

УДК 622.324

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

Расчет фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных обобщенных уравнений состояния

Фазовое поведение многокомпонентных углеводородных смесей природного или технологического происхождения моделируют, как правило, с применением различных кубических уравнений состояния (УС). Наиболее широко применяют уравнения Пенга–Робинсона (ПР) [1], Соава–Редлиха–Квонга (СРК) [2, 3] и четырехконстантное уравнение Брусилковского (БРС) [4]. Этот перечень может быть продолжен, однако другие виды кубических уравнений менее разработаны и, насколько известно авторам, не имеют каких-либо существенных преимуществ перед указанными УС. В то же время кубические УС обладают одним существенным недостатком – они не обеспечивают высокую точность расчета термодинамических свойств (ТДС). Этому вопросу уделено много внимания в научной литературе, в том числе в работах авторов [5–7]. В качестве альтернативы в работе [7] предлагается производить расчет ТДС сложных углеводородных смесей на основе двух обобщенных многоконстантных УС, описывающих все термодинамические свойства, соответственно, *n*-алканов и углеводородов циклического строения в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. В данной работе предлагается методика расчета фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе указанных многоконстантных УС.

Моделирование состава сложной углеводородной смеси

В связи с тем, что рассматриваются углеводородные смеси, для которых индивидуальный углеводородный состав не определен, возникает проблема его идентификации (моделирования). Как правило, состав жидких углеводородных смесей моделируется псевдокомпонентами (подфракциями). Эти вопросы частично рассмотрены в работе [5]. Псевдокомпонент характеризуется набором интегральных показателей состава – средней температурой кипения (T_{bi}), средней молярной массой (M), относительной плотностью (ρ_4^{20}), показателем преломления (n_d^{20}) и др. Однако в реальных условиях информация о псевдокомпонентах оказывается весьма ограниченной, и приходится использовать расчетные методы [5, 8]. Моделирование состава псевдокомпонентами производится на основе данных о фракционном составе, который может быть получен перегонкой в аппарате АРН-2 [9] (получают данные для кривой истинных температур кипения (ИТК)) либо в аппарате Энглера (при этом необходимо произвести пересчет температур на кривую ИТК [8]). Кривая разгонки (рис. 1) разбивается на пять подфракций (псевдокомпонент), соответствующих 10, 30, 50, 70, 90 % отгона по объему. Если исследуется фракция представительной нефти или газового конденсата, для которых, как правило, производится разгонка на десятиградусные фракции в аппарате АРН-2 с определением физико-химических показателей (n_d^{20} , ρ_4^{20} , M) для каждой фракции, то следует аппроксимировать указанные данные как функцию средней температуры кипения во всем исследованном диапазоне температур и по полученным зависимостям определить показатели состава для каждой подфракции. Однако зачастую такие данные недоступны. Поэтому рассмотрим вариант, когда имеется минимальная информация о физико-химических свойствах (ФХС) смеси – кривая разгонки, n_d^{20} , ρ_4^{20} и M .

Ключевые слова:

термодинамические свойства, фазовые равновесия, уравнение состояния, летучесть, углеводород, нефть, газовый конденсат.

Keywords:

thermodynamic properties, phase equilibriums, status equation, volatility, hydrocarbon, oil, gas condensate.

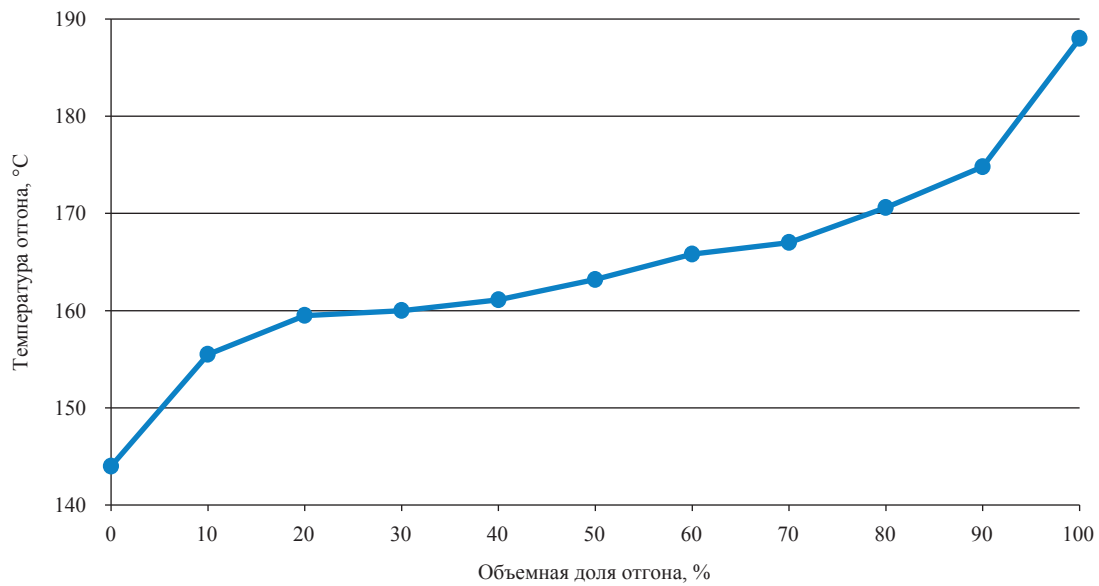


Рис. 1. Кривая разгонки фракции мангышлакской нефти 140–180 °C

Идентификация состава производится по следующему алгоритму:

1) по кривой разгонки определяется средняя температура кипения T_{bi} для пяти подфракций, соответствующих 10, 30, 50, 70, 90 % отгону по объему;

2) определяется средняя температура кипения $T_{bv} = (T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}) / 5$;

3) если из трех показателей — n_d^{20} , ρ_4^{20} и M — какой-либо один неизвестен, его необходимо рассчитать по эмпирическим формулам, рекомендованным в работе [7];

4) расчетное число атомов углерода (N_C) в усредненной молекуле сложной смеси ($T_b = T_{bv}$) определяется по формуле

$$N_C = -124,3645 + 33,34334 \frac{T_b}{100} - 103,4013 \ln\left(\frac{T_b}{100}\right) - 1349,8 \frac{100}{T_b} - 4168,875 \left(\frac{100}{T_b}\right)^2 + 4215,153 \left(\frac{100}{T_b}\right)^2, \quad (1)$$

а ρ_4^{20} и M , инкриминируемые углеводороду с N_C и T_b , вычисляются по формулам

$$\rho_4^{20} = 0,748283 - 7,790955 \cdot 10^{-4} N_C + 6,701407 \cdot 10^{-2} \ln(N_C) - \frac{1,79795}{N_C} + \frac{9,042302}{N_C^2} - \frac{27,61435}{N_C^3}, \quad (2)$$

$$M = 939,126 + 17,4411 N_C - 256,9713 \ln(N_C) - \frac{6008,461}{N_C} + \frac{25999,71}{N_C^2} - \frac{47376,32}{N_C^3}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) получены авторами путем аппроксимации данных Катца и Фирзабади [11], которые опубликовали обобщенные результаты исследования ФХС газовых конденсатов и дегазированной нефти для нескольких десятков месторождений.

Определяют поправочные коэффициенты K_p и K_M :

$$K_p = \frac{\rho_4^{20}}{\rho_4^{20}(N_C)}, \quad (4)$$

$$K_M = \frac{M}{M(N_C)}, \quad (5)$$

где ρ_4^{20} и M — экспериментальные значения показателей; $\rho_4^{20}(N_C)$, $M(N_C)$ — значения тех же показателей, рассчитанные по формулам (2) и (3);

5) при известных значениях T_{bi} для подфракций по формулам (1)–(3) производят расчет $\rho_4^{20}(N_{Ci})$, $M(N_{Ci})$ и для уменьшения систематической погрешности корректируют их по формулам

$$\rho_{4i}^{20} = \rho_4^{20}(N_{Ci}) K_p, \quad (6)$$

$$M_i = M(N_{Ci}) K_M. \quad (7)$$

Далее следует повторно скорректировать значения относительно плотности в предположении выполнения закона Амага:

$$\frac{1}{\rho_4^{20}} = \sum_{i=1}^5 \frac{r_i}{(\rho_4^{20})_i}, \quad (8)$$

тогда скорректированное значение плотности будет определяться по соотношению

$$(\rho_4^{20})_i = \rho_4^{20} (N_{Ci}) \rho_4^{20} \sum_{i=1}^5 \frac{r_i}{\rho_4^{20} (N_{Ci})}, \quad (9)$$

где r_i – объемная доля ($r_i = 0,2$);

б) производят пересчет состава модельной смеси из объемных долей в молярные r_i , а также коррекцию значений молярных масс псевдокомпонентов M_i :

$$x_i = \frac{\frac{r_i (\rho_4^{20})_i}{M \rho_4^{20}}}{\sum_{i=1}^5 \frac{r_i (\rho_4^{20})_i}{\rho_4^{20} M (N_C)_i}}, \quad (10)$$

$$M_i = \frac{M (N_C)_i M}{\sum_{i=1}^5 x_i M (N_C)_i}; \quad (11)$$

7) по формулам, представленным в работе [8], определяются значения псевдокритических свойств (T_{pc} , p_{pc} , ρ_{pc}) и фактора ацентричности ω для каждой подфракции;

8) при известных значениях интегральных показателей состава n_d^{20} , ρ_4^{20} и M методом n - ρ - M [10] или, если известно значение коэффициента кинематической вязкости (ν), методом n - ρ - ν - M [9] рассчитывают относительное содержание парафиновых (x^P), нафтеновых (x^N) и ареновых (x^A) структур в углеводородной смеси. Далее отождествляем эти значения с относительным содержанием парафиновых, нафтеновых и ареновых углеводородов в смеси (возможность такого отождествления показана в работах [12, 13]). Затем определяем относительное содержание углеводородов циклического строения:

$$x^C = x^N + x^A; \quad (12)$$

9) считая, что соотношение между парафиновыми и циклическими структурами сохраняется для каждой подфракции, определяем молярную долю парафиновых и циклических углеводородов в каждой подфракции:

$$x_i^P = x_i x^P, \quad x_i^C = x_i x^C, \quad \text{где } i = 1, \dots, 5. \quad (13)$$

Таким образом получаем десятикомпонентную модельную смесь. При этом псевдокритические свойства, фактор ацентричности и молярная масса парафиновых и циклических компонентов в подфракции принимаются равными значениям, определенным для данной подфракции.

Правила перехода от «квазиодножидкостной» модели к модели идеального раствора

Как показано в работе [7], «квазиодножидкостная» модель позволяет с высокой точностью производить расчет всех ТДС сложных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах и сверхкритической области параметров состояния. Поэтому естественным образом были сохранены преимущества этой модели, а сама модель преобразована в модель идеального раствора, по которой возможно было бы производить и

расчет фазовых равновесий. Для определения правил перехода приравниваем приведенную избыточную энергию Гельмгольца $\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$, выраженную в «квазиодножидкостном» приближении и форме линейной модели (идеальный раствор):

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} n_i^P \tau_i^T \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N n_i^P \tau_i^T \delta^{d_i} \exp(-\delta^{d_i}) \right] x^P + \\ & + \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} n_i^C \tau_i^T \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N n_i^C \tau_i^T \delta^{d_i} \exp(-\delta^{d_i}) \right] x^C = \\ & = \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^P n_{ij}^P(\omega_j) x_j \right) \tau_i^T \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^P n_{ij}^P(\omega_j) x_j \right) \tau_i^T \delta^{d_i} \exp(-\delta^{d_i}) \right] x^P + \\ & + \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^C n_{ij}^C(\omega_j) x_j \right) \tau_i^T \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^C n_{ij}^C(\omega_j) x_j \right) \tau_i^T \delta^{d_i} \exp(-\delta^{d_i}) \right] x^C. \end{aligned} \quad (14)$$

Приравнивая соответствующие слагаемые при одинаковых степенях приведенной температуры (T_i) и приведенной плотности (d_i), получаем формулы для определения корректирующих коэффициентов $K_{n_i}^P$ и $K_{n_i}^C$:

$$K_{n_i}^P = \frac{n_i^P(\omega)}{\sum_{j=1}^5 n_{ij}^P(\omega_j) x_j}, \quad K_{n_i}^C = \frac{n_i^C(\omega)}{\sum_{j=1}^5 n_{ij}^C(\omega_j) x_j}, \quad (15)$$

где $n_i^P(\omega)$, $n_i^C(\omega)$ – коэффициенты обобщенного фундаментального уравнения состояния (ФУС), вычисленные по известному для смеси значению ω для парафиновых углеводородов и углеводородов циклического строения соответственно; $n_{ij}^P(\omega_j)$, $n_{ij}^C(\omega_j)$ – коэффициенты обобщенного ФУС, вычисленные по известному для j -й подфракции значению ω_j для парафиновых углеводородов и углеводородов циклического строения соответственно. Форма обобщенных ФУС, значения коэффициентов и показателей степени представлены в работе [7].

Параметры приведения для линейной модели (модель идеального раствора) рассчитываются по соотношениям

$$T_r(\bar{x}) = K_{T_c} \sum_{j=1}^{10} x_j T_{pc,j}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = K_{\rho_c} \sum_{j=1}^{10} x_j \frac{1}{\rho_{pc,j}}, \quad (17)$$

где корректирующие коэффициенты определяют по соотношениям

$$K_{T_c} = \frac{T_{pc}}{\sum_{j=1}^{10} x_j T_{pc,j}}, \quad K_{\rho_c} = \frac{\rho_{pc}}{\sum_{j=1}^{10} x_j \frac{1}{\rho_{pc,j}}}, \quad (18)$$

где ρ_c , T_c – критическая плотность и температура смеси; $T_{pc,j}$, $\rho_{pc,j}$ – псевдокритические свойства псевдокомпонентов смеси, рассчитанные по формулам, рекомендованным в источнике [8].

По данной модели был произведен расчет точек начала кипения и начала конденсации (точка росы) и выполнено сравнение с экспериментальными данными.

Алгоритм расчета фазовых равновесий

Постановка задачи. При заданной температуре (T) и известном мольном составе исходной смеси (\bar{z}) необходимо определить давление начала кипения (p_{sv}) вместе с равновесными концентрациями в газовой фазе \bar{y} либо давление начала конденсации (p_{sl}) вместе с равновесными концентрациями в жидкой фазе \bar{x} .

Методика расчета p_{sv} и p_{sl} сводится к следующему:

- p_{sv} вместе с равновесными концентрациями в газовой фазе \bar{y} определяется решением системы уравнений

$$\ln f_{i,v}(p, T, \bar{z}) - \ln f_{i,v}(p, T, \bar{y}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0; \quad (20)$$

- p_{sl} вместе с равновесными концентрациями в жидкой фазе \bar{x} определяется решением системы уравнений

$$\ln f_{i,v}(p, T, \bar{z}) - \ln f_{i,l}(p, T, \bar{x}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i - 1 = 0, \quad (22)$$

где $f_{i,v}, f_{i,l}$ – летучесть (фугитивность) i -го компонента в газовой и жидкой фазах соответственно.

Летучести компонентов в газовой и жидкой фазах рассчитывались на основе известных термодинамических тождеств по обобщенным ФУС (6). Решение систем уравнений (19)–(22) осуществлялось в итерационном процессе методом Ньютона–Рафсона; линеаризованной системы уравнений на каждом шаге итерационного процесса – методом Гаусса. Алгоритм расчета, методические вопросы и выбор начальных приближений описаны в работах [4, 5].

Экспериментальные данные и результаты расчета

Несмотря на наличие работ (например, [14]), посвященных расчету точек начала кипения и конденсации, в литературе отсутствуют опубликованные экспериментальные данные о фазовом равновесии сложных углеводородных систем, которые могли бы быть привлечены к обобщению или проверке. Если и публикуются данные о точках начала кипения и конденсации, то отсутствуют сведения, позволяющие произвести идентификацию раствора. Поэтому авторы вынуждены были использовать только экспериментальные данные, полученные в 1980–1990-е гг. в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института под руководством профессора Ю.Л. Расторгуева и профессора Б.А. Григорьева [13, 15–17].

На основе полученных соотношений разработаны программы на алгоритмическом языке «фортран», позволяющие производить расчет точек начала кипения и конденсации и состава сосуществующих фаз. Выполнен расчет фазовых равновесий углеводородных фракций, исследованных в работах [13, 15–17], а также точек начала кипения для 13 углеводородных фракций и точек начала конденсации – для семи фракций. Расчет произведен на основе двух обобщенных фундаментальных уравнений состояния как по линейной модели с определением параметров приведения по формулам (16) и (17) (ОФУС ЛМ), так и по модели Кунца–Вагнера [18] с расчетом параметров приведения по формулам (23) и (24) без учета взаимодействий (ОФУС КВ), т.е. параметры бинарного взаимодействия $\beta_{v,ij}, \beta_{T,ij}, \gamma_{v,ij}, \gamma_{T,ij}$ принимались равными единице.

$$\frac{1}{\rho_r(x)} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3, \quad (23)$$

$$T_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0,5}, \quad (24)$$

где $\rho_{c,i}, T_{c,i}$ – критическая плотность и температура i -го компонента смеси.

Так как кубические уравнения состояния широко применяются для расчета фазовых равновесий, авторы выполнили расчет и по кубическим УС – СРК и БРС.

Характер отклонений для двух фракций мангышлакской нефти показан на рис. 2, 3. Для других фракций отклонения имеют примерно те же величину и характер. Анализ отклонений для всех исследованных углеводородных смесей показывает, что точность расчета давления начала кипения и конденсации примерно одинакова

по всем уравнениям и моделям. При этом следует обратить внимание на, как правило, систематический характер отклонений результатов, полученных по разным уравнениям. Достаточно большая величина отклонений, по-видимому, объясняется комплексным воздействием различных сопутствующих факторов – неточности кривой разгонки, погрешностей определения физико-химических свойств (особенно средней температуры кипения и молярной массы) и, как следствие, погрешностей в идентификации

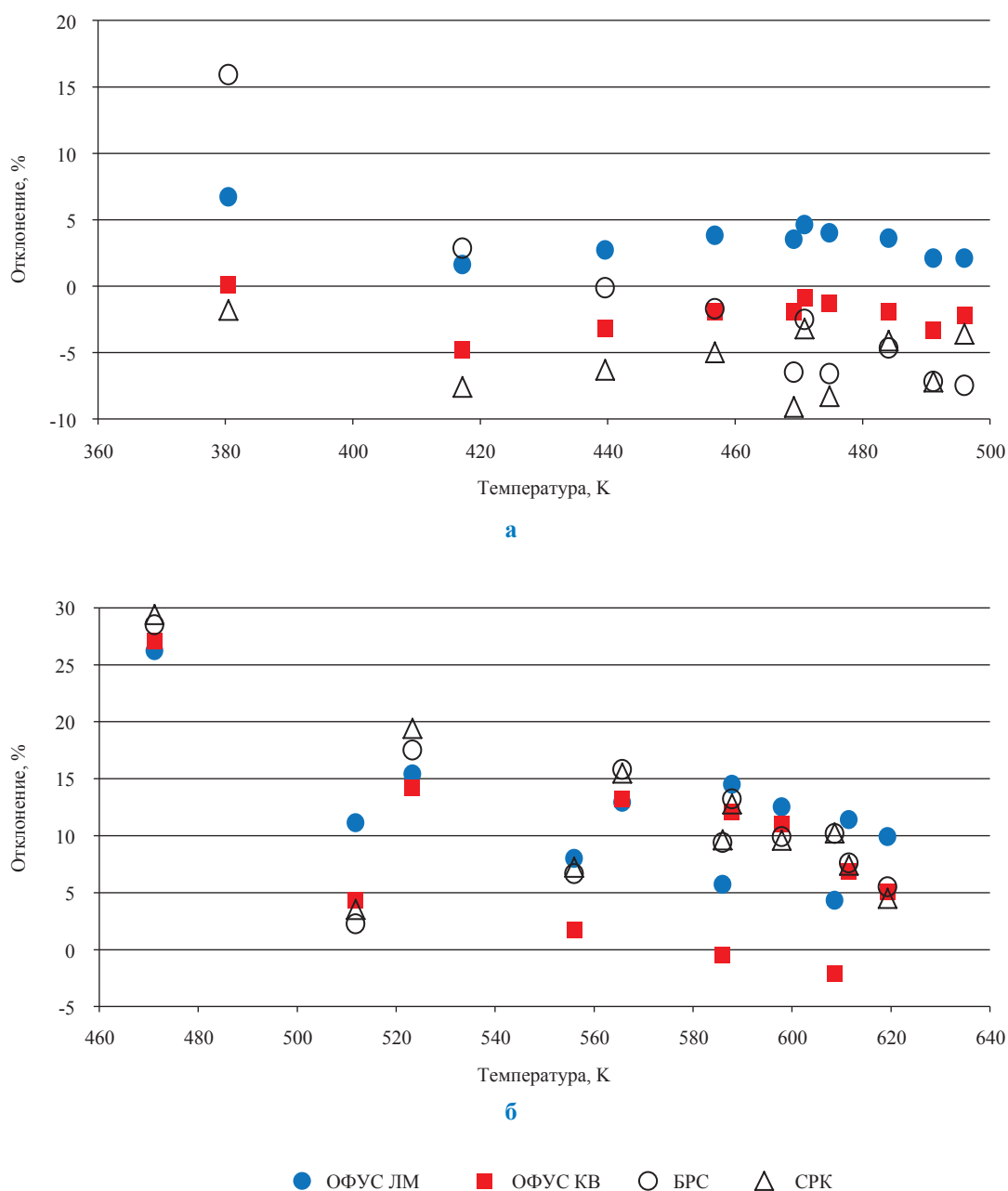


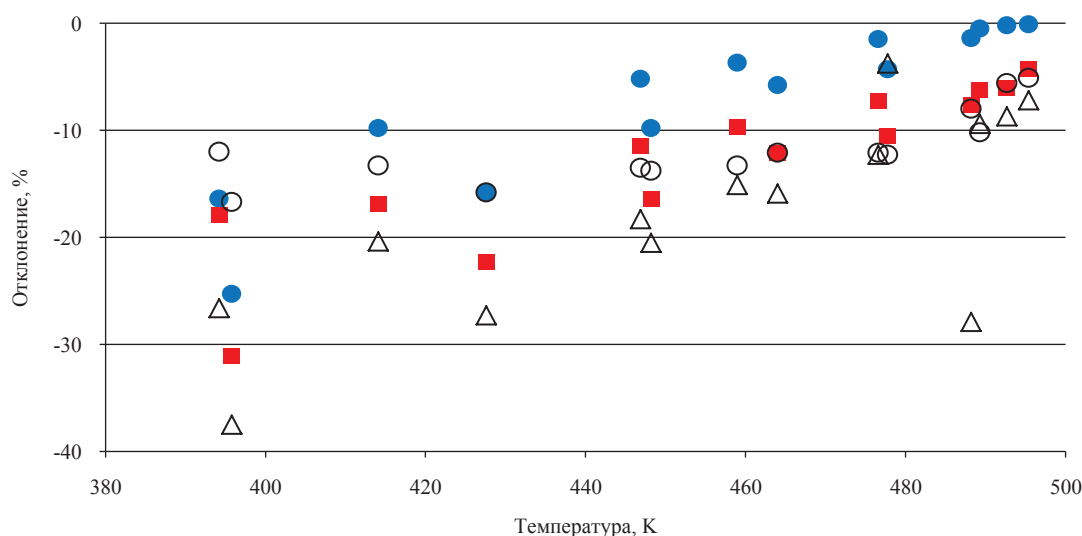
Рис. 2. Отклонения экспериментальных данных о давлении начала кипения от значений, рассчитанных по разным моделям и формулам: а – фракция НК-62 °С мангышлакской нефти; б – фракция 140–180 °С мангышлакской нефти

псевдокомпонентов, погрешностей экспериментального определения точек фазового перехода. Уточнение методики расчета фазовых равновесий может быть достигнуто только при наличии надежных экспериментальных данных о ТДС и фазовом поведении сложных модельных смесей известного состава.

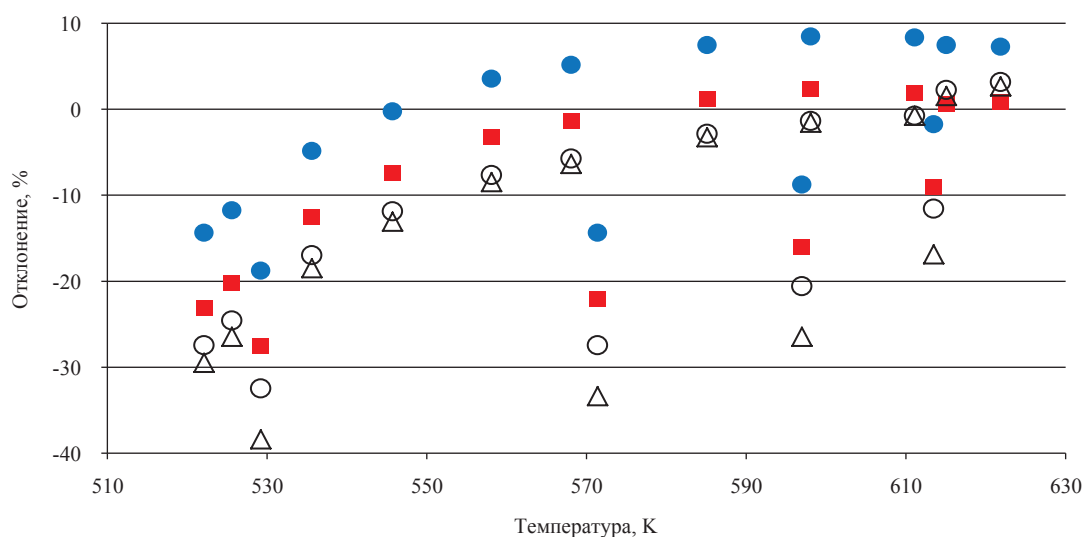
В результате разработана методика расчета ТДС и фазовых равновесий сложных углеводородных смесей в диапазоне температуры от начала затвердевания до 700 К при давлениях до

100 МПа. Методика базируется на двух обобщенных ФУС, описывающих с достаточно высокой точностью все термодинамические свойства n-алканов и углеводородов циклической структуры, и отличается от существующих методик более высокой точностью расчета ТДС и более широким диапазоном применимости по температуре и давлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-08-00284а.



а



б

● OFUS ЛМ ■ OFUS KB ○ BPC △ CPC

Рис. 3. Отклонения экспериментальных данных о давлении начала конденсации от значений, рассчитанных по разным моделям и формулам: а – фракция НК-62 °С мангышлакской нефти; б – фракция 140–180 °С мангышлакской нефти

Список литературы

1. Peng D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D.B. Robinson // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
2. Graboski M.S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1: Hydrocarbon systems / M.S. Graboski, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1978. – V. 17. – P. 443–448.
3. Graboski M.S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2: Systems containing CO₂, H₂S, N₂ and CO / M.S. Graboski, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1979. – V. 18. – P. 300–306.
4. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
5. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 344 с.
6. Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // *Газовая промышленность.* – 2013. – № 696 (спецвыпуск). – С. 98–101.
7. Григорьев Б.А. Анализ применения одножидкостной модели для расчета термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных смесей на основе фундаментальных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // *Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст.* – М: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 241–254. – (Серия «Вести газовой науки»).
8. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов; под ред. Б.А. Григорьева. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 372 с.
9. Riazi M. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids / M. Riazi, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1988. – V. 25. – № 4. – P. 1009–1015.
10. Ван-Нес К. Состав масляных фракций нефти и их анализ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 463 с.
11. Katz D.I. Predicting phase behavior of condensate/crude oil systems using methane interaction coefficients / D.I. Katz, A. Firoozabadi // *J. Pet. Tech.* – 1978. – V. 20. – P. 1649–1655.
12. Богатов Г.Ф. Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: дис. ... докт. техн. наук / Г.Ф. Богатов. – Грозный, 1992. – 424 с.
13. Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. ... докт. техн. наук / А.А. Герасимов. – Калининград, 2000. – 434 с.
14. Pedersen K.S. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1: Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state / K.S. Pedersen, P. Thomassen, A. Fredenslund // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1984. – V. 23. – № 1. – P. 163–170.
15. Юзбашев В.Г. Плотность бензиновых фракций мангышлакской нефти в широкой области параметров состояния: дис. ... канд. техн. наук / В.Г. Юзбашев. – Грозный, 1987. – 140 с.
16. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Овчинников. – Грозный, 1992. – 169 с.
17. Харченко П.М. Экспериментальное исследование плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов: дис. ... канд. техн. наук / П.М. Харченко. – Грозный, 1987. – 117 с.
18. Kunz O. The Gerg-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner et. al. – Dusseldorf, 2007. – 535 p.