

Б.А.Григорьев
А.А.Герасимов
И.С.Александров

1



ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

углеводородов нефти,
газовых конденсатов,
природного
и сопутствующих
газов

$$\alpha(\delta, \tau) = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\gamma_i \delta^{p_i})$$

$$Z = \frac{P}{\rho R T} = 1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \delta} \right)$$

**Б.А.Григорьев
А.А.Герасимов
И.С.Александров**

**Теплофизические свойства
углеводородов нефти,
газовых конденсатов,
природного и сопутствующих
газов**

В двух томах

Том 1



Москва
Издательский дом МЭИ
2019

УДК 665.6:536
ББК 22.317
Г 834



*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 18-18-00050,
не подлежит продаже*

Рецензенты:

доктор техн. наук, проф. В.В. Сычев (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»);
доктор техн. наук, руководитель ГНМЦ «ССД» Росстандарта
А.Д. Козлов (ВНИИМС)

Григорьев Б.А.

Г 834 Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов : в 2 т. / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров; под общ. ред. Б.А. Григорьева. — М.: Издательский дом МЭИ, 2019. Т. 1. — 735 с.: ил.

ISBN 978-5-383-01322-9

ISBN 978-5-383-01323-6 (т. 1)

Приводятся методы экспериментального исследования теплофизических свойств углеводородов в широкой области параметров состояния.

Книга издана в двух томах. В т. 1 рассматриваются методы экспериментального исследования p , v , T -зависимости, давления насыщенных паров, линии плавления, изобарной и изохорной теплоемкостей, скорости распространения звука, поверхностного натяжения. Подробно описываются экспериментальные установки, методика измерений и оценки погрешностей, а также представляются результаты экспериментального исследования указанных свойств для углеводородов, входящих в состав нефти, газовых конденсатов и природного газа, современные методы разработки фундаментальных и локальных уравнений состояния, интерполяционных уравнений, прогнозные методы расчета термодинамических свойств. Даются фундаментальные уравнения состояния и интерполяционные уравнения для расчета термодинамических свойств углеводородов и газов, выделяющихся при добыче углеводородного сырья. Проводится сравнение полученных по предлагаемым уравнениям и методам значений термодинамических свойств с наиболее надежными экспериментальными литературными и авторскими данными.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов, занимающихся изучением теплофизических свойств, а также использующих их при проектировании разработки нефтегазовых месторождений, в расчетах процессов тепломассообмена в химических технологиях и при транспортировке углеводородного сырья.

УДК 665.6:536
ББК 22.317

ISBN 978-5-383-01323-6 (т. 1) © Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С., 2019
ISBN 978-5-383-01322-9 © АО «Издательский дом МЭИ», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Предисловие авторов	8
Глава 1. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ	13
1.1. Основные группы углеводородов нефти и газовых конденсатов	13
1.1.1. Алканы	13
1.1.2. Циклоалканы (нафтенy)	15
1.1.3. Ароматические углеводороды (арены)	16
1.2. Основные физико-химические свойства углеводородов и методы их определения	17
1.2.1. Молярная масса	17
1.2.2. Нормальная температура кипения	17
1.2.3. Относительная плотность	18
1.2.4. Оптические свойства	19
1.2.5. Кинематическая вязкость	20
1.2.6. Критические свойства	21
<i>Список литературы</i>	25
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДОВ НЕФТИ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ	26
2.1. Погрешности измерений	29
2.1.1. Классификация измерений	29
2.1.2. Классификация погрешностей	31
2.1.3. Принципы оценивания погрешностей измерений	32
2.1.4. Расчет погрешностей	33
2.2. Термические свойства	36
2.2.1. Установка для исследования плотности жидких углеводородов при атмосферном давлении	36
2.2.2. Установка для измерения плотности и давления насыщенных паров углеводородов	39
2.2.3. Экспериментальная установка для исследования кривой плавления углеводородов	47
2.2.4. Установка для исследования p, v, T -зависимости углеводородов в жидком состоянии	50
2.2.5. Установка для исследования p, v, T -зависимости углеводородов в жидкой и газовой фазах	67
2.2.6. Результаты экспериментальных p, v, T -исследований	75
2.3. Изобарная теплоемкость	158
2.3.1. Установка для исследования c_p жидкостей при атмосферном давлении в диапазоне температуры 270—450 К	158
2.3.2. Установка для исследования c_p жидкостей в диапазонах температуры 300—470 К и давления 0,1—6,0 МПа	166
2.3.3. Низкотемпературная калориметрическая установка	169
2.3.4. Проточная калориметрическая установка	173

2.3.5. Результаты экспериментальных исследований изобарной теплоемкости углеводородов в жидкой фазе	193
2.3.6. Результаты исследования изобарной теплоемкости в широких диапазонах параметров состояния	202
2.3.7. Калорические свойства углеводородов в широких диапазонах параметров состояния	219
2.3.8. Методы расчета изобарной теплоемкости	221
2.4. Изохорная теплоемкость	235
2.4.1. Конструкция калориметра	236
2.4.2. Приготовление оксида меди	242
2.4.3. Определение рабочего объема калориметра	242
2.4.4. Определение теплоемкости калориметра	245
2.4.5. Заполнение калориметра исследуемым веществом	247
2.4.6. Экспериментальное измерение изохорной теплоемкости	248
2.4.7. Учет поправок и оценка погрешности экспериментального определения изохорной теплоемкости	250
2.4.8. Результаты экспериментального исследования изохорной теплоемкости углеводородов	255
2.5. Скорость распространения звука	256
2.5.1. Основы импульсно-фазового метода измерения скорости звука	256
2.5.2. Система погрешностей измерений скорости звука импульсно-фазовым методом	259
2.5.3. Дифракционные поправки при акустических измерениях	261
2.5.4. Акустическая ячейка	262
2.5.5. Система создания и измерения давления и температуры	263
2.5.6. Результаты экспериментального исследования скорости распространения звука в углеводородах	267
2.6. Поверхностное натяжение	267
2.6.1. Описание экспериментальной установки	270
2.6.2. Подготовка измерительных капилляров	273
2.6.3. Методика проведения эксперимента	277
2.6.4. Оценка погрешности определения экспериментальных данных	279
2.6.5. Результаты измерений поверхностного натяжения углеводородов	286
2.6.6. Анализ и обсуждение данных	288
2.7. Выводы и рекомендации	292
<i>Список литературы</i>	293
Глава 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ЛИНИЯХ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ	317
3.1. Линия равновесия «кристалл — газ»	317
3.1.1. Структура молекулярных кристаллов, полиморфизм	318
3.1.2. Термодинамические свойства в области сублимации	321
3.2. Линия равновесия «кристалл — жидкость»	326
3.3. Термические свойства на линии равновесия «жидкость — газ»	329
3.3.1. Локальные уравнения состояния на пограничной кривой «жидкость — газ»	338
3.3.2. Обобщенные зависимости для расчета давления насыщенных паров	365

3.3.3. Обобщенная зависимость расчета плотности жидких <i>n</i> -алканов на линии насыщения	373
3.3.4. Обобщенное уравнение для прогнозного расчета плотности насыщенной газовой фазы углеводородов	376
3.4. Поверхностное натяжение	376
3.5. Калорические свойства на пограничной кривой «жидкость — газ»	380
3.5.1. Изобарная теплоемкость на линии насыщения жидкой фазы	380
3.5.2. Изобарная теплоемкость на линии насыщения газовой фазы	382
3.5.3. Энтальпия и энтропия на пограничной кривой «жидкость — газ»	383
3.6. Выводы и рекомендации	386
<i>Список литературы</i>	386
Глава 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	404
4.1. Методы определения термодинамических свойств в состоянии идеального газа	404
4.2. Эмпирические соотношения для расчета термодинамических функций в состоянии идеального газа	408
4.3. Прогнозные методы расчета идеально-газовых функций углеводородов	416
<i>Список литературы</i>	417
Глава 5. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ	419
5.1. Обзор фундаментальных уравнений состояния	419
5.1.1. Кубические уравнения состояния	419
5.1.2. Уравнения вириального типа	423
5.1.3. Уравнения, полученные на основе статистической теории ассоциированных флюидов	426
5.1.4. Расширенная модель уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина	433
5.1.5. Современные фундаментальные уравнения состояния	436
5.1.6. Методика аналитического расчета термодинамических величин по фундаментальному уравнению состояния	442
5.2. Методы построения фундаментальных уравнений состояния на базе разнородных экспериментальных данных	447
5.2.1. Анализ структуры и экстраполяционное поведение уравнений состояния	449
5.2.2. Структура функционала	454
5.2.3. Алгоритмы определения коэффициентов и функциональной формы уравнения состояния	462
5.3. Фундаментальные уравнения состояния в критической точке	481
5.3.1. Кроссоверные уравнения состояния	483
5.3.2. Подход Киселева—Френда	487
5.4. Выводы и рекомендации	489
<i>Список литературы</i>	489

Глава 6. СОВРЕМЕННЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВАЖНЕЙШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ, ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ И СОПУТСТВУЮЩИХ ГАЗОВ	495
6.1. Обзор опубликованных уравнений состояния	495
6.1.1. Углеводородные и сопутствующие газы	497
6.1.2. Жидкие алканы	524
6.1.3. Циклоалканы.....	568
6.1.4. Ароматические углеводороды	577
6.1.5. Современные обобщенные уравнения состояния	599
6.2. Критическая область	619
6.2.1. Обобщенное кроссоверное уравнение состояния	631
6.3. Выводы и рекомендации.....	637
<i>Список литературы</i>	637
 <i>Приложение 1. Экспериментальные данные о плотности углеводородов</i>	663
<i>Приложение 2. Экспериментальные данные о изобарной теплоемкости</i>	705
<i>Приложение 3. Экспериментальные данные о капиллярной постоянной и поверхностном натяжении</i>	731