентов Ван-дер-Ваальса a и b , которые должны были характеризовать силы притяжения-отталкивания и объем молекул, термобарическое влияние на сжимаемость газов выражено косвенно через температуру кипения жидкости при давлении $P(T_{\kappa}^p)$.

Примем в качестве базовой основы для формально-детерминированного моделирования $Z_{T,P}$ следующую математическую функцию, аналогичную уравнению Клапейрона — Клаузиуса:

$$Z_{T,P} = A - B \cdot \frac{T_{\kappa}^p}{T}, \quad T \geq T_{\kappa}^p. \quad (3.32)$$

Уравнение (3.32) применительно к граничным термобарическим параметрам (опорным точкам): стандартным $P = P_0$, $T_{\kappa}^p = T_{\kappa}^0$ и $Z = 1$ и критическим $P = P_{кр}$, $T_{\kappa}^p = T_{кр}$ и $Z = Z_{кр}$ — имеет вид:

$$1 = A - B \cdot \frac{T_{\kappa}^p}{T}, \quad (3.32a)$$

$$Z_{кр} = A - B. \quad (3.32б)$$

Уравнение (3.32) посредством $\frac{(3.32) - (3.32б)}{(3.32a) - (3.32б)}$ можно привести к следующему безразмерному критериальному виду со шкалой варьирования от 1 до 0:

$$\frac{Z_{T,P} - Z_{кр}}{1 - Z_{кр}} = \frac{1 - T_k^P / T}{1 - T_k^0 / T}, T \geq T_k^P \quad (3.33)$$

Обозначив

$$\frac{Z_{T,P} - Z_{кр}}{1 - Z_{кр}} = \zeta \text{ и} \quad (3.33a)$$

$$\frac{1 - T_k^P / T}{1 - T_k^0 / T} = \Theta_Z, T \geq T_k^P, \quad (3.33б)$$

получим следующее критериальное уравнение сжимаемости:

$$\zeta = \Theta Z, \quad (3.34)$$

где ζ — безразмерный критерий сжимаемости реальных газов. Значения T_k^P рассчитываются по уравнениям (3.30) и (3.31).

Как показали расчеты по уравнению (3.33), значения $Z_{T,P}$ получаются всегда заниженными по сравнению с экспериментальными данными. В этой связи для повышения степени адекватности в уравнении (3.34) вводится поправочный коэффициент Ψ_Z в виде $\Theta_Z^{\Psi_Z}$, т. е.

$$\zeta = \left(\frac{1 - T_k^P / T}{1 - T_k^0 / T} \right)^{\Psi_Z}, T \geq T_k^P \quad (3.35)$$

где значение Ψ_Z рассчитывается по уравнению:

$$\Psi_Z = \Psi_0 + \Psi_1 \Theta_Z + \Psi_2 P_r + \Psi_3 \Theta_Z P_r \quad (3.36)$$

Решением (3.33a) относительно $Z_{T,P}$ является:

$$Z_{T,P} = Z_{кр} + (1 - Z_{кр}) \cdot \zeta. \quad (3.37)$$

Наибольший массив экспериментальных данных по термобарической сжимаемости газов имеется в справочной литературе [38–42]:

- для неорганических веществ: водяной пар, азот, кислород;
- для углеводородов: метан, этилен и пропилен.

В этой связи значения коэффициентов Ψ_Z в уравнении (3.36) определялись методом наименьших квадратов; применительно к вышеназванным химическим веществам получены следующие значения:

	Ψ_0	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
Водяной пар	-0,292	0,519	0,584	-0,675
Неорганические вещества и углеводороды	-0,105	0,098	0,372	0,000

Результаты расчетов $Z_{T,P}$ применительно к водяному пару приведены в табл. 3.12, а для водяного пара, этилена, азота представлены, как это традиционно принято, в виде изотермической номограммы на рис. 3.1–3.3.

Таблица 3.12 — Расчетные значения коэффициента сжимаемости водяного пара ($T_k^0 = 373,15$ К; $T_{кр} = 647,55$ К; $P_{кр} = 225,65$ атм; $Z_{кр} = 0,228$)

$P_r (P, \text{ атм})$	$\Theta_Z (T, \text{ К})$					
	0,4 (450)	0,6 (500)	0,8 (570)	1,0 (647,55)	1,27 (800)	1,51 (1025)
0,2 (2,96)	0,9836	0,9749	0,9792	0,9835	0,9885	0,9921
0,4 (8,74)	ж	0,9716	0,9653	0,9701	0,9782	0,9847
0,6 (25,82)	ж	ж	0,9249	0,9447	0,9631	0,9753
0,8 (76,33)	ж	ж	ж	0,8590	0,9285	0,9582
1 (225,6)	ж	ж	ж	0,228	0,8334	0,9195

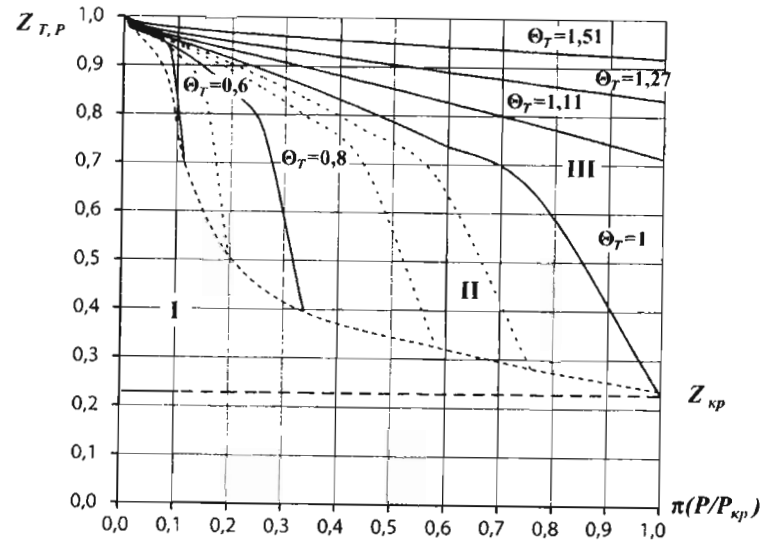


Рисунок 3.1 — Термобарическая номограмма сжимаемости водяного пара ($T_k^0 = 373,15$ К, $T_{кр} = 647,55$ К, $P_{кр} = 225,65$ атм). I — жидкофазное состояние; II — состояние насыщенного пара; III — состояние перегретого пара

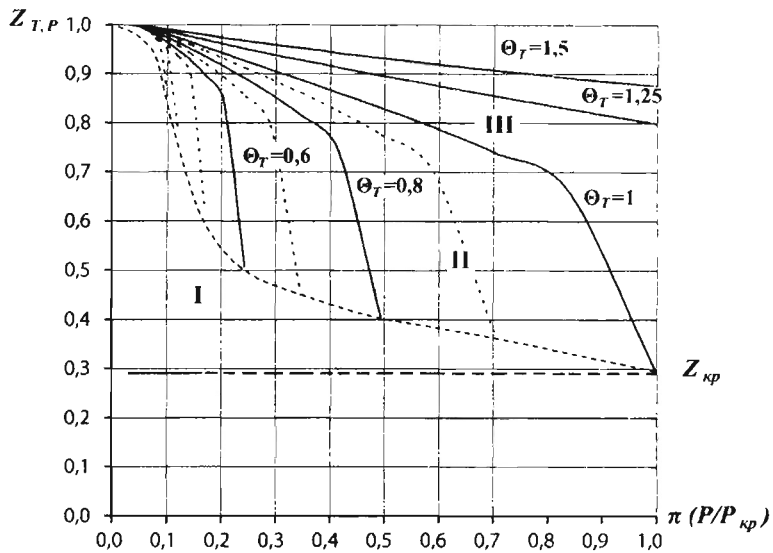


Рисунок 3.2 — Термобарическая номограмма сжимаемости азота ($T_k^0 = 77,35 \text{ K}$, $T_{кр} = 126,2 \text{ K}$, $P_{кр} = 34 \text{ атм}$)

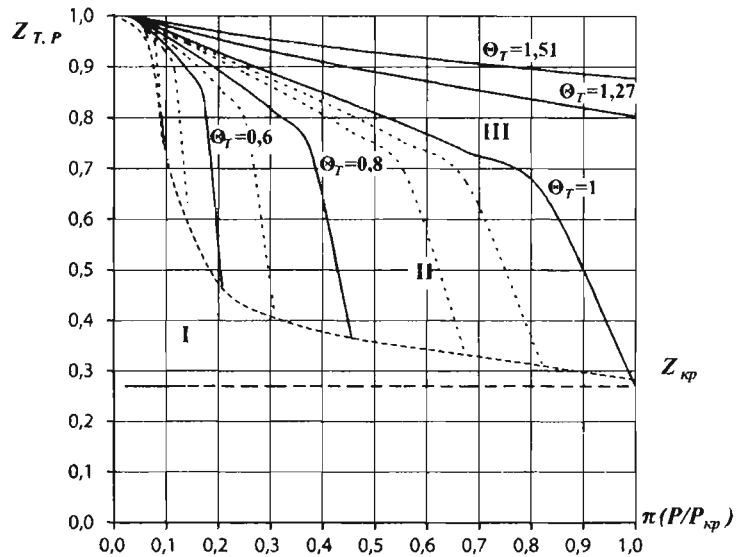


Рисунок 3.3 — Термобарическая номограмма сжимаемости этилена ($T_k^0 = 169,5 \text{ K}$, $T_{кр} = 283,1 \text{ K}$, $P_{кр} = 50,5 \text{ атм}$)

Из представленных на рис. 3.4 результатов сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений $Z_{T,P}$ следует, что разработанная модель термобарической сжимаемости реальных газов характеризуется достаточно высокой адекватностью (ее средняя погрешность составляет $\sim 1,7\%$), исключительной математической простотой для массовых инженерных расчетов, обладает универсальностью, применима как для неорганических, так и органических жидкостей и газов. Для массовых инженерных расчетов нет необходимости в применении традиционных номограмм термобарической сжимаемости насыщенных и перегретых паров.

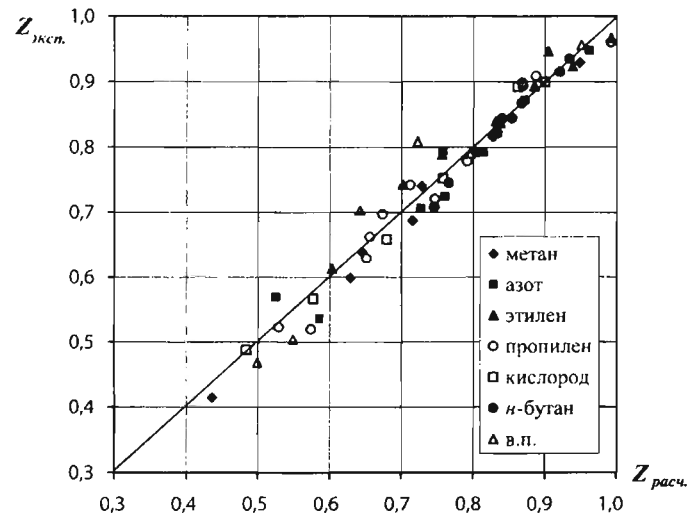


Рисунок 3.4 — Сравнение расчетных и экспериментальных значений термобарической сжимаемости некоторых индивидуальных газов неорганических веществ и углеводородов

3.3.2. Термобарическая модель плотности

Нами разработана термобарическая модель для расчетов плотности углеводородов и их смесей:

$$\rho_{T,P}^* = \rho_1 \pi^{\wedge} (-0,000205 + 0,000021\pi), \quad (3.38)$$

где $\pi = \frac{P}{P_0}$ — приведенное давление и ρ_T — значение плотности, рассчитанное по формуле Матигаса.

В табл. 3.13 приведены рассчитанные по формуле (3.38) значения плотности для некоторых углеводородов. Средняя погрешность для газоконденсатов составляет $\sim 1\%$.

Таблица 3.13 — Сравнение экспериментальных и расчетных значений плотности $\rho_{T,P}^*$ для некоторых углеводородов.

Название углеводорода	$\rho_{T,P}^*$ (эксп.)	T , К	P , МПа	$\rho_{T,P}^*$ (расч.)	Δ , %
<i>n</i> -Гексан	569,94	400	8	565,5	0,77
<i>n</i> -Гептан	657,5	333,15	6,06	651,9	0,85
<i>n</i> -Октан	575,4	473,15	12,12	559,2	2,82
<i>n</i> -Нонан	664	373,15	5,05	655,8	1,23
<i>n</i> -Декан	691,1	363,15	9,09	681,2	1,43
<i>n</i> -Ундекан	700	373,15	14,85	690,2	1,40
Бензол	768,4	398,15	4	770,1	-0,21
<i>o</i> -Ксилол	732,7	473,15	10	723,4	1,27
Циклогексан	707,3	373,15	5	704,3	0,43

Как показали результаты расчетов, предложенная термобарическая модель характеризуются высокой адекватностью.

3.3.3. Термобарическая модель коэффициента динамической вязкости

Мы предлагаем следующие термобарические модели:

— для расчета коэффициента динамической вязкости углеводородов при T и P (0,1–15 МПа):

$$\eta_{T,P} = \pi^{\wedge} (\beta_0 + \beta_1 \pi) \cdot \eta_{20} \tau^{\wedge} (\alpha_0 + \alpha_1 \tau + \alpha_2 \rho_4^{20}), \quad (3.39)$$

где $\tau = \frac{T}{293,16}$, $\pi = \frac{P}{P_0}$ и значения коэффициентов α и β приведены ниже:

	α_0	α_1	α_2	β_0	β_1
<i>n</i> -Алканы	-1,2582	-0,6669	-1,0292	-0,0240	0,0005
Арены	10,7753	0,4428	-16,7261	-0,0025	0,0002

— для расчета коэффициента динамической вязкости газоконденсатов:

$$\eta_{T,P} = \pi^{\wedge} [0,0065 + 0,0002\pi] \cdot \eta_{20} \tau^{\wedge} [-38,6615 + 2,5536\tau + 0,1055\rho_4^{20} - 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot (\rho_4^{20})^2] \quad (3.40)$$

где $\tau_x = \frac{T}{293,16}$ и $\pi = \frac{P}{P_0}$.

Проведенные нами расчеты для газоконденсатов и фракций Вуктыльского, Оренбургского, Опшняянского месторождений и др. [32] показыва-

ют удовлетворительную адекватность предложенных моделей (3.39, 3.40), средняя относительная погрешность составляет ~5 %.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости при T и P для индивидуальных углеводородов и газоконденсатов приведены соответственно на рис. 3.5 и 3.6.

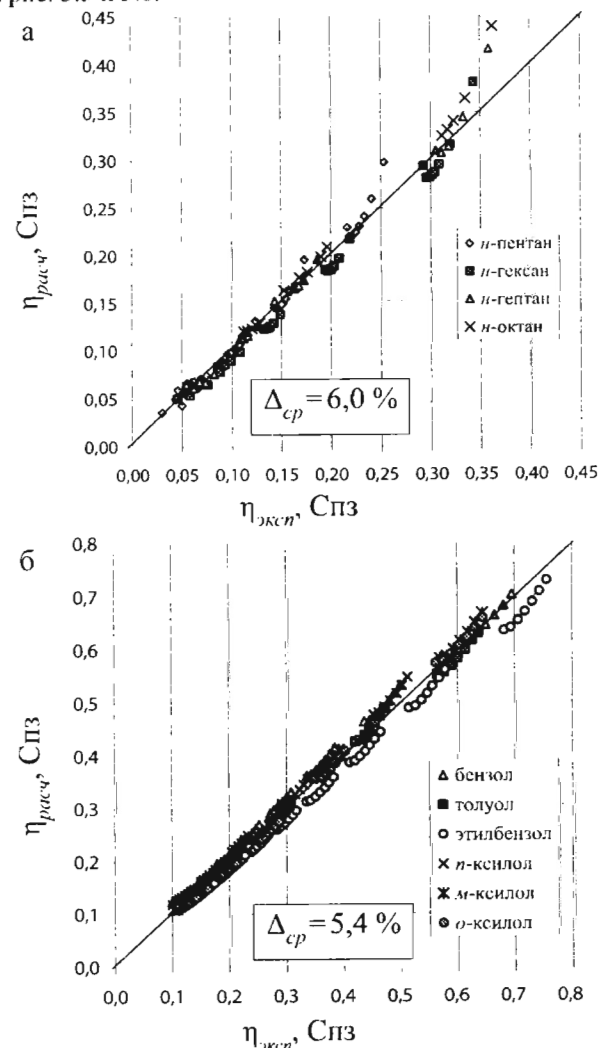


Рисунок 3.5 — Сравнение расчетных (3.39) и экспериментальных значений вязкости при T и P *n*-алканов (а) и аренов (б)

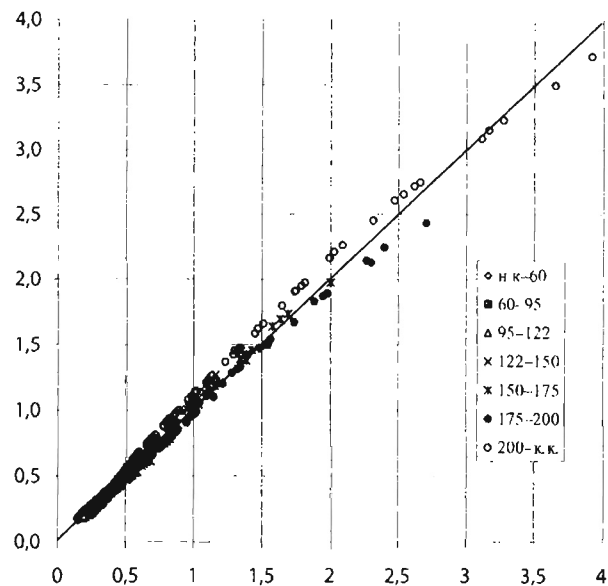


Рисунок 3.6 — Сравнение расчетных (3.40) и экспериментальных значений вязкости при T и P фракций газоконденсата Вуктыльского месторождения

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЕРОЯТНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ПО ФРАКЦИОННОМУ СОСТАВУ, ПЛОТНОСТИ И ПОКАЗАТЕЛЮ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Под термином «вероятный углеводородный состав» подразумевается прогнозируемый групповой углеводородный состав, определяемый расчетным путем, а не в результате физико-химических инструментальных методов анализа без установления действительного молекулярного строения исследуемых образцов углеводородных систем.

4.1. Лабораторные методы определения фракционного состава нефтяных систем

Физикохимия и физико-химическая технология нефтяных систем немыслимы без информации об их физико-химических свойствах и их термобарических закономерностях. Сведения о качестве, характеризующиеся совокупностью ФХС, необходимы для проведения научных исследований, инженерных расчетов и проектирования технологических процессов добычи, транспортирования, хранения и переработки нефтегазового сырья. Сведения о ФХС нефтяных систем принято представлять преимущественно в виде таблиц, номограмм в справочной литературе [11], а также эмпирических формул, не всегда обладающих высокой адекватностью [2–5].

С позиции химии, нефтяные системы представляют собой исключительно сложную взаиморастворимую многокомпонентную смесь углеводородов всех классов с примесью гетероорганических соединений серы, кислорода и азота с непрерывным характером распределения компонентов по температуре кипения и плотности. По этой причине обычными методами фракционирования, например перегонкой, не удастся разделить их на отдельные индивидуальные углеводороды со строго определенными физико-химическими константами, в частности, по температуре кипения (T_c^0), плотности (ρ_4^{20}), молярной массе (M), показателю преломления (n_D^{20}) и др. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. В исходных

(нативных) нефтях содержатся в различных соотношениях и с неодинаковым распределением по фракциям все классы углеводородов, кроме непредельных (алкенов) соединений: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные — парафино-нафтенно-ароматические [1].

Общепринято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные узкокипящие фракции — менее сложные смеси углеводородов. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (н. к.) и конца кипения (к. к.). В этой связи о качестве нефтяных систем можно судить по их усредненным, так называемым псевдохарактеристическим константам ($\bar{\Phi}_j$).

В квалификационных методах оценки эксплуатационных свойств моторных топлив и фракций, получаемых в различных технологических процессах переработки нефти (атмосферная перегонка, каталитический крекинг (КК), гидрокрекинг (ГК), алкилирование (Алк), каталитический риформинг (КР), изомеризация (КИЗ), коксование и т. д.), в обязательном порядке предусматривается определение их фракционного состава. Определение ФС компонентов и товарных нефтепродуктов осуществляют перегонкой в стандартной колбе (ГОСТ 2084–77) путем постепенного испарения анализируемого образца при атмосферном давлении и определенной скорости нагрева и конденсации паров. При этом фиксируют температуры, соответствующие отбору каждые 10 % по объему фракций. По результатам определения ФС строят кривую перегонки в координатах температура (°С) — объем отогнанных дистиллятов.

Определение ФС представляет собой простой и широко применяемый в научно-исследовательских и учебных лабораториях стандартный инструментальный метод анализа нефтяных систем, который осуществляется с использованием современных высокочувствительных автоматизированных приборов. Фракционный состав нефтяных систем определяют также на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками, например на АРН-2 по ГОСТ 11011–85. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам перегонки так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура — выход фракций в % об. (или % мас.). По принятой методике отбор фракций до 200 °С проводят при атмосферном давлении, а более высококипящих — под вакуумом во избежание термического их разложения. Результат определения ФС — кривая ИТК — показывает потенциальное содержание в них отдельных фракций, например, в нефтях — содержание фракций (компонентов) моторных топлив и смазочных масел.

Однако ФС как показатель качества не дает, кроме испаряемости, дополнительной информации о других эксплуатационных (например, химмотологических) свойствах, таких как молярная масса (M), плотность (ρ_4^{20}), показатель преломления (n_D^{20}) и характер их распределения по узким температурным фракциям, которые необходимы для инженерных расчетов тепло-массообменных и реакционных аппаратов процессов нефтегазопереработки. Именно такие показатели качества нефтяных систем обычно не приводятся в справочной литературе. Отсутствие этой информации не позволяет оценить (прогнозировать) углеводородный состав и его распределение по фракциям. Углеводородный состав (УС), наряду с ФС, является важным показателем качества нефтяных фракций, особенно товарных нефтепродуктов, определяющим ассортимент и эксплуатационные их свойства, например октановое число авто- и авиабензинов, цетановое число дизельных топлив.

Для определения УС нефтяных систем разработаны и применяются стандартизированные специальные методы анализа, такие как химические, хроматографические, спектральные (масс-спектрометрия, ЯМР-спектрометрия) и их комбинации [39].

Однако результаты определения (исследования) углеводородного состава нефтяных систем не всегда приводятся в справочной литературе. В этой связи практический интерес представляет разработка безлабораторной оценки (прогнозирования) их вероятного углеводородного состава (ВУС), с использованием таких легкоизмеряемых констант свойств углеводородных систем, как стандартные плотности и показатели преломления.

4.2. Моделирование и методы расчета вероятного углеводородного состава и псевдохарактеристических констант нефтяных фракций

Для оценки вероятного углеводородного состава нефтяных фракций в принципе применимы оба метода фракционирования: стандартная перегонка и перегонка с ректификацией. Хотя при этом полученные кривые будут несколько отличаться, но по закону сохранения масс усредненные (среднеинтегральные) значения псевдохарактеристических констант и ВУС для исследованных нефтяных фракций должны совпадать, за исключением их распределения по температурным пределам кипения. Надо отметить, что для расчетов ректификационных колонн процессов нефтегазопереработки приемлемы только кривые ИТК сырья перегонки. Для оценки же ВУС компонентов и товарных моторных топлив вполне достаточны результаты определения ФС по ГОСТ 2084–77 — более простого, дешевого и быстрого лабораторного метода анализа.

В соответствии с постулатом П. 7 (см. § 1.2), результаты определения ФС как однофакторного эксперимента ($\Phi C = f(I_{\kappa}^a)$), могут быть применимы для оценки ВУС только *n*-алканов, т. е. парафинистых нефтяных фракций. Применительно к любым углеводородным системам необходимым и достаточным условием для адекватной оценки их ВУС является наличие дополнительной, кроме ФС, информации по легкоизмеряемым стандартным константам: плотности и (или) показателю преломления. Обычно в любой химической лаборатории имеются ареометры, пикнометры и приборы для измерения показателя преломления жидкостей. Таким образом, стандартную методику определения ФС можно легко и не нарушая требований ГОСТа дополнить (комбинировать) аналитическим блоком синхронного измерения массовой и (или) оптической плотностей отогнанных 10%-х дистиллятов.

Полученные экспериментальные данные далее используются для расчетов молярной массы, псевдохарактеристических констант (Φ_{ψ}) отогнанных дистиллятов и исходных исследуемых образцов нефтяных систем по формулам, приведенным в § 2.2.

Критерий оценки вероятного углеводородного состава нефтяных фракций. Для оценки ВУС в качестве чувствительного «химического индикатора» предлагается так называемый структурный алкановый индекс $I_{M_i}^a$, рассчитываемый как отношение молярных масс *n*-алканов ($M_i^{n,a}$) и исследуемого углеводорода (нефтяной системы (M_i)), имеющих одинаковые плотности (массовые (ρ_a^{20}) или оптические (n_D^{20})):

$$I_{M_i}^a = \frac{M_i^{n,a}}{M_i}, \quad (\rho_a^{20} = \rho_a^{20n,a}); \quad (4.1a)$$

$$(n_D^{20} = n_D^{20n,a}) \quad (4.1b)$$

где значения $M_i^{n,a}$, M_i рассчитываются соответственно по формулам (2.16.2), или (2.16.3) и (2.18.1), или (2.18.5).

В результате проведенных расчетов $I_{M_i}^a$ для индивидуальных углеводородов установлены следующие закономерности (рис. 4.1):

- 1) для всех *n*-алканов $I_{M_i}^a = 1$;
- 2) у изоалканов $I_{M_i}^a$ незначительно ниже 1;
- 3) для алкилцикланов $I_{M_i}^a = 2-3$;
- 4) для алкилбензолов $I_{M_i}^a = 5-18$;
- 5) для бициклических аренов (алкилнафталинов) $I_{M_i}^a = 50-700$.

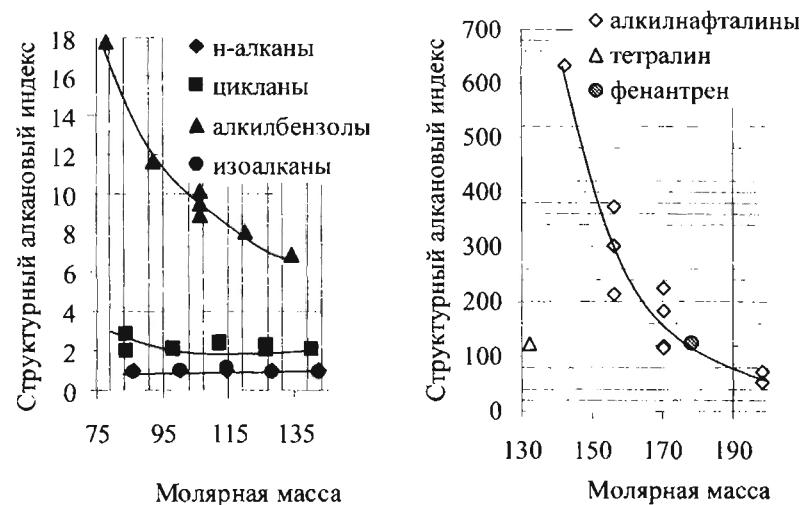


Рисунок 4.1. — Зависимость $I_{M_i}^a$ от молярной массы для индивидуальных углеводородов

Как следует из рис. 4.1, по идентификационной чувствительности структурный алкановый индекс $I_{M_i}^a$ вполне применим для оценки вероятного углеводородного состава нефтяных систем. Уменьшение значений $I_{M_i}^a$ с ростом молярной массы углеводородов в ряду алкилцикланов и алкиларенов, обусловленном увеличением мольной доли алкильных групп в структуре их молекул, можно объяснить тем, что значения инкрементов для алкильных структурных составляющих существенно ниже, чем у циклических.

Модельными исследованиями нами установлено, что по полученным значениям структурного алканового индекса $I_{M_i}^a$ можно кроме оценки вероятного углеводородного состава определить, что исключительно важно, и брутто-формулу $C_n H_m$, тем самым и элементный состав углеводородных систем. Математической обработкой зависимости $\lambda = \frac{\mu}{n}$ от M , ρ_a^{20} (или n_D^{20}) и $I_{M_i}^a$ применительно к индивидуальным углеводородам получена следующая формула:

$$\lambda = 2,3543M^{(0,0848 - 0,0000527M - 0,0960\rho_a^{20} - 0,0145\delta + 0,00024\delta^2)} \quad (4.2)$$

$$\text{где } \delta = \frac{I_{M_i}^a}{\rho_a^{20}}$$

Средняя погрешность (4.2) составляет 1,2 %.

Ниже приводим зависимость λ от n для индивидуальных углеводородов:

— алканы $\lambda = \frac{2n+2}{n}$;

— алкилцикланы $\lambda = 2$;

— алкилбензолы $\lambda = \frac{2n-6}{n}$.

Далее по формуле $n = \frac{M}{\lambda+12}$ и $\mu = n\lambda$ вычисляются числа углеродных и водородных атомов в молекуле гипотетического углеводорода C_nH_μ и затем его элементный состав (% мас.):

$$m_c = \frac{12n \cdot 100}{12n + \mu}, \quad m_H = \frac{\mu \cdot 100}{12n + \mu}. \quad (4.3)$$

Нами проведены серии экспериментов комбинированным методом определения ФС и ВУС компонентов и товарных моторных топлив.

Ниже дадим краткие пояснения к методике математической обработки результатов определения ФС и ВУС на примере прямогонного гидроочищенного бензина — сырья процесса каталитического риформинга. Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 4.1 и представлены для наглядной иллюстрации на рис. 4.2. Для этой цели предлагается следующая последовательность расчетов:

1. Вначале для узкотемпературных фракций с температурными пределами выкипания t_1 и t_2 рассчитывается средняя температура их кипения t_{cp} по правилу аддитивности: $t_{ki}^{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2}$, затем $T_{ki}^{cp} = t_{ki}^{cp} + 273,16$.
2. Расчеты усредненных значений молярной массы ($M_{срi}$) для отогнанных дистиллятов производятся по формулам (2.18.1) и (2.18.5):

$$M_{срi} = 8,83 \cdot 10^{-3} \cdot \tau_k \left(3,0454 + \frac{15,4936}{\tau_k} + 0,1148\tau_k - 0,7493\rho_4^{20} + 0,0348(\rho_4^{20})^2 \right) \quad (2.18.1)$$

$$M_{срi} = 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot \tau_k \left(8,1138 + \frac{22,4443}{\tau_k} + 0,1993\tau_k - 6,9090n_D^{20} + 1,9859(n_D^{20})^2 \right) \quad (2.18.5)$$

где ρ_4^{20} , n_D^{20} — соответственно относительная плотность и показатель преломления фракции; $\tau_k = \frac{T_{ki}^{cp}}{100}$.

3. Затем по полученным расчетным значениям $M_{срi}$ и T_{ki}^{cp} вычисляются для каждого i -го дистиллята значения структурного алканового индекса I_{Mi}^a по формулам (4.1a) и (или) (4.1б).

Результаты расчетов T_{ki}^{cp} , $M_{срi}$ и I_{Mi}^a для рассмотренного бензина приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 — Фракционный состав и показатели плотности и преломления прямогонного гидроочищенного бензина ($\bar{\rho}_4^{20} = 0,7498$, $\bar{n}_D^{20} = 1,4194$)

Константы	Выкипание, % об.									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	кк
$t_{ki}, ^\circ\text{C}$	95–109	114	118,5	124	130	136	142,5	150	160	182
ρ_4^{20}	0,7248	0,7266	0,7305	0,7323	0,7409	0,7428	0,7505	0,7537	0,7607	0,7705
n_D^{20}	1,4084	1,4087	1,4107	1,4132	1,4158	1,4184	1,4217	1,4242	1,4280	1,4336
$t_{ki}^{cp}, ^\circ\text{C}$	102	111,5	116,3	121,3	127	133	139,3	146,3	155	171
$M_{срi}$ (2.18.1)	102,8	108,4	110,9	113,7	116,3	119,8	122,7	126,7	131,7	140,1
$M_{срi}$ (2.18.5)	101,0	106,4	108,8	111,2	114,0	116,9	120	123,5	127,9	136,3

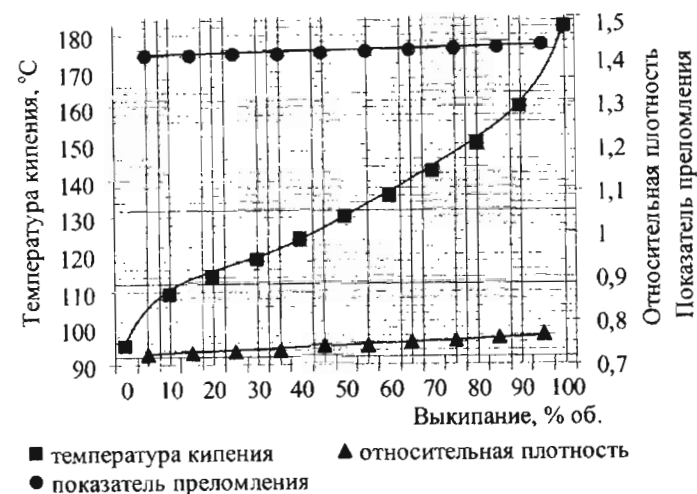


Рисунок 4.2 — Кривые распределения температуры кипения, плотности и показателя преломления прямогонного гидроочищенного бензина

4. Расчет среднеинтегрального значения молярной массы (\bar{M}) фракционируемого образца бензина производится также по правилу аддитивности:

$$\bar{M} = \frac{\bar{\rho}_4^{20}}{\left(\sum_i^m \rho_4^{20} / M_{спi} \right) / m}, \quad (4.4a)$$

$$\bar{M} = \frac{\bar{n}_D^{20}}{\left(\sum_i^m n_D^{20} / M_{спi} \right) / m}, \quad (4.4б)$$

где m — число отогнанных узких дистиллятов ($m = 10$).

5. Для расчетов среднеинтегральной температуры кипения нефтяных топлив разработаны следующие формулы, полученные решением (2.18.1) и (2.18.5) относительно \bar{T}_k :

$$\bar{T}_k = 49,86\bar{M} \left(0,3999 + \frac{0,3819}{\bar{M}} + 0,000054\bar{M} - 0,0153\bar{\rho}_4^{20} + 0,0727\left(\bar{\rho}_4^{20}\right)^2 \right); \quad (4.5a)$$

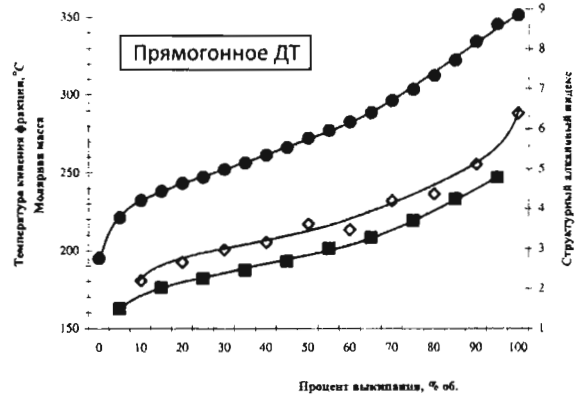
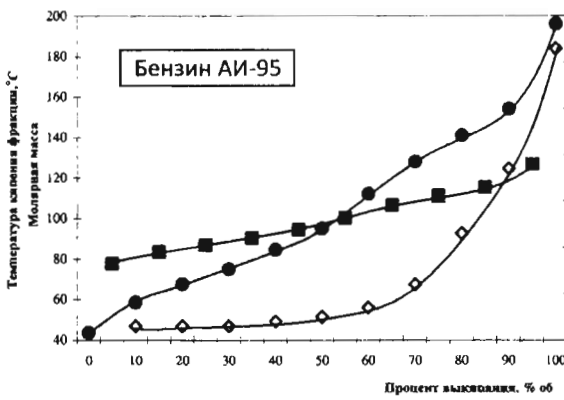
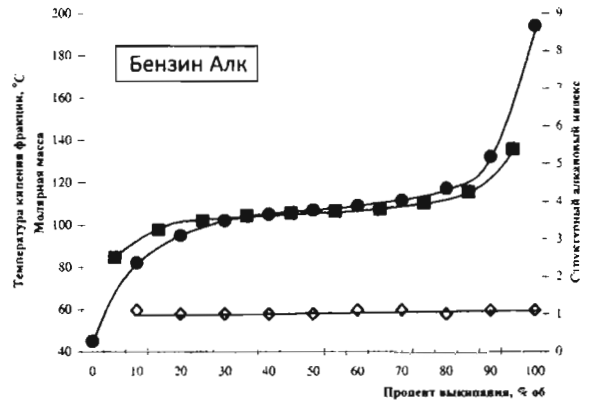
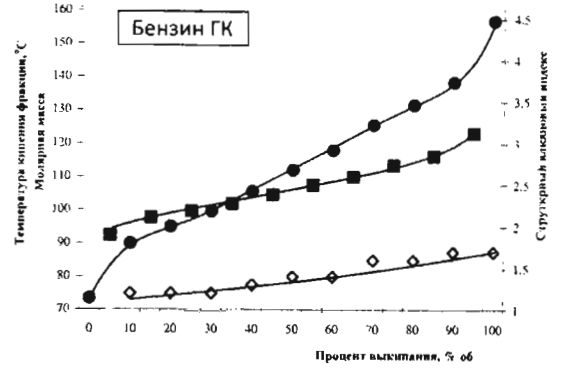
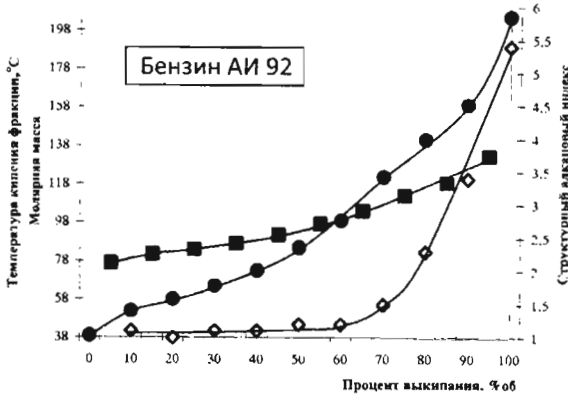
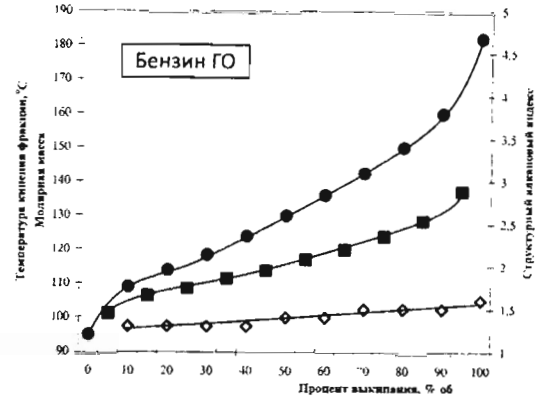
$$\bar{T}_k = 2,4379\bar{M} \left(0,3122 + \frac{11,2146}{\bar{M}} - 0,00025\bar{M} + 0,8006\bar{n}_D^{20} - 0,2187\left(\bar{n}_D^{20}\right)^2 \right). \quad (4.5б)$$

6. По результатам определения \bar{T}_k , ρ_{4i}^{20} или n_{Di}^{20} при необходимости можно вычислить псевдокритические константы: $\bar{T}_{кp}$, $\bar{P}_{кp}$, $\bar{Z}_{кp}$ по формулам (2.18.2–2.18.14).
7. По результатам определения \bar{T}_k и \bar{M} для анализируемого образца бензина рассчитывается значение I_{Mi}^a по формулам (4.1a) и (4.1б).
8. Далее по формулам (4.2) и (4.3) определяется вероятная брутто-формула гипотетического углеводорода C_nH_μ .

Результаты расчетов \bar{T}_k , \bar{M} и числа углеродных (n) и водородных (μ) атомов в брутто-формуле гипотетического углеводорода — химического псевдоаналога гидроочищенного бензина — приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 — Фракционный состав, плотности и показатели преломления компонентов и товарных моторных топлив

Моторные топлива	Свойства	Выкипание, % об.										
		нк	10	20	30	40	50	60	70	80	90	кк
1. Бензин прямогонный ГО $\rho_4^{20} = 0,7498$ $n_{Dsp}^{20} = 1,4194$	$t_k^{фp}, ^\circ C$	95	109	114	118,5	124	130	136	142,5	150	160	182
	ρ_4^{20}		0,7248	0,7266	0,7305	0,7323	0,7409	0,7428	0,7505	0,7537	0,7607	0,7705
	n_{Di}^{20}		1,4084	1,4087	1,4107	1,4132	1,4158	1,4184	1,4217	1,4242	1,4280	1,4336
2. Бензин ГК $\rho_4^{20} = 0,7373$ $n_{Dsp}^{20} = 1,4130$	$t_k^{фp}, ^\circ C$	73,5	90	95	99,5	105,5	112	118	125,5	131,5	138,5	157
	ρ_4^{20}		0,6985	0,7074	0,7137	0,7210	0,7306	0,7361	0,7492	0,7537	0,7623	0,7667
	n_{Di}^{20}		1,3972	1,4005	1,4043	1,4074	1,4110	1,4150	1,4190	1,4222	1,4252	1,4284
3. Бензин Алк $\rho_4^{20} = 0,6993$ $n_{Dsp}^{20} = 1,4000$	$t_k^{фp}, ^\circ C$	45	82	95	102	105	107	109	111,5	117	132	194
	ρ_4^{20}		0,6685	0,6783	0,6905	0,6968	0,7008	0,7039	0,7071	0,7092	0,7126	0,7345
	n_{Di}^{20}		1,3889	1,3932	1,3938	1,3968	1,3990	1,3999	1,4010	1,4022	1,4046	1,4152
4. Бензин КК $\rho_4^{20} = 0,7435$ $n_{Dsp}^{20} = 1,4384$	$t_k^{фp}, ^\circ C$	43	59	68,5	78,5	87	99,5	119	137	155	174	205
	ρ_4^{20}		0,6676	0,6801	0,6865	0,7022	0,7079	0,7355	0,7760	0,8121	0,8264	0,8562
	n_{Di}^{20}		1,3942	1,3948	1,3974	1,4046	1,4124	1,4228	1,4422	1,4580	1,4735	1,4888
5. Бензин КР $\rho_4^{20} = 0,7554$ $n_{Dsp}^{20} = 1,4554$	$t_k^{фp}, ^\circ C$	42	68,5	83,5	97	108,5	116	127	136	147,5	160,5	200
	ρ_4^{20}		0,6621	0,6778	0,7055	0,7297	0,7589	0,7813	0,8070	0,8261	0,8501	0,8680
	n_{Di}^{20}		1,3944	1,4038	1,4066	1,4185	1,4332	1,4456	1,4634	1,4756	1,4894	1,5015



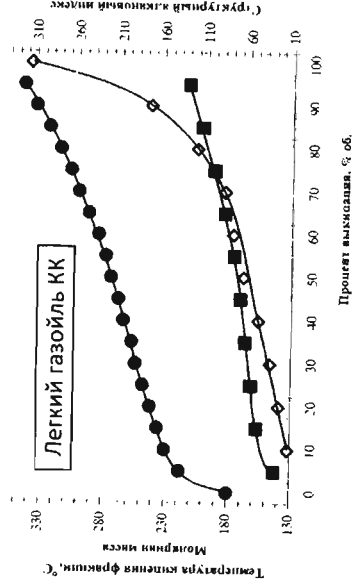
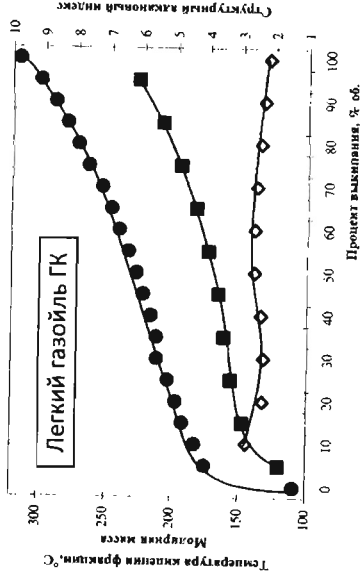
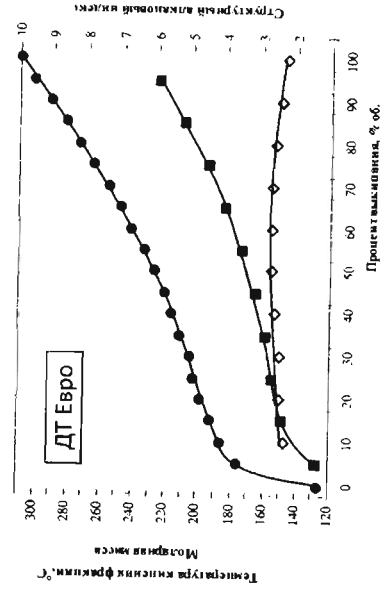


Рисунок 4.3 — Кривые распределения температуры кипения, молярной массы и структурного алканового индекса компонентов и товарных моторных топлив:
 ● — температура кипения фракции; ■ — молярная масса;
 ◇ — структурный алкановый индекс

По представленным на рис. 4.3 и в табл. 4.3 результатам определения фракционного и вероятного углеводородного составов исследованным образцам можно дать следующую характеристику.

1. **Прямогонный гидроочищенный бензин** ($95-180\text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7498$) является исходным сырьем процесса каталитического риформинга и используется в качестве компонента при производстве низкооктановых АБ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания бензин имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,7248-0,7705$; $M_i = 102,8-140,1$; $I_{Mi}^a = 1,32-1,56$. В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения констант гипотетического углеводорода: $\bar{M} = 119,6$; $\bar{t}_k = 134,0\text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 1,45$; брутто-формула (б. ф.) $C_{8,4}H_{18,0}$. Исходя из кривой распределения I_{Mi}^a по фракциям относительно ВУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из C_6-C_9 углеводородов с преобладанием алканов и алкилцикланов.

2. **Бензин ГК** ($73,5-157\text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7373$) получен на установке гидрокрекинга вакуумного газойля «Уфанефтехим». В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6985-0,7667$; $M_i = 93,0-126,0$; $I_{Mi}^a = 1,19-1,66$. Характеризуется следующими среднеинтегральными значениями констант: $\bar{M} = 108,4$; $\bar{t}_k = 114,3\text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 1,41$; б. ф. $C_{7,6}H_{16,5}$. Относительно ВУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из C_6-C_9 углеводородов с преобладанием алканов и алкилцикланов. Обычно головная фракция бензина ГК, содержащая изоалканы C_5-C_6 , характеризуется достаточно высокой детонационной стойкостью и используется как компонент товарного бензина, а концевая фракция направляется на процесс КР.

3. **Бензин Алк** ($45-194\text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,6993$) является компонентом товарных АБ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6685-0,7345$; $M_i = 84,2-140,1$; $I_{Mi}^a \sim 1,07$. Среднеинтегральные значения констант для бензина алкилирования: $\bar{M} = 107,5$; $\bar{t}_k = 106,6\text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 1,03$; б. ф. $C_{7,5}H_{17,0}$. Относительно ВУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из C_6-C_8 алканов изостроения.

4. **Бензин КК** ($43-205\text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7435$) получен на установке Г-43-107 УНПЗ, является компонентом товарных АБ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания бензин имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6676-0,8562$; $M_i = 76,8-139,1$; $I_{Mi}^a = 1,18-6,17$. Среднеинтегральные значения констант бензина КК: $\bar{M} = 102,7$; $\bar{t}_k = 106,0\text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 1,58$; б. ф. $C_{7,3}H_{15,4}$. Относительно ВУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого бензина до 50 % выкипания содержатся алканы, алкены, изоалканы и цикланы, а в высококипящей фракции (выше $100\text{ }^\circ\text{C}$) преобладают ароматические углеводороды.

5. **Бензин КР** (42–200 °С, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7554$) является высокооктановым компонентом товарных АБ с октановым числом 95–100 (по исследовательскому методу). В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6621-0,8680$; $M_i = 79,7-132,0$; $I_{Mi}^a = 1,10-8,29$. В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения констант: $\bar{M} = 104,2$; $\bar{t}_k = 110,3$ °С; $I_{Mcp}^a = 1,76$; б. ф. $C_{7,4}H_{15,4}$. Относительно ВУС можно заключить, что непрерывное возрастание значений I_{Mi}^a с повышением температуры выкипания бензина КР обусловливается увеличением доли моноциклических, преимущественно C_7-C_8 , ароматических углеводородов. Это подтверждается и хроматографическим анализом (табл. 4.4 и 4.5).

Таблица 4.4 — Групповой углеводородный состав бензина каталитического риформинга

Классы углеводородов	Содержание	
	% мас.	% мол.
Алканы:		
линейного строения	11,37	13,52
разветвленного строения	24,24	25,17
Арены	60,51	57,48
Циклоалканы	3,51	3,46
Олефины	0,32	0,35
Всего	99,95	99,98

Таблица 4.5 — Индивидуальный углеводородный состав бензина каталитического риформинга

Углеводороды	t_i^o , °С	Содержание	
		% мас.	% мол.
2,2-Диметилбутан	49,74	0,50	0,56
2-Метилпентан	60,27	2,77	3,06
3-Метилпентан	63,28	2,14	2,37
<i>n</i> -Гексан	68,74	2,99	3,31
Метилциклопентан	71,81	1,04	1,18
Бензол	80,10	5,79	7,06
2-Метилгексан	90,05	2,50	2,38
3-Метилгексан	91,85	3,09	2,94
<i>n</i> -Гептан	98,43	2,60	2,48

Углеводороды	t_i^o , °С	Содержание	
		% мас.	% мол.
Толуол	110,63	21,25	21,99
2-Метилгептан	117,65	0,92	0,77
3-Метилгептан	118,93	1,09	0,91
<i>n</i> -Октан	125,67	1,02	0,85
Этилбензол	136,19	3,22	2,89
1,4-Диметилбензол	138,35	3,63	3,26
1,3-Диметилбензол	139,10	8,99	8,07
1,2-Диметилбензол	144,41	4,55	4,08
<i>n</i> -Пропилбензол	159,22	0,90	0,71
1-Метил-3-этилбензол	161,31	2,42	1,92
1-Метил-4-этилбензол	161,99	1,09	0,86
1,3,5-Триметилбензол	164,72	1,16	0,92
1,2,4-Триметилбензол	169,35	3,60	2,86
1,2,3-Триметилбензол	175,08	0,66	0,52
<i>n</i> -Бутилбензол	183,27	0,07	0,05
Прочие	> 190	22,01	24,00

6. **АИ-92** (39–205 °С, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7291$) является товарным АБ, полученным в процессе компаундирования компонентов бензинов КК, КР, изомеризации, алкилирования, частично ГО прямогонной бензиновой фракции и оксигената. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6542-0,8473$; $M_i = 74,3-135,9$; $I_{Mi}^a = 1,06-5,30$. В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения констант: $\bar{M} = 97,9$; $\bar{t}_k = 95,8$ °С; $I_{Mcp}^a = 1,44$; б. ф. $C_{6,9}H_{15,0}$. Исходя из кривой распределения I_{Mi}^a по фракциям относительно ВУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого бензина до 50 % выкипания содержатся алканы, изоалканы и цикланы, а в высококипящей фракции (выше 100 °С) преобладают ароматические углеводороды.

7. **АИ-95** (43,5–196 °С, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,7536$) является товарным высокооктановым АБ, полученным в процессе компаундирования компонентов бензинов различных технологических процессов (КР, Алк, изомеризации, КК и т. д.). В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,6867-0,8601$; $M_i = 75,6-130,0$; $I_{Mi}^a = 1,27-7,14$. В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения констант: $\bar{M} = 98,5$;

$\bar{t}_k = 100,7 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 1,83$; б. ф. $C_{7,0}H_{14,5}$. Исходя из кривой распределения I_{Mi}^a по фракциям относительно ВУС можно заключить, что качественный углеводородный состав рассматриваемого бензина отличается от бензина АИ-92. До 60 % выкипания состоит из изоалкановых углеводородов, а выше 60 % — происходит резкое увеличение I_{Mi}^a , что свидетельствует о высоком содержании моноциклических, преимущественно C_7-C_8 , ароматических углеводородов.

8. ДТ_{np} (195–351 °C, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,8490$) получено на установке АВТМ-1 НУНПЗ, является сырьем процесса ГО ДТ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,8064-0,8846$; $M_i = 162,5-246,8$; $I_{Mi}^a = 2,20-6,39$. В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения констант: $M = 199,1$; $\bar{t}_k = 272,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 3,74$; б. ф. $C_{14,6}H_{24,2}$. Исходя из кривой распределения I_{Mi}^a по фракциям относительно ВУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого ДТ содержатся алканы и алкилцикланы, а в высококипящей фракции (выше 250 °C) преобладают бициклические нафтенновые и ароматические углеводороды.

9. ЛГ ГК «Уфанефтехим» (109–315 °C, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,8164$) является качественным компонентом малосернистых ДТ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,8034-0,8268$; $M_i = 120,4-226,3$; $I_{Mi}^a \sim 3,0$. Среднеинтегральные значения констант следующие: $\bar{M} = 169,0$; $\bar{t}_k = 221,3 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 2,47$; б. ф. $C_{12,1}H_{22,8}$. Относительно ВУС можно заключить, что рассматриваемый легкий газойль содержит мало ароматических углеводородов и преимущественно состоит из производных циклопентана и циклогексана.

10. ЛГ КК (180–356 °C, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,9646$) получен на установке Г-43-107 УНПЗ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,8916-1,0121$; $M_i = 143,0-213,0$; $I_{Mi}^a = 12,97-316,62$. Среднеинтегральные значения констант: $\bar{M} = 176,4$; $\bar{t}_k = 277,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 77,40$. Относительно ВУС можно заключить, что в головных фракциях легкого газойля преимущественно содержатся парафино-нафтенновые и ароматические углеводороды, а в концевых фракциях — бициклические арены. В настоящее время пока используется как компонент ДТ. В перспективе после обязательного перехода на требования Евро-4 потребуются подвергнуть его предварительной глубокой гидроочистке от олефинов, сернистых соединений и гидрированию полициклических аренов.

11. ДТ Евро (126–308,5 °C, $\bar{\rho}_4^{20} = 0,8188$) получено в «Уфанефтехиме», является высококачественным товарным ДТ. В интервале $t_{10\%}-t_{90\%}$ выкипания имеет следующее распределение: $\rho_{4i}^{20} = 0,7935-0,8284$; $M_i = 127,6-223,9$;

$I_{Mi}^a \sim 2,68$. Среднеинтегральные значения констант этого моторного топлива: $\bar{M} = 170,0$; $\bar{t}_k = 223,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_{Mcp}^a = 2,55$; б. ф. $C_{12,2}H_{22,8}$. Можно заключить, что рассматриваемое дизельное топливо содержит мало ароматических углеводородов и преимущественно состоит из алканов и производных циклопентана и циклогексана.

В связи с ужесточением экологических требований автобензины (АБ) и дизельные топлива должны выпускаться по нормам Европейского союза и США. Начиная с 2008 г. в РФ моторные топлива должны соответствовать требованиям Евро-3, а с 2010 г. — Евро-4. Так, для товарных АБ в соответствии с ГОСТ Р 51866 (EN-222-99) ограничивается содержание аренов и бензола (% об.) не более 35 и 1,0 соответственно; а для дизельных топлив по европейским нормам EN-590-2000 (ТУ 38.401-58-296-2001) ограничивается содержание полициклических аренов не более 2 % об.

Как видно, показатель I_{Mi}^a является достаточно чувствительным «индикатором» углеводородного состава, особенно по отношению к ароматизированным моторным топливам, позволяет без проведения специальных лабораторных анализов косвенно оценить ВУС топлив и их фракций. Однако отметим, что структурный алкановый индекс применительно к изоалканам и алканам практически не отличается от I_{Mi}^a для *n*-алканов. Отсюда следует, что $I_{Mi}^a \approx 1$ будет характеризовать в целом содержание в нефтяных фракциях и топливах ациклических углеводородов. Разумеется, по значениям I_{Mi}^a нельзя оценивать такие гостимуемые показатели качества МТ, как детонационная стойкость, цетановое число, содержание общей серы, химическая стабильность, коррозионная активность, смазывающая способность, низкотемпературные свойства и др.

I_{Mi}^a можно рассматривать, как оценочный показатель ВУС не только применительно к углеводородным системам, но и к нефтям. Практическую ценность будет представлять информация предварительной оценки их товарных качеств и прогнозирования наиболее рациональных схем переработки на НПЗ.

4.4. Математическое моделирование фракционного состава нефтей

При исследовании нефти как сырья для технологического процесса важнейшей характеристикой является фракционный состав, определяемый температурными пределами выкипания составляющих ее узких нефтяных фракций при соответствующих отборах. На основе фракционного состава определяется потенциальное содержание в нефти целевых фракций.

Фракционный состав нефтяной смеси определяется обычно простой перегонкой с дефлегмацией или ректификацией. Данные разгонки смеси пред-

ставляют в виде графической зависимости или таблицы. При графическом представлении фракционного состава наиболее важными являются кривые ИТК. Их широко используют в технологических и технико-экономических расчетах процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Данные разгонок на аппаратах типа Энглера или по ASTM, широко используемых в лабораторных исследованиях, не соответствуют истинному фракционному составу нефти. Многочисленные методы пересчета этих данных на ИТК дают весьма приблизительную информацию, пригодную для сопоставления, но не для точных расчетов. Однако графическая форма представления фракционного состава в виде кривых ИТК является неприемлемой для использования в расчетных исследованиях на ЭВМ. На практике представляет интерес задача формализации анализа фракционного состава нефтей при помощи математической модели.

В ряде публикаций рассмотрены вопросы математического описания закономерности распределения фракций в нефтях и подобных им углеводородных системах.

Авторы работ [34–35] установили применимость закономерности нормального распределения Гаусса для адекватного описания распределения фракций нефти по температурам кипения. В соответствии с предлагаемым уравнением в расчетных исследованиях состав анализируемой нефти дополнительно корректируется «неучтенным отгоном» (газы и легкие компоненты, потерянные нефтью по пути от пласта до аналитической аппаратуры), а также «неучтенным остатком», в редких случаях, когда, например, асфальтены по каким-либо причинам выделялись в пласте. Предложенная математическая модель для определения отгона, соответствующего нормальному распределению фракций по температурам кипения, представляет собой сложное интегральное уравнение с переменной областью интегрирования.

Нами предлагается более простой вид функции распределения фракционного состава нефтяных смесей. В дифференциальном виде:

$$\frac{dx}{dt} = \beta(1 + \alpha x)(1 - x), \quad (4.6)$$

где α, β — расчетные коэффициенты для исследуемой нефти; x — отгон, % мас.; t — температура, соответствующая отгону x , °С.

В интегральной форме такая зависимость распределения фракций будет описываться уравнением

$$\beta \int_{t_0}^t dt = \int_{t_0}^t \frac{dx}{(1 + \alpha x)(1 - x)}, \quad (4.7)$$

где t_0 — начальный предел интегрирования области температуры.

Тогда решением уравнения (4.6) будет выражение

$$t - t_0 = \frac{1}{\beta(1 + \alpha)} \ln \frac{(1 + \alpha x)}{(1 - x)}, \quad (4.8)$$

которое предлагается как математическое описание распределения фракций нефтяных смесей. Расчет коэффициентов t_0, α, β для анализируемой нефти осуществляли численным методом на ЭВМ.

Разработан алгоритм, в соответствии с которым коэффициенты t_0, α, β рассчитывались по минимуму целевой функции. В качестве функции была принята сумма квадратов ошибок, отнесенная к числу экспериментальных точек N :

$$\varphi(t_0, \alpha, \beta) = \sum_{i=1}^N (x_i - x_i^{ИТК})^2,$$

где $\varphi(t_0, \alpha, \beta)$ — целевая функция; x_i — расчетное значение отгона при температуре t_i ; $x_i^{ИТК}$ — значение отгона из таблицы ИТК.

Ниже приводится описание алгоритма, реализованного программными средствами на ЭВМ.

1. В качестве начального приближения принимается значение t_0 .
2. Расчетный коэффициент α определяется решением уравнения, полученного из (4.8):

$$\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} = \ln \frac{(1 - \alpha x_2)}{(1 - x_2)} \bigg/ \ln \frac{(1 + \alpha x_1)}{(1 - x_1)},$$

где t_1, t_2 — температуры выкипания, соответствующие отгонам x_1, x_2 .

3. Для каждой экспериментальной точки методом наименьших квадратов рассчитывается коэффициент β из условия

$$\sum_{i=1}^N (t_i^{ИТК} - t_i)^2 = \sum_{i=1}^N \left(t_i^{ИТК} - \left(t_i + \frac{1}{\beta(1 + \alpha)} \ln \frac{1 + \alpha x_i}{1 - x_i} \right) \right)^2 \rightarrow \min.$$

4. Затем вычисляется значение целевой функции $\varphi(t_0, \alpha, \beta)$.
5. Поиск точки локального экстремума (минимизация) целевой функции $\varphi(t_0, \alpha, \beta)$ реализуется методом спуска по координатам.

Сравнительные расчеты выполнены для нескольких десятков нефтей, относящихся по технологической классификации (ГОСТ 912–66) к различным классам. Для каждой нефти были выбраны 20–23 экспериментальные точки, соответствующие пределам выкипания узких фракций от 60–70 до 450–500 °С. В табл. 4.6 представлены результаты расчетов на примере нефти пашийского горизонта Ромашкинского месторождения. Средняя относитель-

ная погрешность алгоритма составила $\pm 0,8\%$. В сводной табл. 4.7 приведены данные расчетных исследований на примере некоторых нефтей.

Таблица 4.6 — Сравнительная оценка результатов расчета фракционного состава ромашкинской нефти с данными ИТК

№	$t_i^{ИТК}$	$x_i^{ИТК}$	x_i	$x_i^{ИТК} - x_i$	%	t_i	$t_i^{ИТК} - t_i$	%
1	60	4,10	4,10	-0,001	0,02	60	0,01	0,01
2	80	6,80	6,53	0,268	3,94	82	-2,13	2,67
3	100	9,00	9,11	-0,107	1,19	99	0,81	0,81
4	120	11,40	11,82	-0,421	3,69	117	3,04	2,53
5	140	14,60	14,67	-0,067	0,46	140	0,46	0,33
6	160	17,20	17,64	-0,438	2,54	157	2,90	1,81
7	180	21,00	20,72	0,279	1,33	182	-1,78	0,99
8	200	24,00	23,90	0,096	0,40	201	-0,60	0,30
9	220	27,00	27,17	-0,171	0,63	219	1,03	0,47
10	240	30,60	30,50	0,096	0,31	241	-0,57	0,24
11	260	34,20	33,88	0,315	0,92	262	-1,86	0,71
12	280	37,60	37,29	0,292	0,82	282	-1,80	0,64
13	300	41,00	40,71	0,292	0,71	302	-1,71	0,57
14	320	44,40	44,11	0,526	0,66	322	-1,72	0,54
15	340	48,00	47,47	-0,285	1,10	343	-3,15	0,93
16	360	50,50	50,79	0,177	0,56	358	1,74	0,48
17	380	54,20	54,02	-0,372	0,33	381	-1,11	0,29
18	400	56,80	57,17	-1,215	0,65	398	2,39	0,60
19	420	59,00	60,22	0,458	2,06	412	8,07	1,92
20	440	63,60	63,14	0,259	0,72	443	-3,21	0,73
21	460	66,20	65,94	-0,005	0,39	462	-1,90	0,41
22	480	68,60	68,61	-0,128	0,01	480	0,04	0,01
23	500	71,00	71,13	-0,001	0,18	499	1,04	0,21

Таблица 4.7 — Результаты расчета коэффициентов уравнения (4.8) для некоторых нефтей

№	Нефти	Обозначения по ГОСТ 912-66			Значения коэффициентов		
		α	$\beta \cdot 10^3$	t_0			
1	Троицко-анастасиевская	I	T ₁	П ₁	14,94	0,56	34,93
2	Новопортовская	I	T ₁	П ₂	27,98	0,38	-8,27
3	Губкинская	I	T ₁	П ₃	3,52	1,56	8,54
4	Тевлинская	II	T ₁	П ₂	5,20	1,09	28,83
5	Локовская	II	T ₁	П ₂	16,04	0,45	-25,22
6	Мегионская	II	T ₁	П ₂	6,14	1,10	37,60
7	Ромашкинская	III	T ₁	П ₂	4,30	1,05	23,13
8	Туймазинская	III	T ₁	П ₂	6,15	0,92	10,12
9	Сергеевская	III	T ₁	П ₂	9,54	0,66	2,04
10	Русская	I	T ₂	П ₁	14,69	0,72	170,69
11	Жетыбайская	I	T ₂	П ₃	6,30	0,89	67,53
12	Гашинская	I	T ₂	П ₃	22,67	0,34	32,29
13	Южнобалыкская	II	T ₂	П ₂	8,84	0,62	17,15
14	Усть-балыкская	II	T ₂	П ₂	7,10	0,72	19,77
15	Вишанская	II	T ₂	П ₃	3,57	1,07	45,05
16	Арланская	III	T ₂	П ₂	11,72	0,52	-4,43
17	Каратюбинская	I	T ₃	П ₂	7,67	0,94	184,30
18	Айуанская	II	T ₃	П ₁	14,23	0,60	213,36
19	Валенская	II	T ₃	П ₁	6,79	1,21	205,06
20	Корсацкая	II	T ₃	П ₂	15,19	0,56	163,01

Анализ полученных результатов показал, что уравнение (4.8) с приемлемой точностью интерпретирует кривые ИТК для исследованных нефтей. Следовательно, предложенная математическая модель распределения фракционного состава нефти по температурам кипения может быть рекомендована для использования в расчетных исследованиях различных технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Как видно из рассмотренных в данной работе методов математического моделирования и инженерных расчетов физико-химических свойств углеводородных систем, необходимым и вполне достаточным условием для разработки адекватных моделей ФХС является наличие исходной информации о структурных формулах для индивидуальных углеводородов, а применительно к нефтяным системам — о стандартной температуре кипения T_x^0 и относительной плотности ρ_4^{20} или показателе преломления n_D^{20} . Эти важнейшие показатели, являющиеся как бы техническими паспортными данными углеводородных систем, позволяют определить все остальные интересующие проектировщика стандартные и критические (характеризующие) константы и термобарические закономерности их ФХС.

Из накопившегося почти за два столетия чрезвычайного обилия расчетных формул произведен «экспертный» отбор по признакам адекватности, универсальности и удобства для инженерных расчетов. Рассмотрены как теоретически обоснованные (такие как Клапейрона — Клаузиуса, Ван-дер-Ваальса и др.), так и полутеоретические и эмпирические модели ФХС, а также их номограммы. Экспертный анализ показал, что повышенным требованиям к качеству расчетных формул удовлетворяет значительное меньшинство из «наследства» наших предшественников.

Исключительно эффективным и универсальным математическим «инструментом» для моделирования характеристических констант углеводородных систем оказалась разработанная нами трансцендентно-параболическая (энтропийно-информационная) формула. Она изумительно адекватно описывает практически любое ФХС веществ и обладает исключительной универсальностью. Причина этого феномена, по-видимому, заключена в энтропийном ее происхождении. Создается впечатление, что найдены исполняемый химическими индивидами математический «язык» и фундаментальная закономерность поведения их в химическом мире.

И с точки зрения математики эта чудо-формула представляет собой универсальную алгебраическую функцию, применимую для описания как линейных, так и сложных нелинейных закономерностей ФХС. Она может успешно заменить применяемый в химической кибернетике эмпирический

математический аппарат «черного ящика», а также использоваться при статистической обработке информации в других областях науки.

Так, ради теоретического интереса, энтропийно-информационную формулу применили для моделирования зависимости атомной массы M_3 от порядкового номера химических элементов N_3 , входящих в периодическую таблицу Д. И. Менделеева. Полученная модель

$$M_3 = 1,011N_3 \left(1,18 - \frac{1,404}{N_3} - 1,1083N_3 \right)$$

позволяет с высокой точностью вычислить атомные массы любого из 106 ныне известных химических элементов.

Важные научную новизну и практическое значение имеют для учения о ФХС применительно к углеводородным системам следующие результаты модельных исследований:

- 1) как следствие из теории химического строения А. И. Бутлерова сформулированы постулаты П.1–П.7, определяющие степень факторности (одно- или двух) математических моделей ФХС;
- 2) разработаны аналоговые и информативные методы моделирования и расчетов характеристических констант индивидуальных углеводородов и нефтяных систем, характеризующиеся универсальностью и высокой адекватностью;
- 3) разработан формально-детерминированный метод моделирования термобарического состояния газов и жидкостей и расчетов их ФХС при заданных значениях температур и давлений. В результате рекомендованы для массового применения в инженерной практике принципиально новые уникальные формулы для расчетов давления насыщенного пара ($P_T^{n,n}$), теплоты испарения ($L_{ис,г}$), плотности жидкости (ρ_T^*), вязкости газов (η_T^*) и жидкости (η_T^*), температуры кипения при нестандартных давлениях (T_T^p), коэффициента сжимаемости реальных газов ($Z_{T,p}$) и др.

В соответствии с теорией подобия подобными (инвариантными) должны быть приняты не только конечные, но и начальные термобарические состояния веществ. Между тем во всех модификациях уравнений Ван-дер-Ваальса подобными в виде приведенных параметров ($\tau = \frac{T}{T_{кр}}$, $\Pi = \frac{P}{P_{кр}}$) приняты только конечные — критические состояния. В этой связи эти модели и в целом так называемые «законы соответственного состояния» не могут адекватно описывать термобарическое состояние реальных газов и жидкостей во всем интервале варьирования термодинамических параметров.

В разработанном нами формально-детерминированном методе моделирования термобарического состояния газов и жидкостей приняты безраз-

мерные параметры подобия — термические (Q) и барические (II) критерии со шкалой из варьирования от 0 до 1: такая же шкала измерения для ФХС свойств веществ.

Разработанные методы моделирования и инженерных расчетов ФХС углеводородных систем могут использоваться для расчетов основных аппаратов технологических процессов переработки нефти и газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
2. Сарданашвили А. Г., Львова А. И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
3. Кузнецов А. А., Кагерманов С. М., Судаков Б. Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. — 344 с.
4. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки / Г. Г. Рабинович, П. М. Рябых, П. А. Хохряков и др.; под ред. Е. Н. Судакова. — М.: Химия, 1979. — 568 с.
5. Технологические расчеты установок переработки нефти / М. А. Танатаров, М. Н. Ахметшина, Р. А. Фасхугдинов и др. — М.: Химия, 1987. — 352 с.
6. Справочник химика: в 5 т. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1963. — Т. 1. — 1070 с.
7. Перри Дж. Справочник инженера-химика: в 2 т. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1969. — Т. 1. — 640 с.; Т. 2. — 504 с.
8. Варгавтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. — 708 с.
9. Большой энциклопедический словарь. Химия / под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — 792 с.
10. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / под ред. М. Д. Тиличсва — М.; Л.: Гостоптехиздат, 1945–1954. — Т. 1. — 1945. — 287 с.; Т. 2. — 1947. — 320 с.; Т. 3. — 1951. — 538 с.; Т. 4. — 1953. — 436 с.
11. Нефти СССР. Справочник: в 4 т. — М.: Химия, 1971–1974. — Т. 1 — 1971. — 504 с.; Т. 2. — 1972. — 392 с.; Т. 3. — 1972. — 616; Т. 4. — 1974. — 787 с.
12. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М.: Химия, 1976. — 464 с.
13. Винер И. Кибернетика. — М.: Наука, 1984. — 205 с.
14. Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1990. — 400 с.
15. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature. — N. Y.: Freeman, 1983. — 400 p.

16. Федер Б. Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 169 с.
17. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. — М.: Мир, 1989. — 304 и 360 с.
18. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1971. — 702 с.
19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1982. — 592 с.
20. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. — М.: Химия, 1986. — 368 с.
21. Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. — М.: Энергоиздат, 1990. — 180 с.
22. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). — СПб: Химия, 1996. — 312 с.
23. Филиппов Л. П. Подobie свойств веществ. — МГУ.: 1978. — 256 с.
24. Веников В. А., Веников Г. В. Теория подобия и моделирования. — М.: Высшая школа, 1984. — 439 с.
25. Кирпичев М. В. Теория подобия. — М.: ИЗО АН СССР, 1953. — 94 с.
26. Майков В. М. Энтропийные методы моделирования в химической технике // Межвузовский тематич. сб. науч. тр. — М.: МИХМ, 1981. — 159 с.
27. Татевский В. М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. — М.: МГУ, 1987. — 239 с.
28. Волькенштейн М. В. Энтропия и информация. — М.: Наука, 1986. — 192 с.
29. Шеннон К. Работа по теории информации и кибернетике. — М.: ИИЛ, 1963. — 830 с.
30. Доломатов М. Ю., Ахметов С. А. О связи энтропии и молекулярной массы веществ в критическом состоянии // Изв. вузов. Нефть и газ. — 2001. — № 2. — С. 103–107.
31. Воинов Б. П. Новое уравнение зависимости мольного веса углеводородов и фракций от их температуры кипения // Нефт. хоз-во. — 1948. — № 5. — С. 52–53.
32. Казарян В. А. Теплофизические свойства индивидуальных углеводородов и газовых конденсатов. — М.: Техника, 2002. — 448 с.
33. Умергалин Т. Г., Галиаскаров Ф. М. Методы расчетов основного оборудования нефтепереработки и нефтехимии. — Уфа: Нефтегазовое дело, 2007. — 236 с.
34. Ахметов С. А., Гостенова Н. А. Практикум по инженерным расчетам физико-химических свойств углеводородных систем. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006. — 148 с.
35. Ахметов С. А., Аль-Окла В. А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: учеб. пособие. — Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. — 160 с.
36. Гайсина А. Р. Аналоговый метод моделирования и расчетов стандартных и критических констант физико-химических свойств углеводородов и нефтяных фракций по их температурам кипения и плотностям / А. Р. Гайсина, С. А. Ахметов // Известия вузов. Нефть и газ. — 2008. — № 1. — С. 70–75.
37. Ахметов С. А., Гостенова Н. А. Метод расчета стандартных и критических физико-химических свойств углеводородов по их структурным формулам // Известия вузов. Нефть и газ. — 2005. — № 6. — С. 92–95.
38. Ривкин С. Л., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1975. — 80 с.
39. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена: справочник. — М.: Изд. стандартов, 1971. — 182 с.
40. Термодинамические свойства азота: справочник. — М.: Изд. стандартов, 1977. — 351 с.
41. Термодинамические свойства метана: справочник. — М.: Изд. стандартов, 1979. — 347 с.
42. Термодинамические свойства кислорода: справочник. — М.: Изд. стандартов, 1981. — 303 с.
43. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1969. — 883 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Наибольшее распространение для основных обозначений физических величин получили латинский и греческий алфавиты. Основные — наиболее распространенные в большинстве стран мира.

Таблица П.1 — Латинский и греческий алфавиты

Латинский алфавит					
Начертание	Название	Начертание	Название	Начертание	Название
Aa	а	Jj	йот	Ss	эс
Bb	бэ	Kk	ка	Tt	тэ
Cc	цэ	Ll	эль	Uu	у
Dd	дэ	Mm	эм	Vv	вэ
Ee	э	Nn	эн	Ww	дубль-вэ
Ff	эф	Oo	о	Xx	икс
Gg	гэ	Pp	пэ	Yy	игрек
Hh	ха	Qq	ку	Zz	зэт
Ii	и	Rr	эр		

Греческий алфавит					
Начертание	Название	Начертание	Название	Начертание	Название
Aa	альфа	ι	йота	Pp	ро
Bb	бета	Κκ	каппа	Σσ	сигма
Γγ	гамма	Λλ	ламбда	Ττ	тау
Δδ	дельта	Μμ	мяо	Υυ	ипсизон
Εε	эпсизон	Νν	ню	Φφ	фи
Ζζ	зета	Ξξ	кси	Χχ	хи
Ηη	эта	Οο	омикрон	Ψψ	пси
Θθ	тэта	Ππ	пи	Ωω	омега

Римская система нумерации

И	V	X	L	C	D	M
1	5	10	50	100	500	1000

Таблица П.2 — Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их наименования

Множитель	Приставка	Русское обозначение приставки	Множитель	Приставка	Русское обозначение приставки
10 ¹⁸	экса (греч. <i>шесть</i> разрядов по 10 ³)	Э	10 ⁻¹	деци (лат. <i>десять</i>)	д
10 ¹⁵	пета (греч. <i>пять</i> разрядов по 10 ³)	П	10 ⁻²	санتي (лат. <i>сто</i>)	с
10 ¹²	тера (греч. <i>огромный</i>)	Т	10 ⁻³	милли (лат. <i>тысяча</i>)	м
10 ⁹	гига (греч. <i>гигант</i>)	Г	10 ⁻⁶	микро (греч. <i>малый</i>)	мк
10 ⁶	мега (греч. <i>большой</i>)	М	10 ⁻⁹	нано (греч. <i>карлик</i>)	н
10 ³	кило (греч. <i>тысяча</i>)	к	10 ⁻¹²	пико (итал. <i>маленький</i>)	п
10 ²	гекто (греч. <i>сто</i>)	г	10 ⁻¹⁵	фемто (дат. <i>пятнадцать</i>)	ф
10 ¹	дека (греч. <i>десять</i>)	да	10 ⁻¹⁸	атто (дат. <i>восемнадцать</i>)	а

Таблица П.3 — Соотношения между единицами длины

Единица измерения		Е	нм	мкм	мм	см	м
Название	Обозначения						
Ангстрем	Е	1	0,1	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰
Нанометр (миллимикрон)	нм	10	1	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹
Микрометр (микрон)	мкм	10 ⁴	10 ³	1	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
Миллиметр	мм	10 ⁷	10 ⁶	10 ³	1	0,1	10 ⁻³
Сантиметр	см	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁴	10	1	10 ⁻²
Метр	м	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁷	10 ³	10 ²	1
Дюйм	дм	2,54·10 ⁸	2,54·10 ⁷	2,54·10 ⁴	25,4	25,4	2,54·10 ²

Единицы длины, применяемые в США и Великобритании:

фут, ft (ам., англ.) = 0,3048 м = 12 дюймов;
 ярд, yd (ам., англ.) = 0,9144 м;
 миля морская, n.mile (межд., ам.) = 1852 м = 10 кабельтовых.

Таблица П.4 — Соотношение между единицами силы

Единица измерения		дина	Н	кгс
Название	Обозначение			
Дина-сила	дина (кг·см/с ²)	1	10 ⁻⁵	1,0197·10 ⁻⁶
Ньютон-сила	Н (кг·м/с ²)	10 ⁵	1	0,10197
Киллограмм-сила	кгс (кг·9,8066 м/с ²)	9,8066·10 ⁵	9,8066	1

Дина-сила — сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 1 см на секунду в квадрате.

Ньютон-сила — сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 1 м на секунду в квадрате.

Киллограмм-сила — сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 9,8066 м на секунду в квадрате.

Объем нефти в баррелях = 159 л = 42 галлона;
 1 галлон = 3,78543 м³.

Часто встречающиеся величины:

Газовая постоянная $R = 8,31441 \text{ Дж/(моль·К)}$ = 1,98707 кал/(моль·К);
 2,303 R = 19,148 Дж/(моль·К)
 Атомная масса
 — углерода — 12,011;
 — водорода — 1,008.

Таблица П.5 — Соотношения между единицами давления

Единица измерения		Па (Н/м ²)	кгс/м ² (мм вод. ст.)	атм	ат (кгс/см ²)	торр (мм рт. ст.)	кгс/мм ²
Название	Обозначение						
Паскаль — ньютон на квадратный метр	Па (Н/м ²)	1	0,10197	9,8692·10 ⁻⁶	1,0197·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻³	1,0197·10 ⁻⁷
Киллограмм-сила на квадратный метр (миллиметр водяного столба)	кгс/м ²	9,8066	1	9,6784·10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	7,356·10 ⁻²	10 ⁻⁶
Атмосфера физическая	атм	1,0133·10 ⁵	1,0133·10 ⁴	1	1,0133	7,6·10 ²	1,0133·10 ⁻²
Атмосфера техническая — килограмм-сила на квадратный сантиметр	ат (кгс/см ²)	9,8066·10 ⁴	10 ⁴	0,96784	1	7,356·10 ²	10 ⁻²
Торр — миллиметр ртутного столба	торр (мм рт. ст.)	1,3332·10 ²	13,595	1,3157·10 ⁻³	1,359·10 ⁻³	1	1,359·10 ⁻⁵
Килограмм-сила на квадратный миллиметр	кгс/мм ²	9,8066·10 ⁶	10 ⁶	101,33	10 ⁻²	7,356·10 ³	1

Таблица П.6 — Соотношения между единицами работы и энергии

Единица измерения		эрг	Дж	кгс·м	Вт·ч	кал	кВт	ккал
Название	Обозначение							
Эрг	эрг	1	10 ⁻⁷	1,0197·10 ⁻⁸	2,7778·10 ⁻⁸	2,3884·10 ⁻⁸	2,78·10 ⁻¹⁴	2,3884·10 ⁻¹¹
Джоуль (ватт-секунда)	Дж	10 ⁷	1	0,10197	2,7778·10 ⁻⁴	0,23884	2,78·10 ⁻⁷	0,239·10 ⁻³
Килограмм-сила на метр	кгс·м	9,8066·10 ⁷	9,80665	1	2,724·10 ⁻³	2,3427	2,724·10 ⁻⁶	2,343·10 ⁻³
Ватт-час	Вт·ч	3,6·10 ¹⁰	3,6·10 ¹⁰	3,6709·10 ²	1	8,6001·10 ²	10 ⁻³	0,86001
Калория	кал	4,1868·10 ⁷	4,1868	4,1868	1,1628·10 ⁻³	1	1,1628·10 ⁻⁶	10 ⁻³
Киловатт-час	кВт	3,6·10 ¹³	3,6·10 ⁶	3,6·10 ⁵	10 ³	8,6·10 ⁵	1	8,6·10 ²
Килокалория	ккал	4,1868·10 ¹⁰	4186,8	426,85	1,1628	10 ³	1,1628·10 ³	1

Таблица П.7 — Соотношения между единицами тепловых величин

Величина	Единица	Обозначение	Значение в единицах СИ
Температура термодинамическая	градус Кельвина	T^0 (К)	$T^0 = t_c + 273,15$
Температура Цельсия	градус Цельсия	t_c (°C)	$t_c = \frac{t_F - 32}{1,8}$
Температура Фаренгейта	градус Фаренгейта	t_F (°F)	—
Удельная теплоемкость	килокалория на килограмм-градус Цельсия	ккал/(кг·°C)	4,1868 кДж/(кг·К)
Количество теплоты, термодинамический потенциал	калория	кал	4,1868 Дж
Удельное количество теплоты	килокалория на килограмм	ккал/кг	4,1868 кДж/кг
Тепловой поток	калория в секунду	кал/с	4,1868 Вт
	килокалория в час	кал/ч	1,163 Вт
Поверхностная плотность теплового потока	килокалория в час на квадратный метр	ккал/(ч·м ²)	1,163 Вт/м ²
Коэффициент теплообмена (теплопередачи)	килокалория в час на квадратный метр-градус Цельсия	ккал/(ч·м ² ·°C)	1,163 Вт/(м ² ·К)
	калория в секунду на квадратный метр-градус Цельсия	кал/(с·м ² ·°C)	41,863 кВт/(м ² ·К)
	килокалория в час на метр-градус Цельсия	ккал/(ч·м·°C)	1,163 Вт/(м·К)
Теплопроводность	калория в секунду на сантиметр-градус Цельсия	кал/(с·см·°C)	418,68 Вт/(м·К)

Таблица П.8 — Соотношение единиц СИ с другими единицами измерений

Величины	Обозначение	Единицы измерений		Коэффициент пересчета в СИ
		СИ	Другие системы	
Сила	F	Н (ньютон)	кгс	9,81
Температура	T t	К (кельвин)	°F (Фаренгейт)	$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) / 1,8$
		°C		
Количество теплоты, работа, энергия	$Q(q)$ A E	Дж (джоуль)	ккал	4,187
			эрг	10^{-7}
			дина	10^{-5} кгс
Внешнее давление	P	Па (Н/м ²) (паскаль)	бар	10^5
			кг/см ² (ат)	$0,98067 \cdot 10^5$
			атм	$1,01325 \cdot 10^5$
			мм. рт. ст.	133,5
			мм. вод. ст.	9807
			дина/см ²	0,1
Плотность*	ρ ρ_1^{30}	кг/м ³	г/л, г/см ³	$1,10^3$
		безразмерная	—	—
Теплоемкость массовая	C_p	Дж/(моль·К)	кал/(моль·К)	4,187
		кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)	4,187
Вязкость:				
динамическая	μ	Па·с	(кгс·с/м ²)	9,81
кинематическая	ν	м ² /с	сП (сантипуаз)	10^{-3}
			сСт (сантистокс)	10^{-6}

Величины	Обозначение	Единицы измерений		Коэффициент пересчета в СИ
		СИ	Другие системы	
Удельные энтальпии	H^0	Дж/кг	кал/г	$4,187 \cdot 10^3$
		Дж/моль	кал/моль	4,187
Энергия Гиббса	ΔG^0	Дж/моль	кал/моль	4,187
Энтропия	S	Дж/(моль·К)	кал/(моль·К)	4,187
Теплота испарения	L	Дж/моль	кал/моль	4,187

* Плотность в градусах API = $141,5/\rho^{15,6-131,5}$

Таблица П.9. — Характеристические константы индивидуальных веществ

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_c^0, K	n_D^{20}	$T_{кр}^0, K$	$P_{кр}^0, кг/см^2$	$z_{кр}$	$L_{ис}^0, кал/моль$
<i>Алканы</i>									
1	Метан, CH_4	16,04	0,425	111,66	—	190,55	46,95	0,288	1955
2	Этан, C_2H_6	30,07	0,548	184,52	—	305,43	49,76	0,285	3515
3	Пропан, C_3H_8	44,09	0,582	231,08	—	369,82	43,33	0,281	4487
4	Бутан, C_4H_{10}	58,12	0,5874	272,65	—	425,16	38,71	0,274	5352
5	2-Метилпропан	58,12	0,5701	261,42	—	408,13	37,19	0,283	5090
6	Пентан, C_5H_{12}	72,15	0,626	309,224	1,35745	469,65	34,35	0,262	6160
7	2-Метилбутан	72,15	0,620	301,00	1,35369	460,39	34,48	0,270	5900
8	2,2-Диметилпропан	72,15	0,591	282,653	—	433,75	32,62	0,269	5438
9	Гексан, C_6H_{14}	86,18	0,659	341,89	1,37436	507,35	30,72	0,264	6896
10	2-Метилпентан	86,18	0,653	333,421	1,37145	497,45	30,70	0,267	6640
11	3-Метилпентан	86,18	0,664	336,432	1,37652	504,35	31,85	0,273	6710
12	2,2-Диметилбутан	86,18	0,649	322,891	1,36876	488,73	31,41	0,272	6287
13	2,3-Диметилбутан	86,18	0,662	331,138	1,37495	499,93	31,88	0,269	6520
14	Гептан, C_7H_{16}	100,20	0,684	371,577	1,38756	540,15	27,90	0,263	7576
15	2-Метилгексан	100,20	0,679	363,202	1,38485	530,31	27,88	0,261	7330
16	3-Метилгексан	100,20	0,687	365,00	1,38864	535,19	28,69	0,255	7360
17	3-Этилпентан	100,20	0,698	366,625	1,39339	540,57	29,48	0,267	7399
18	2,2-Диметилпентан	100,20	0,674	352,347	1,38215	520,44	28,28	0,266	6970
19	2,3-Диметилпентан	100,20	0,695	362,934	1,39196	537,29	29,65	0,256	7263
20	2,4-Диметилпентан	100,20	0,673	353,65	1,38145	519,73	27,91	0,265	7050
21	3,3-Диметилпентан	100,20	0,693	359,214	1,39092	536,34	30,04	0,273	7086
22	2,2,3-Триметилбутан	100,20	0,690	364,032	1,38944	531,11	30,12	0,266	6919
23	Октан, C_8H_{18}	114,22	0,703	398,815	1,39743	568,76	25,35	0,259	8225
24	2-Метилгептан	114,22	0,702	390,797	1,39494	559,57	25,33	0,261	8080
25	3-Метилгептан	114,22	0,706	392,075	1,39848	563,60	25,96	0,252	8100
26	4-Метилгептан	114,22	0,705	390,859	1,39792	561,67	25,92	0,259	8100
27	3-Этилгексан	114,22	0,718	391,684	1,40162	565,42	25,97	0,247	8033
28	2,2- Диметилгексан	114,22	0,695	379,99	1,39349	549,80	25,79	0,264	7710
29	2,3- Диметилгексан	114,22	0,712	388,757	1,40111	563,42	26,80	0,263	7736
30	2,4-Диметилгексан	114,22	0,700	382,579	1,39534	553,45	26,07	0,262	7790
31	2,5-Диметилгексан	114,22	0,693	382,253	1,39246	549,99	25,35	0,262	7800
32	3,3-Диметилгексан	114,22	0,710	385,119	1,40009	561,95	27,06	0,252	7760

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_{κ}^0 , К	n_D^{20}	$T_{\kappa P}$, К	$P_{\kappa P}$, кг/см ²	$\zeta_{\kappa P}$	$L_{ис}^0$, кал/моль
33	3,4-Диметилгексан	114,22	0,719	390,875	1,40406	568,78	27,45	0,265	7953
34	2-Метил-3-этилпентан	114,22	0,719	388,80	1,40401	567,02	27,53	0,254	7879
35	3-Метил-3-этилпентан	114,22	0,727	391,409	1,40775	576,51	28,63	0,267	7838
36	2,2,3-Триметилпентан	114,22	0,716	382,991	1,40295	563,43	27,83	0,254	7650
37	2,2,4-Триметилпентан	114,22	0,692	372,388	1,39142	543,89	26,18	0,266	7411
38	2,3,3-Триметилпентан	114,22	0,726	387,91	1,40750	573,49	28,75	0,269	7730
39	2,3,4-Триметилпентан	114,22	0,719	386,617	1,40422	566,34	27,83	0,267	7823
40	2,2,3,3-Тетраметилбутан	114,22	-	379,62	-	567,85	29,24	0,280	-
41	Нонан, C ₉ H ₂₀	128,26	0,718	423,948	1,40542	594,56	23,33	0,254	8823
42	2-Метилотан	128,26	0,713	416,41	1,40307	586,60	23,35	0,254	-
43	3-Метилотан	128,26	0,721	417,36	1,40650	590,00	23,87	0,252	-
44	4-Метилотан	128,26	0,720	415,57	1,40610	587,60	23,87	0,251	-
45	3-Этилгептан	128,26	0,726	416,15	1,40900	590,40	24,49	0,250	-
46	4-Этилгептан	128,26	0,730	414,35	-	587,90	24,38	0,247	-
47	2,2-Диметилгептан	128,26	0,711	405,84	-	577,60	23,66	0,254	-
48	2,3-Диметилгептан	128,26	0,726	413,65	1,40850	589,60	24,49	0,252	-
49	2,4-Диметилгептан	128,26	0,716	406,04	-	576,80	23,87	0,252	-
50	2,5-Диметилгептан	128,26	0,715	409,15	-	581,10	23,97	0,254	-
51	2,6-Диметилгептан	128,26	0,709	408,36	1,40073	577,90	23,45	0,256	-
52	3,3-Диметилгептан	128,26	0,725	410,16	1,40878	588,40	24,80	0,252	-

53	3,4-Диметилгептан	128,26	0,732	413,75	1,41080	591,90	25,11	0,252	-
54	3,5-Диметилгептан	128,26	0,723	409,15	-	583,20	24,49	0,252	-
55	4,4-Диметилгептан	128,26	0,725	408,35	1,40760	585,40	24,80	0,250	-
56	2-Метил-3-этилгексан	128,26	0,735	411,15	-	588,10	25,00	0,249	-
57	2-Метил-4-этилгексан	128,26	0,740	406,95	-	580,00	24,49	0,251	-
58	3-Метил-3-этилгексан	128,26	0,725	413,75	-	597,50	26,04	0,251	-
59	3-Метил-4-этилгексан	128,26	0,744	413,55	-	593,70	25,62	0,249	-
60	2,2,3-Триметилгексан	128,26		406,75	-	588,00	25,42	0,254	8310
61	2,2,4-Триметилгексан	128,26	0,720	399,69	1,40328	573,50	24,28	0,253	8130
62	2,2,5-Триметилгексан	128,26	0,717	397,234	1,39972	567,90	23,76	0,256	8070
63	2,3,3-Триметилгексан	128,26	0,738	410,83	-	596,00	26,04	0,253	-
64	2,3,4-Триметилгексан	128,26	0,739	412,19	-	594,50	25,73	0,252	-
65	2,3,5-Триметилгексан	128,26	0,722	404,49	1,40601	579,20	24,49	0,254	-
66	2,4,4-Триметилгексан	128,26	0,724	403,80	1,40745	581,50	24,80	0,251	-
67	3,3,4-Триметилгексан	128,26	0,746	413,61	1,40736	602,30	26,76	0,254	-
68	3,3-Диэтилпентан	128,26	0,754	419,32	1,42051	610,00	27,28	0,250	8600
69	2,2-Диметил-3-этилпентан	128,26	0,735	406,98	1,41227	590,40	26,04	0,253	-
70	2,3-Диметил-3-этилпентан	128,26	0,753	417,85	-	606,80	27,38	0,254	-
71	2,4-Диметил-3-этилпентан	128,26	0,738	409,85	1,41371	531,20	25,73	0,251	-
72	2,2,3,3-Тетраметилпентан	128,26	0,756	413,424	1,42360	607,50	27,95	0,259	8430
73	2,2,3,4-Тетраметилпентан	128,26	0,739	406,166	1,41472	532,60	26,60	0,259	8190
74	2,2,4,4-Тетраметилпентан	128,26	0,719	395,434	1,40694	574,60	25,31	0,262	7850

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_{κ}^0 , К	n_D^{20}	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кг/см ²	$\zeta_{кр}$	$L_{ис}^0$, кал/моль
75	2,3,3,4-Тетраметилпентан	128,26	0,754	414,701	1,42222	607,50	27,69	0,258	8350
76	Декан, C ₁₀ H ₂₂	142,29	0,730	447,272	1,41184	617,50	21,45	0,247	9388
77	2-Метилнонан	142,29	0,726	440,15	1,41000	610,30	21,39	0,246	-
78	3-Метилнонан	142,29	0,733	440,93	1,41425	613,40	21,8	0,244	-
79	4-Метилнонан	142,29	0,733	438,872	1,41230	610,50	21,8	0,242	-
80	5-Метилнонан	142,29	0,740	438,261	1,41220	609,60	21,8	0,242	-
81	3-Этилоктан	142,29	0,740	439,65	-	613,60	22,32	0,241	-
82	4-Этилоктан	142,29	0,740	436,789	-	609,60	22,21	0,237	-
83	2,2-Диметилоктан	142,29	0,724	430,039	-	602,00	21,7	0,247	-
84	2,3-Диметилоктан	142,29	0,738	437,461	1,41491	613,20	22,32	0,243	-
85	2,4-Диметилоктан	142,29	0,726	429,039	-	599,40	21,8	0,243	-
86	2,5-Диметилоктан	142,29	0,736	431,65	-	603,00	21,9	0,244	-
87	2,6-Диметилоктан	142,29	0,729	431,689	-	603,10	21,9	0,247	-
88	2,7-Диметилоктан	142,29	0,724	433,022	1,40860	602,90	21,39	0,247	-
89	3,3-Диметилоктан	142,29	0,739	434,372	-	612,10	22,63	0,243	-
90	3,4-Диметилоктан	142,29	0,746	436,539	-	614,00	22,83	0,242	-
91	3,5-Диметилоктан	142,29	0,736	432,539	-	606,30	22,32	0,241	-
92	3,6-Диметилоктан	142,29	0,736	433,93	-	608,30	22,32	0,243	-
93	4,4-Диметилоктан	142,29	0,737	430,65	-	606,90	22,52	0,240	-
94	4,5-Диметилоктан	142,29	0,747	435,278	-	612,20	22,83	0,240	-

95	4-Пропилгептан	142,29	0,736	430,65	1,41400	601,00	22,21	0,238	-
96	4-Изопропилгептан	142,29	0,747	432,039	-	607,60	22,73	0,237	-
97	2-Метил-3-этилгептан	142,29	0,747	434,35	-	610,90	22,73	0,238	-
98	2-Метил-4-этилгептан	142,29	0,755	429,35	-	601,80	22,32	0,239	-
99	2-Метил-5-этилгептан	142,29	0,738	432,85	-	606,70	22,32	0,244	-
100	3-Метил-3-этилгептан	142,29	0,751	436,95	-	620,00	23,56	0,239	-
101	3-Метил-4-этилгептан	142,29	0,755	435,35	-	614,30	23,25	0,237	-
102	3-Метил-5-этилгептан	142,29	0,745	423,35	-	606,60	22,73	0,239	-
103	4-Метил-3-этилгептан	142,29	-	436,15	-	615,50	23,25	0,237	-
104	4-Метил-4-этилгептан	142,29	0,751	433,95	-	615,70	23,56	0,237	-
105	2,2,3-Триметилгептан	142,29	0,742	430,75	-	611,70	23,14	0,244	-
106	2,2,4-Триметилгептан	142,29	0,728	421,45	1,40920	594,50	22,11	0,242	-
107	2,2,5-Триметилгептан	142,29	0,726	423,95	-	598,00	22,11	0,244	-
108	2,2,6-Триметилгептан	142,29	0,720	422,08	1,40777	593,40	21,7	0,247	-
109	2,3,3-Триметилгептан	142,29	0,749	433,35	-	617,50	23,66	0,243	-
110	2,3,4-Триметилгептан	142,29	0,751	433,05	-	613,70	23,35	0,241	-
111	2,3,5-Триметилгептан	142,29	0,741	433,85	-	612,80	22,83	0,240	-
112	2,3,6-Триметилгептан	142,29	0,735	429,15	-	604,10	22,32	0,244	-
113	2,4,4-Триметилгептан	142,29	0,733	424,15	-	600,30	22,63	0,241	-
114	2,4,5-Триметилгептан	142,29	0,741	429,65	-	606,90	22,83	0,241	-
115	2,4,6-Триметилгептан	142,29	0,723	420,75	-	590,30	21,9	0,245	-
116	2,5,5-Триметилгептан	142,29	-	425,95	-	602,90	22,63	0,243	-
117	3,3,4-Триметилгептан	142,29	0,737	435,05	-	622,10	24,18	0,241	-

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_c^0 , К	n_D^{20}	$T_{кр}$, К	$P_{кр}^0$, кг/см ²	$z_{кр}$	$I_{ис}^0$, кал/моль
118	3,3,5-Триметилгептан	142,29	0,743	428,83	1,41701	609,50	23,63	0,245	8760
119	3,4,4-Триметилгептан	142,29	0,737	434,25	-	620,90	24,18	0,241	-
120	3,4,5-Триметилгептан	142,29	0,751	435,65	-	619,50	23,87	0,240	-
121	3,3-Диэтилгексан	142,29	0,759	439,45	-	627,80	24,59	0,236	-
122	3,4-Диэтилгексан	142,29	0,763	437,05	-	618,80	23,76	0,235	-
123	2,2-Диметил-3-этилгексан	142,29	0,752	429,25	-	611,70	23,56	0,239	-
124	2,2-Диметил-4-этилгексан	142,29	0,736	420,15	-	594,60	22,63	0,242	-
125	2,3-Диметил-3-этилгексан	142,29	0,763	436,85	-	626,80	24,69	0,240	-
126	2,3-Диметил-4-этилгексан	142,29	0,783	434,05	-	617,30	23,87	0,239	-
127	2,4-Диметил-3-этилгексан	142,29	0,783	433,25	-	616,10	23,87	0,239	-
128	2,4-Диметил-4-этилгексан	142,29	0,747	434,25	-	620,90	24,18	0,241	-
129	2,5-Диметил-3-этилгексан	142,29	0,743	427,25	-	603,50	22,83	0,240	-
130	3,3-Диметил-4-этилгексан	142,29	0,766	436,05	-	625,70	24,69	0,239	-
131	3,4-Диметил-3-этилгексан	142,29	0,772	435,25	-	624,50	24,69	0,238	-
132	2,2,3,3-Тетраметилгексан	142,29	0,765	433,46	1,42812	623,00	25,62	0,251	8690
133	2,2,3,4-Тетраметилгексан	142,29	0,755	431,95	-	620,40	24,18	0,241	-
134	2,2,3,5-Тетраметилгексан	142,29	0,738	421,55	-	601,30	23,14	0,245	-
135	2,2,4,4-Тетраметилгексан	142,29	0,747	426,95	-	610,20	22,94	0,237	-
136	2,2,4,5-Тетраметилгексан	142,29	0,735	421,03	1,41321	598,50	22,63	0,243	-
137	2,2,5,5-Тетраметилгексан	142,29	0,719	410,61	1,40550	581,40	22,29	0,252	8430

138	2,3,3,4-Тетраметилгексан	142,29	0,770	437,74	1,42980	633,10	25,31	0,242	-
139	2,3,3,5-Тетраметилгексан	142,29	0,746	426,25	-	610,10	23,66	0,243	-
140	2,3,4,4-Тетраметилгексан	142,29	-	434,75	1,42670	626,60	24,69	0,241	-
141	2,3,4,5-Тетраметилгексан	142,29	0,757	429,35	-	613,20	23,87	0,243	-
142	3,3,4,4-Тетраметилгексан	142,29	-	443,15	1,43680	646,70	26,24	0,242	-
143	2,4-Диметил-3-изопропилпентан	142,29	0,758	430,19	1,42465	614,40	23,87	0,239	-
144	2-Метил-3,3-диэтилпентан	142,29	-	442,85	-	639,90	25,83	0,239	-
145	2,2,3-Триметил-3-этилпентан	142,29	0,780	442,65	-	646,00	26,24	0,241	-
146	2,2,4-Триметил-3-этилпентан	142,29	0,758	428,45	-	615,30	24,18	0,240	-
147	2,3,4-Триметил-3-этилпентан	142,29	0,777	442,59	1,43330	642,30	25,93	0,241	-
148	Ундекан, C ₁₁ H ₂₄	156,31	0,740	469,04	1,41727	638,73	20,04	0,243	9920
149	Додекан, C ₁₂ H ₂₆	170,33	0,748	489,43	1,42152	658,20	18,60	0,237	10430
150	Тридекан, C ₁₃ H ₂₈	184,36	0,756	508,58	1,42540	675,80	17,56	0,24	10910
151	Тетрадекан, C ₁₄ H ₃₀	198,40	0,768	526,67	1,42910	691,80	16,53	0,23	11380
152	Пентадекан, C ₁₅ H ₃₂	212,42	0,769	543,76	1,43190	706,80	15,50	0,23	11820
153	Гексадекан, C ₁₆ H ₃₄	226,45	0,773	559,94	1,43410	720,60	14,46	0,22	12240
154	Гептадекан, C ₁₇ H ₃₆	240,48	0,778	575,30	1,43684	733,40	13,43	0,21	12460
155	Октадекан, C ₁₈ H ₃₈	254,50	0,777	589,86	1,43896	745,20	12,40	0,20	13020
Алкены									
156	Этен (Этилен), C ₂ H ₄	28,05	0,577	169,44	-	282,36	51,31	0,276	3237
157	Пропен (пропилен), C ₃ H ₆	42,08	0,612	225,45	-	364,80	47,01	0,274	4400
158	Бутен-1, C ₄ H ₈	56,10	0,595	266,89	-	419,60	41,02	0,277	5238
159	цис-Бутен-2	56,10	0,621	276,87	-	435,55	42,88	0,271	5580

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_t^{20}	T_x^0 , К	n_D^{20}	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кг/см ²	$z_{кр}$	$L_{ж}^0$, кал/моль
160	транс-Бутен-2	56,10	0,604	274,03	–	428,61	41,84	0,274	5439
161	2-Метилпропен	56,10	0,594	266,25	–	417,89	40,79	0,275	–
162	Пентен-1, C ₅ H ₁₀	70,14	0,64	303,12	1,37148	464,74	41,33	0,32	6022
163	цис-Пентен-2	70,14	0,656	310,09	1,38280	476,00	37,20	0,28	6240
164	транс-Пентен-2	70,14	0,649	309,50	1,37930	475,00	37,20	0,28	6230
165	2-Метилбутен-1	70,14	0,650	304,31	1,37780	465,00	35,13	0,28	6094
166	3-Метилбутен-1	70,14	0,627	293,21	–	450,00	36,16	0,28	5760
167	2-Метилбутен-2	70,14	0,662	311,72	1,38780	470,00	35,13	0,28	6287
168	Гексен-1, C ₆ H ₁₂	84,16	0,673	336,64	1,38788	503,98	32,03	0,28	6760
169	цис-Гексен-2	84,16	0,687	342,04	1,39760	517,00	33,48	0,268	6960
170	транс-Гексен-2	84,16	0,678	341,03	1,39400	516,00	33,33	0,267	6910
171	цис-Гексен-3	84,16	0,680	339,60	1,39500	517,00	33,48	0,268	6860
172	транс-Гексен-3	84,16	0,677	340,24	1,39430	517,00	33,48	0,268	6920
173	2-Метилпентен-2	84,16	0,691	340,46	1,40040	517,00	33,48	0,268	6930
174	3-Метил-цис-пентен-2	84,16	0,694	340,85	1,40450	517,00	33,48	0,268	6890
175	3-Метил-транс-пентен-2	84,16	0,698	343,59	1,40130	521,00	33,58	0,268	7000
176	2,3-Диметилбутен-1	84,16	0,678	328,77	1,39044	501,00	33,06	0,266	6550
177	3,3-Диметилбутен-1	84,16	0,655	314,40	1,37600	490,00	32,13	0,265	–
178	2,3-Диметилбутен-2	84,16	0,708	346,36	1,41221	524,00	34,3	0,270	7083
179	Гептен-1, C ₇ H ₁₄	98,15	0,697	366,79	1,39980	537,20	28,9	0,28	7430

180	4,4-Диметилпентен-1	98,15	0,683	345,67	1,39180	526,00	29,14	0,262	–
181	2,3-Диметилпентен-2	98,15	0,727	370,55	1,42110	556,00	30,89	0,267	–
182	2,3,3-Триметилбутен-1	98,15	0,705	351,04	1,40292	532,00	29,55	0,263	6900
183	Октен-1, C ₈ H ₁₆	112,21	0,715	394,43	1,40870	566,60	26,86	0,280	8070
184	цис-Октен-2	112,21	0,725	398,79	1,41580	581,00	28,31	0,267	–
185	транс-Октен-2	112,21	0,720	398,15	–	580,00	28,21	0,266	8200
186	транс-Октен-3	112,21	–	396,45	–	578,00	28,00	0,265	–
187	цис-Октен-4	112,21	0,721	395,69	1,41510	577,00	27,90	0,265	–
188	транс-Октен-4	112,21	–	395,40	–	577,00	27,90	0,265	–
189	2-Метилгептен-1	112,21	0,720	392,45	1,41195	573,00	27,69	0,264	–
190	2,3-Диметилгексен-2	112,21	0,741	394,92	1,42690	577,00	27,90	0,264	–
191	2,3,3-Триметилпентен-1	112,21	0,732	381,46	1,41720	569,00	27,39	0,259	–
192	2,4,4-Триметилпентен-1	112,21	0,715	374,59	1,40857	560,00	26,97	0,259	–
193	2,4,4-Триметилпентен-2	112,21	0,722	378,06	1,41611	563,00	27,07	0,259	–
194	Нонен-1, C ₉ H ₁₈	126,24	0,745	420,02	1,41572	592,00	23,76	0,280	8680
195	Децен-1, C ₁₀ H ₂₀	140,27	0,741	443,72	1,42146	615,00	22,73	0,291	9240
196	Ундецен-1, C ₁₁ H ₂₂	154,29	0,751	465,82	1,42609	637,05	20,32	0,235	9770
Цикланы									
197	Циклобутан, C ₄ H ₈	56,10	0,694	285,66	–	460,00	50,83	0,28	5780
198	Циклопентан, C ₅ H ₁₀	70,14	0,745	322,41	1,40646	511,60	45,97	0,276	6524
199	Циклогексан, C ₆ H ₁₂	84,16	0,779	353,89	1,42623	553,40	41,53	0,273	7160
200	Метилциклопентан	84,16	0,749	344,96	1,40969	532,73	38,59	0,273	6950
201	Циклогептан, C ₇ H ₁₄	98,19	0,811	391,94	1,44487	589,00	38,23	0,30	7900

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_k^0 , К	n_D^{20}	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кг/см ²	$z_{кр}$	$L_{ис}^0$, кал/моль
202	Метилциклогексан	98,19	0,769	374,08	1,42312	572,12	35,40	0,269	7440
203	Этилциклопентан	98,19	0,766	376,62	1,41981	569,46	34,64	0,269	7715
204	1,1-Диметилциклопентан	98,19	0,754	361,00	1,41356	547,00	35,13	0,27	7240
205	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	98,19	0,773	372,68	1,42217	565,00	35,13	0,27	7576
206	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	98,19	0,751	365,02	1,41200	553,00	35,13	0,27	7375
207	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	98,19	0,745	363,92	1,40894	551,00	35,13	0,27	--
208	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	98,19	0,749	364,88	1,41074	553,00	35,13	0,27	--
209	Циклооктан, C ₈ H ₁₆	112,22	0,836	424,29	1,45851	618,00	35,13	0,30	--
210	Этилциклогексан	112,22	0,788	404,93	1,43304	609,00	31	0,27	8200
211	1,1-Диметилциклогексан	112,22	0,781	392,69	1,42900	591,00	30	0,27	7790
212	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	112,22	0,796	402,88	1,43596	606,00	30	0,27	8040
213	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	112,22	0,776	396,57	1,42697	596,00	30	0,27	7860
214	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	112,22	0,766	393,24	1,42294	591,00	30	0,27	7840
215	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	112,22	0,785	397,60	1,43085	598,00	30	0,27	8090
216	<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	112,22	0,783	397,47	1,42967	598,00	30	0,27	8070
217	<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	112,22	0,763	392,50	1,42090	590,00	30	0,27	7790
218	Пропилциклопентан	112,22	0,776	404,10	1,42626	603,00	30,58	0,254	8152
219	Изопропилциклопентан	112,22	0,777	399,57	1,42582	601,00	30,58	0,253	8150
220	1,1-Метилэтилциклопентан	112,22	0,781	394,67	1,42718	592,00	30,48	0,256	--
221	<i>цис</i> -1-Метил-2-этилциклопентан	112,22	0,785	401,20	1,42933	596,00	30,48	0,254	--

222	<i>транс</i> -1-Метил-2-этилциклопентан	112,22	--	394,35	--	588,00	29,96	0,253	--
223	<i>цис</i> -1-Метил-3-этилциклопентан	112,22	--	394,25	--	587,00	29,96	0,253	--
224	<i>транс</i> -1-Метил-3-этилциклопентан	112,22	--	394,25	--	587,00	29,55	0,250	--
225	1,1,2-Триметилциклопентан	112,22	0,773	386,88	1,42298	579,50	29,96	0,254	7790
226	1,1,3-Триметилциклопентан	112,22	0,748	378,04	1,41119	569,50	28,83	0,249	7570
227	Циклононан, C ₉ H ₁₈	126,24	0,850	451,55	1,46663	644,00	32	0,30	--
228	Бутилциклопентан	126,24	0,785	429,75	1,43150	631,00	27,80	0,250	--
229	Изобутилциклопентан	126,24	--	421,10	--	625,60	27,90	0,251	--
230	<i>втор</i> -Бутилциклопентан	126,24	--	427,50	--	633,70	27,90	0,248	--
231	<i>трет</i> -Бутилциклопентан	126,24	--	418,00	--	622,00	28,31	0,254	--
232	<i>цис</i> -1-Метил-2-пропилциклопентан	126,24	--	425,73	--	623,40	27,95	0,253	--
233	<i>транс</i> -1-Метил-2-пропилциклопентан	126,24	--	419,52	--	616,00	27,48	0,251	--
234	<i>цис</i> -1-Метил-3-изопропилциклопентан	126,24	--	415,00	--	609,00	27,17	0,249	--
235	<i>транс</i> -1-Метил-3-изопропилциклопентан	126,24	--	415,00	--	609,00	27,17	0,249	--
236	Пропилциклогексан	126,24	0,794	429,87	1,43705	639,00	28,62	0,252	8620
237	Изопропилциклогексан	126,24	0,802	427,91	1,44087	640,00	28,93	0,252	--
238	1,1,2-Триметилциклогексан	126,24	0,799	418,35	1,43850	623,00	28,31	0,251	--
239	1,1,3-Триметилциклогексан	126,24	0,779	409,78	1,42955	612,00	27,48	0,248	--
240	Циклодекан, C ₁₀ H ₂₀	140,27	0,858	475,15	1,47160	667,00	29,96	0,30	--
241	Бутилциклогексан	140,27	0,799	454,10	1,44075	667,00	32,13	0,303	9200

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_x^0 , К	n_D^{20}	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кг/см ²	$z_{кр}$	$L_{ис}^0$, кал/моль
242	Изобутилциклогексан	140,27	0,795	444,44	1,43861	659,00	31,82	0,302	–
243	втор-Бутилциклогексан	140,27	0,813	452,45	1,44673	669,00	27,28	0,255	–
244	трет-Бутилциклогексан	140,27	0,813	444,72	1,44694	659,00	27,22	0,256	–
Арены									
245	Бензол, C ₆ H ₆	78,12	0,879	353,25	1,50112	562,09	49,94	0,271	7352
246	Метилбензол (толуол), C ₇ H ₈	92,14	0,867	383,78	1,49693	591,72	41,90	0,264	7930
247	Этилбензол, C ₈ H ₁₀	106,17	0,867	409,34	1,49588	617,09	36,80	0,263	8500
248	1,2-Диметилбензол (о-ксилол)	106,17	0,880	417,56	1,50545	630,22	38,06	0,263	8800
249	1,3-Диметилбензол (м-ксилол)	106,17	0,864	412,25	1,49722	616,97	36,11	0,260	8690
250	1,4-Диметилбензол (п-ксилол)	106,17	0,861	411,50	1,49582	616,20	35,80	0,260	8600
251	Пропилбензол, C ₉ H ₁₂	120,19	0,862	432,37	1,49202	638,30	32,63	0,265	9140
252	Изопропилбензол (кумол)	120,19	0,862	425,54	1,49145	631,00	32,72	0,262	8970
253	1-Метил-2-этилбензол	120,19	0,881	438,30	1,50456	651,00	31,00	0,260	9290
254	1-Метил-3-этилбензол	120,19	0,865	434,46	1,49660	637,00	28,93	0,260	9210
255	1-Метил-4-этилбензол	120,19	0,861	435,14	1,49500	640,00	29,96	0,260	9180
256	1,2,3-Триметилбензол (гемимеллитол)	120,19	0,894	448,23	1,51393	664,45	35,22	0,260	9570
257	1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол)	120,19	0,876	442,50	1,50484	649,05	32,96	0,260	9380
258	1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	120,19	0,865	437,87	1,49937	637,28	31,88	0,260	9330

259	Бутилбензол, C ₁₀ H ₁₄	134,22	0,860	456,42	1,48979	660,40	29,43	0,261	9380
260	Изобутилбензол	134,22	0,853	445,91	1,48646	650,00	31,00	0,269	9040
261	втор-Бутилбензол	134,22	0,862	446,46	1,49020	664,50	30,09	0,255	9070
262	трет-Бутилбензол	134,22	0,867	442,27	1,49266	660,00	30,23	0,249	8990
263	1-Метил-2-изопропилбензол	134,22	0,877	451,30	1,50060	670,00	29,53	0,248	–
264	1-Метил-3-изопропилбензол	134,22	0,861	448,20	1,49300	666,20	29,96	0,253	9110
265	1-Метил-4-изопропилбензол	134,22	0,857	450,25	1,49090	653,00	28,93	0,250	–
Многоядерные ароматические углеводороды									
266	Нафталин, C ₁₀ H ₈	128,17	0,971	491,09	–	748,35	41,31	0,269	10340
267	1-метилнафталин, C ₁₁ H ₁₀	142,20	1,020	517,85	1,61740	–	–	–	–
269	1-этилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	1,008	531,85	1,60620	–	–	–	–
270	2-этилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	0,992	531,05	1,59950	–	–	–	–
271	1,2-диметилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	1,021	541,65	1,61640	–	–	–	–
272	1,3-диметилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	1,006	538,15	1,61000	–	–	–	–
273	1,6-диметилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	1,002	538,75	1,60720	–	–	–	–
274	1,7-диметилнафталин, C ₁₂ H ₁₂	156,23	1,002	535,95	1,60760	–	–	–	–
275	1-пропилнафталин, C ₁₃ H ₁₄	170,26	0,990	545,65	1,59230	–	–	–	–
276	2-пропилнафталин, C ₁₃ H ₁₄	170,26	0,977	546,65	1,58720	–	–	–	–
277	1-изопропилнафталин, C ₁₃ H ₁₄	170,26	0,996	540,65	1,59500	–	–	–	–
278	2-изопропилнафталин, C ₁₃ H ₁₄	170,26	0,976	541,35	1,58610	–	–	–	–
279	1-бутилнафталин, C ₁₄ H ₁₆	184,28	0,977	562,49	1,58190	–	–	–	–
280	2-бутилнафталин, C ₁₄ H ₁₆	184,28	0,966	565,15	1,57760	–	–	–	–
281	1-изобутилнафталин, C ₁₄ H ₁₆	184,28	0,971	552,69	1,57940	–	–	–	–

№ п/п	Название, брутто-формула	M	ρ_4^{20}	T_k^0, K	n_D^{20}	$T_{кр}^0, K$	$P_{кр}^0, кг/см^2$	$z_{кр}$	$L_{ис}^0, кал/моль$
282	1-пентилнафталин, $C_{15}H_{18}$	198,31	0,966	578,25	1,57280	-	-	-	-
283	2-пентилнафталин, $C_{15}H_{18}$	198,31	0,956	583,15	1,56940	-	-	-	-
284	1-гексилнафталин, $C_{16}H_{20}$	212,34	0,958	595,15	1,56520	-	-	-	-
285	2-гексилнафталин, $C_{16}H_{20}$	212,34	0,948	596,65	1,56200	-	-	-	-
286	2-октилнафталин, $C_{18}H_{24}$	240,39	0,939	617,15	1,55106	-	-	-	-
287	Цис-Декалин	138,25	0,893	467,75	1,48110	-	-	-	-
288	Транс-Декалин	138,25	0,870	458,65	1,46960	-	-	-	-
289	Фенилциклогексил	160,26	0,943	511,15	-	-	-	-	-
290	Дициклогексил	166,31	0,884	512,65	1,48000	-	-	-	-

Учебное издание

Ахметов Сафа Ахметович
Гайсина Айгуль Ралифовна

Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем

Учебное пособие

Зав. редакцией Т. Е. Бочарова
Редактор О. В. Берелехис
Верстка Ю. Р. ГайсинойТехническое редактирование, корректура, верстка выполнены
в редакции научно-технической литературы «Академия»ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 37, корп. 3;
тел./факс (347) 291-13-60;
dizain_press@mail.ruСдано в набор 28.12.2009. Подписано в печать 05.04.2010.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 8,24.
Тираж 2000 экз. Заказ 111ООО «Недра», 192171, Санкт-Петербург, ул. Фарфоровская, 18;
тел. (812) 560-05-02Отпечатано в ООО «ДизайнПресс»
450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 37, корп. 3;
тел./факс (347) 291-13-61