

УДК 536.22

Моделирование термодинамических свойств и фазового поведения углеводородов и сложных углеводородных смесей на основе нового PC-SAFT-уравнения состояния

И.С. Александров^{1*}, Б.А. Григорьев²

¹ Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский пр-т, д. 1

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. На основе наиболее надежных экспериментальных данных о термодинамических свойствах углеводородов различного строения авторами получено новое PC-SAFT-уравнение состояния. В статье приводятся результаты тестирования нового уравнения применительно к индивидуальным углеводородам и модельным углеводородным смесям. Здесь же на основе нового PC-SAFT-уравнения состояния предлагается методика моделирования термодинамических свойств и фазового поведения природных углеводородных систем. Методика протестирована на обширном массиве экспериментальных данных о нефтяных и газоконденсатных фракциях.

Показано, что точность описания плотности и изобарной теплоемкости природных углеводородных смесей новым PC-SAFT-уравнением соответствует точности современных многоконстантных уравнений состояния, а в некоторых случаях и превосходит ее. Точность описания фазовых равновесий применительно к природным углеводородным смесям примерно одинакова как для кубических, так и для многоконстантных уравнений состояния. При этом отмечается физически верное описание фазового поведения в низкотемпературной области с ограниченной растворимостью «тяжелых» компонентов, где возможности остальных уравнений состояния сильно ограничены.

Информация о термодинамических свойствах (ТДС) углеводородов и природных углеводородных систем необходима в широком диапазоне параметров состояния для проведения технологических и проектных расчетов оборудования систем добычи, транспорта и переработки. Для прогнозных расчетов фазовых равновесий, а также ТДС углеводородов и природных углеводородных систем долгое время использовались кубические уравнения состояния (КУС), точность которых недостаточно высока. В последнее время активно применяются многоконстантные фундаментальные уравнения состояния (МФУС), позволяющие производить подобные расчеты с высокой точностью [1]. Однако эмпирический характер этих уравнений в совокупности с недостатком экспериментальных данных об исследуемых веществах приводит к разнообразным численным и физическим проблемам в расчетах фазовых равновесий и существенно ограничивает их прогнозные возможности применительно к сложным углеводородным смесям, содержащим компоненты с сильно отличающимися молекулами. Здесь предлагается альтернативный подход, основанный на использовании уравнений состояния, полученных в рамках статистической теории ассоциированного флюида (SAFT).

Уравнение состояния

Для моделирования ТДС углеводородов и углеводородных смесей авторами выбрано теоретически обоснованное уравнение состояния типа PC-SAFT [2], обладающее широкими прогнозными возможностями. В рассматриваемой модели избыточная часть свободной энергии $a^{изб}$, выраженная в мольных единицах, представлена суммой двух составляющих:

Ключевые слова:
уравнение состояния, плотность, теплоемкость, нефть, газовый конденсат.

$$a^{\text{изб}} = a^{\text{тн}} + a^{\text{дисп}}. \quad (1)$$

Вклад взаимодействий в системе твердых цепей (см. формулу (1))

$$a^{\text{тн}} = \bar{m}a^{\text{тс}} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{\text{тс}}(\sigma_{ii}), \quad (2)$$

где x_i – мольная доля компонента i в смеси; $\bar{m} = \sum_i x_i m_i$ – усредненное число сегментов в смеси (m_i – число сегментов в молекуле i -го компонента); $a^{\text{тс}}$ – свободная энергия флюида, молекулы которого представляют собой твердые сферы; $g_{ii}^{\text{тс}}$ – радиальная функция распределения в системе твердых сфер для двух сегментов молекулы i -го компонента; σ_{ii} – усредненный диаметр сегмента для смеси, определяемый по правилу комбинирования (9).

$$a^{\text{тс}} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right], \quad (3)$$

здесь $\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n$, где $d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right]$ – температурно-зависимый

диаметр сегмента молекулы компонента i (σ_i – диаметр сегмента молекулы i -го компонента, нм; ε_i – энергетический параметр сегмента молекулы i -го компонента, К; T – температура, k – константа Больцмана, Дж/К).

Общая формула для радиальной функции распределения применительно к сегментам молекул компонентов i и j в системе твердых сфер имеет вид

$$g_{ij}^{\text{тс}} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{3\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}. \quad (4)$$

Вклад дисперсионных сил в свободную энергию (см. формулу (1))

$$a^{\text{дисп}} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}. \quad (5)$$

Здесь: I_1, I_2 – интегралы возмущений;

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3; \quad (6)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3; \quad (7)$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) - \quad (8)$$

сжимаемость, где $\eta = \zeta_3$.

Правила комбинирования применительно к смесям:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \text{ и } \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j). \quad (9)$$

Интегралы возмущений:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i; \quad (10)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i, \quad (11)$$

где

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \left[\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \right] a_{1i} + \left[\frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2} \right] a_{2i}; \quad (12)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \left[\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \right] b_{1i} + \left[\frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2} \right] b_{2i}. \quad (13)$$

Оригинальная версия уравнения (1) разрабатывалась Дж. Гроссом, Г. Садовски [2] в первую очередь для описания фазовых равновесий в смесях *n*-алканов. Указанная модель, несмотря на серьезный теоретический базис, имеет эмпирическую составляющую. Подразумеваются аппроксимации (10) и (11) для интегралов 1-го и 2-го порядков возмущений. И хотя этот факт определяет данную модель уже как «полутеоретическую», но в то же время делает структуру уравнения более гибкой для описания широкого круга веществ. При разработке уравнения (1) авторы [2] включали в обработку только термические свойства *n*-алканов. Калорические свойства использовались исключительно для сравнения. В свою очередь, термодинамические свойства углеводородов циклического строения не учитывались в принципе.

Авторами настоящей статьи на основе обширной экспериментальной базы по углеводородам различного строения [3, 4] с использованием современного оптимизационного

алгоритма получен оптимизированный вариант матрицы универсальных параметров PC-SAFT-уравнения состояния (табл. 1, 2). В обработку помимо термических свойств включались также данные об изобарной теплоемкости и скорости звука. Характеристические константы чистых веществ, а именно: число сегментов *m*, диаметр сегмента молекулы σ , энергетический параметр сегмента молекулы ϵ , принимались по данным Дж. Гросса, Г. Садовски [2], А. Тихича и др. [5].

Результаты тестирования нового уравнения состояния применительно к чистым веществам и смесям представлены в последующих разделах.

Результаты тестирования для чистых веществ

Авторами проведены сравнительные расчеты базовых ТДС основных углеводородов нефти по новому PC-SAFT-уравнению состояния. Для объективной оценки точности расчета ТДС в широком диапазоне параметров состояния сравнение производилось не с экспериментальными данными, количество которых и диапазон измерения для разных веществ различны, а с расчетными значениями, полученными по надежным фундаментальным уравнениям состояния [6]. Данные о ТДС были рассчитаны в диапазоне температур (*T*)

Таблица 1

Оптимизированные значения коэффициентов уравнения (12)

<i>i</i>	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}
0	0,876214348719	-0,356138072415	-0,033972894794
1	1,359414877196	1,197006547003	-1,027538490455
2	-3,753331119981	-11,077288420480	12,221043599616
3	3,200447627334	60,337470085961	-48,551834976584
4	21,162143755838	-173,091309439975	108,459219986741
5	-53,542254106988	261,362994582518	-140,715575522984
6	29,331248242432	-164,459042961042	81,499291851005

Таблица 2

Оптимизированные значения коэффициентов уравнения (13)

<i>i</i>	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0,679333892140	-0,597244160061	0,038554880712
1	3,063826512650	1,237865026919	1,061542913488
2	-12,625108297584	-8,331327739620	0,424275193059
3	21,047164840594	61,456368121717	-56,307434168993
4	-45,402862229694	-44,972742056517	143,087511514563
5	180,515819639032	122,262049217030	-19,703093779073
6	-231,492587269449	-196,635009485523	-146,631916746802

от линии плавления до 700 К и при давлениях до 100 МПа. Сравнение производилось отдельно по областям:

- жидкая фаза (Ж) – от линии плавления при температурах ниже критической ($T_{кр}$);
- газовая фаза (Г) – от линии насыщения при $T < T_{кр}$;
- сверхкритический флюид (Ф) – $T \geq T_{кр}$.

Из анализа исключалась критическая область, которая была ограничена следующими диапазонами параметров: $0,7 \leq \rho/\rho_{кр} \leq 1,3$ – по плотности ρ ($\rho_{кр}$ – плотность в критической точке); $0,98T_{кр} \leq T \leq 1,02T_{кр}$ – по температуре.

В табл. 3 представлены средние относительные отклонения (СОО) значений ТДС, рассчитанных по формуле (1), от рассчитанных по современным МФУС. На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы. Точность описания плотности в однофазной области, а также давления паров и плотности насыщенной жидкой фазы соответствует точности современных обобщенных МФУС [3, 4]. Высокие погрешности расчета теплоемкости жидкой фазы и скорости звука в ней обусловлены существенным возрастанием отклонений вблизи тройной точки. Нижний предел применимости уравнения (1) по температуре относительно калорических свойств ограничивается значением $1,3T_{тр}$ ($T_{тр}$ – температура тройной точки для выбранного вещества).

Следует заметить, что основные преимущества данного уравнения состояния заключаются все-таки в более широких прогнозных возможностях и устойчивом поведении при моделировании фазовых равновесий

асимметричных углеводородных смесей, что показано в следующем разделе.

Результаты тестирования для углеводородных смесей

Уравнение состояния (1) тестировалось как на модельных углеводородных смесях, так и на фракциях нефти и газовых конденсатах. Ввиду ограниченного объема статьи здесь приводится пример расчета давления (p) начала кипения (НК) для одного из модельных образцов, исследованных А. Шариати и др. [7] (рис. 1). Видно, что уравнение (1) не только

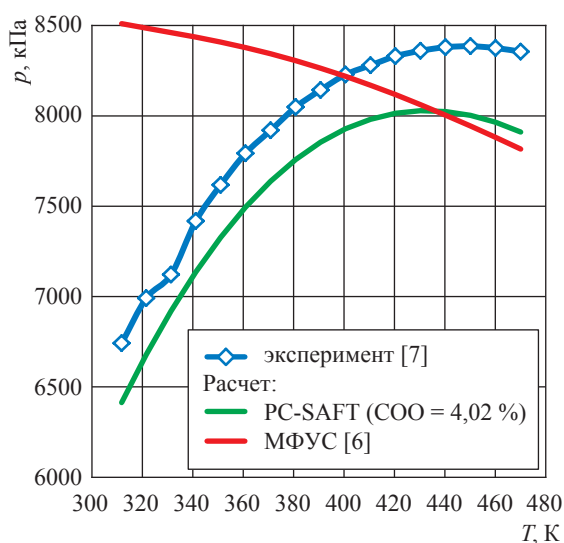


Рис. 1. Давление НК смеси «метан (0,2506 д.ед.) – циклооктан (0,0532 д.ед.) – н-декан (0,6475 д.ед.) – нафталин (0,0487 д.ед.)»

Таблица 3

СОО, %, расчетных значений ТДС, полученных по уравнению (1) и современным МФУС [6]

Вещество	Плотность			Изобарная теплоемкость			Скорость звука		Давление паров	Плотность насыщенной жидкости	Плотность насыщенной газовой фазы
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Ф			
Метан	0,851	0,561	1,157	2,586	0,178	1,218	1,196	2,205	0,347	0,721	1,508
Этан	1,611	0,541	1,412	3,256	0,361	1,370	6,323	3,676	0,462	1,234	1,712
Пропан	1,313	0,861	1,522	2,129	0,793	1,223	7,275	4,971	0,592	1,157	1,986
н-Бутан	1,325	0,879	1,692	2,789	1,148	1,534	6,490	5,498	0,683	0,963	1,859
н-Пентан	1,579	0,877	1,311	2,290	0,563	0,730	5,520	5,230	0,943	1,033	2,375
н-Декан	1,058	0,789	1,453	2,238	1,543	0,984	6,737	6,989	1,183	0,794	1,330
н-Тетрадекан	1,287	0,997	1,461	3,712	0,715	1,027	7,307	3,634	1,885	0,965	3,524
Циклопентан	1,671	0,561	1,992	8,914	1,528	0,585	11,258	5,243	0,954	0,901	3,368
Циклогексан	0,993	1,251	2,069	3,517	1,423	1,374	8,181	7,098	0,415	0,717	2,919
Метилциклогексан	1,687	1,288	2,161	4,626	1,547	1,899	11,034	7,216	1,266	0,942	3,361
Бензол	1,227	0,944	1,725	4,611	1,611	2,240	5,309	5,663	0,621	0,804	3,349
Толуол	2,031	2,354	1,619	5,018	1,436	1,520	7,683	6,511	0,791	0,971	2,147
о-Ксилол	1,228	1,112	0,925	1,721	0,987	0,910	5,972	6,05	1,036	0,686	2,973

с приемлемой точностью, но и качественно верно описывает экспериментальные данные, в отличие от МФУС. Такая же картина наблюдается для большинства исследуемых модельных смесей.

Однако наибольший интерес вызывает возможность применения предлагаемого здесь уравнения (1) для моделирования ТДС и фазовых равновесий природных углеводородных систем. Для тестирования использовались экспериментальные данные, полученные в разные годы в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института [8–11], а также данные о плотности газового конденсата и его фракций на Вуктыльском месторождении [12].

Расчет плотности по уравнению (1) проводится в рамках «квазиодножидкостной» модели: углеводородная фракция рассматривается как вещество, состоящее из трех компонентов – н-алкана, ароматического углеводорода и нафтенового углеводорода, характеризующихся соответствующими значениями констант m , σ и ε/k . Доля алкановых, ароматических и нафтеновых структур в составе смеси рассчитывались методом структурно-группового анализа [13] на основе данных о показателе преломления (n_D^{20}) и относительной плотности (ρ_4^{20}) при температуре 20 °С. Необходимые для расчета значения констант m , σ и ε/k определялись по эмпирическим соотношениям [14], которые, в частности, представлены как функции молярной массы. В общем виде они выглядят следующим образом:

$$Y = n_1 M + n_2, \quad (14)$$

где Y – соответствующая константа (m , σ или ε/k); n_1 , n_2 – эмпирические коэффициенты; M – молярная масса фракции, г/моль. Коэффициенты уравнения (14) для соответствующих гомологических рядов представлены в табл. 4.

Предложенная «квазиодножидкостная» модель не позволяет произвести расчет фазового

поведения раствора. Ранее разработан и протестирован метод перехода от «квазиодножидкостной» модели смеси к модели идеального раствора, на основе которой можно производить расчеты фазового равновесия [1]; при этом термодинамические свойства остаются такими же, как и в «квазиодножидкостной» модели. В рамках этого же метода произведен расчет давлений (p) НК и начала конденсации для нефтяных фракций. Поскольку константы m , σ , ε/k рассчитываются по корреляционной зависимости (14) через M , которая для углеводородных фракций в лабораторных условиях определяется с погрешностью 1...3 %, то для повышения точности расчетов плотности производилась коррекция константы σ через относительную плотность ρ_4^{20} , точность определения которой не хуже 0,02 %.

При расчете изобарной теплоемкости C_p необходимы данные о теплоемкости в состоянии идеального газа C_p^0 . Также как и в предыдущих работах [1], использовалось обобщенное уравнение Ли и Кеслера [15]. На рис. 2

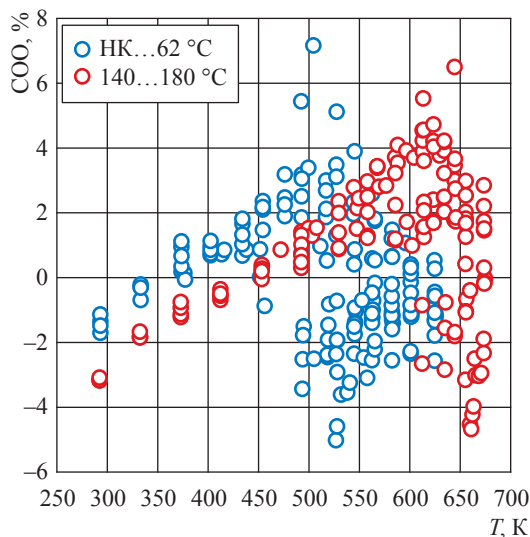


Рис. 2. Отклонения значений C_p фракций мангышлакской нефти, рассчитанных по PC-SAFT-уравнению, от экспериментальных данных [11]

Таблица 4

Коэффициенты уравнений типа (14), по данным С. Ляня, В. Яня, К. Томсена и др. [14]

Константа	Парафины		Нафтены		Ароматические углеводороды	
	n_1	n_2	n_1	n_2	n_1	n_2
m	0,02569	0,87090	0,02254	0,68270	0,02576	0,25880
$m\sigma^3$	1,72840	18,78700	1,71150	1,93930	1,75390	-21,32400
$m\varepsilon/k$	6,82480	141,14000	6,49620	154,53000	6,67560	172,40000

представлены отклонения C_p для двух технологических фракций мангышлакской нефти в жидкой, газовой фазах и в сверхкритической области, выкипающих в интервалах $T = \text{НК}...62$ °С и $T = 140...180$ °С. Из анализа исключены критическая область

$|\rho/\rho_{\text{кр}} - 1| < 0,35$ и $0,97 < T/T_{\text{кр}} < 1,06$, а также экспериментальные точки в непосредственной близости от пограничных кривых, где одножидкостная модель неприменима. В табл. 5 и 6 представлены результаты тестирования нового PC-SAFT-уравнения состояния (1).

Таблица 5

Результаты расчета по PC-SAFT плотности и изобарной теплоемкости углеводородных фракций мангышлакской нефти в широком диапазоне параметров состояния

Фракция, °С	Диапазон исследований		Эксперимент		COO PC-SAFT, %				M, г/моль, после коррекции
	T, К	p, МПа	измеренная величина	число точек	Ж	Г	Надкритическая область	Критическая область	
НК...62	293...623	0,1...50,0	ρ [8]	272	3,80	4,28	7,30	46,1	82,5
	293...624	0,1...25,0	C_p [11]	253	0,655	1,488	2,804	–	–
НК...120	298...623	0,1...45,0	ρ [8]	117	4,31	8,29	5,05	15,6	94,5
62...140	298...623	0,1...60,0	ρ [8]	212	0,71	1,65	5,81	32,7	106,7
	295...675	0,1...25,0	C_p [11]	238	2,254	0,995	2,171	–	–
НК...180	298...623	0,1...67,0	ρ [8]	211	2,22	1,18	9,78	41,3	115,7
	295...645	0,1...25,0	C_p [11]	161	1,275	1,827	2,170	–	–
140...180	298...645	0,1...62,0	ρ [8]	203	1,67	11,9	11,8	48,6	137,0
	292...674	0,1...25,0	C_p [11]	187	2,097	1,361	2,591	–	–

Таблица 6

Результаты расчета плотности и изобарной теплоемкости углеводородных фракций в жидкой фазе по уравнению PC-SAFT

Интервал кипения, °С	Число точек	Диапазон исследований		COO PC-SAFT, %	M, г/моль, после коррекции
		T, К	p, МПа		
Фракции самотлорской нефти					
Плотность [9]					
НК...62	43	238...473	0,1...60,0	1,901	85,7
62...85	9	238...323	0,1	0,587	93,3
85...105	18	240...352	0,1	0,649	99,2
105...140	17	239...369	0,1	0,709	110,7
140...180	53	244...473	0,1...60,1	1,329	128,1
180...240	55	247...473	0,1...59,4	1,381	154
240...280	17	260...451	0,1	0,925	180,3
280...350	15	281...450	0,1	1,040	221,5
НК...120	7	244...295	0,1	0,430	92,5
120...180	18	240...385	0,1	0,711	121,9
НК...180	47	241...473	0,1...59,1	1,411	106,7
62...140	47	237...473	0,1...59,3	1,466	104,7
НК...195	8	234...305	0,1	0,877	113,1
140...240	22	238...403	0,1	0,740	138,7
195...270	16	261...452	0,1	0,962	166,7
240...350	58	268...473	0,1...59,5	1,474	217,0
270...420	19	281...463	0,1	0,962	242,7
350...420	52	301...473	0,1...59,6	1,398	290,3
350...550	42	303...473	0,1...59,7	1,112	372,7
500...525	11	320...464	0,1	0,605	431,4
525...550	10	323...464	0,1	0,593	471,3
Изобарная теплоемкость [11]					
НК...62	13	245...453	0,1...6,1	4,195	–
85...105	13	244...454	0,1	2,279	–
105...140	13	244...462	0,1	2,447	–

Интервал кипения, °С	Число точек	Диапазон исследований		COO PC-SAFT, %	M, г/моль, после коррекции
		T, К	p, МПа		
140...180	13	243...465	0,1	2,079	–
180...240	13	243...465	0,1	2,009	–
240...280	12	253...460	0,1	1,835	–
280...350	12	277...461	0,1	1,600	–
НК...120	15	243...463	0,1...6,1	1,767	–
120...180	14	243...454	0,1	2,081	–
НК...180	11	242...459	0,1...6,1	1,768	–
62...140	12	243...461	0,1	2,485	–
НК...195	15	243...447	0,1...6,1	0,815	–
140...240	12	243...463	0,1	2,736	–
195...270	12	261...461	0,1	2,016	–
240...350	11	280...460	0,1	1,584	–
270...420	11	277...464	0,1	1,527	–
350...420	10	294...461	0,1	1,038	–

Фракции нефтесмеси «Жетыбай-Узень»

Плотность [9]

НК...62	46	293...473	0,1...59,3	1,424	81,5
62...85	13	234...297	0,1	0,565	91,5
85...105	11	234...344	0,1	0,694	95,4
105...140	15	234...369	0,1	0,766	109,0
140...180	72	256...473	0,1...59,8	1,308	128,3
180...240	64	256...473	0,1...59,6	1,265	151,5
240...280	14	284...469	0,1	1,231	187,3
280...350	18	293...470	0,1	1,278	233,9
НК...120	8	236...297	0,1	0,637	100,1
120...180	16	237...384	0,1	0,889	126,7
НК...180	79	234...473	0,1...59,4	1,824	120,3
62...140	52	261...473	0,1...59,4	1,276	105,7
НК...195	15	235...295	0,1	0,665	115,0
140...240	13	246...394	0,1	0,868	143,8
195...270	15	256...453	0,1	0,998	158,7
240...350	57	292...473	0,1...60,2	1,621	216,7
270...420	13	293...450	0,1	1,347	270,8
350...420	47	304...473	0,1...59,2	1,263	335,4
350...550	45	333...473	0,1...58,9	1,382	406,1
500...525	13	323...468	0,1	0,737	469,9
525...550	12	336...471	0,1	0,773	613,5

Вуктыльский газовый конденсат и его фракции

Плотность [12]

НК...60	60	220...470	0,1...60	1,638	84,3
60...65	59	220...470	0,1...60	1,606	92,5
95...122	63	220...470	0,1...60	1,332	99,7
122...150	65	220...470	0,1...60	1,333	115,1
150...175	67	220...470	0,1...60	0,915	121,3
175...200	68	220...470	0,1...60	1,232	136,7
200...КК	54	290...470	0,1...60	1,897	154,8
Газовый конденсат	59	290...470	0,1...60	1,706	112,7

Фракции катализата западносибирской нефти

Плотность [10]

Широкая фракция катализа	30	193...473	0,1...60	0,916	119,7
НК...195	32	293...473	0,1...60	1,049	106,1
195...270	25	293...413	0,1...60	0,338	150,3
195...350	35	303...473	0,1...60	1,094	169,0
270...420	32	323...473	0,1...60	1,204	205,5
350...420	32	323...473	0,1...60	1,431	262,7
НК...110	28	293...473	0,1...60	1,232	89,0
110...140	32	293...473	0,1...60	1,364	105,0

Интервал кипения, °С	Число точек	Диапазон исследований		COO PC-SAFT, %	M, г/моль, после коррекции
		T, К	p, МПа		
140...170	30	293...473	0,1...60	1,644	115,5
170...200	32	293...473	0,1...60	1,090	120,3
200...230	33	293...473	0,1...60	1,142	140,1
230...260	35	303...473	0,1...60	0,681	141,7
260...290	24	293...473	0,1...60	0,684	152,3
290...320	34	323...473	0,1...60	0,803	163,1
320...350	35	323...473	0,1...60	0,917	188,6
350...380	25	323...473	0,1...60	0,825	194,9
380...410	32	323...473	0,1...60	1,243	229,5
410...440	31	323...473	0,1...60	1,486	254,1
НК...440	24	353...473	0,1...60	2,354	345,5
НК...420	26	353...473	0,1...60	0,563	321,2
Изобарная теплоемкость [11]					
195...270	6	300...444	0,1	5,388	–
195...350	6	299...444	0,1	2,281	–
270...420	6	298...444	0,1	1,639	–
350...420	6	305...444	0,1	1,086	–
Остаток > 420	6	315...443	0,1	1,418	–
200...230	6	302...442	0,1	2,429	–
230...260	6	299...442	0,1	2,733	–
260...290	6	300...442	0,1	2,586	–
290...320	6	300...443	0,1	2,107	–
320...350	6	300...442	0,1	2,055	–
350...380	6	300...443	0,1	1,638	–
380...410	6	304...442	0,1	1,226	–
410...440	6	310...441	0,1	1,835	–
Остаток > 440	6	327...442	0,1	1,105	–

Таблица 7

Результаты сравнения давлений НК и начала конденсации, рассчитанных по различным уравнениям состояния, с экспериментальными данными

Код вещества	Число точек	Диапазон исследований		COO, %		
		T, К	p, МПа	МФУС [1]	PC-SAFT [1]	КУС [16]
Давление НК						
M1 [8, 11]	10	380...491	0,5...3,0	3,5	9,16	5,6
M2 [8, 11]	9	443...560	0,5...2,5	10,2	8,26	7,3
M3 [10]	5	423...553	0,24...2,1	5,1	7,41	8,5
M5 [10]	5	447...565	0,5...2,5	11,4	5,39	10,6
ЗС [8, 10]	10	423...568	0,26...2,5	15,6	9,92	18,2
МС [8]	6	427...580	0,5...4,0	16,5	13,97	19,1
ЗСК1 [10]	6	394...523	0,3...2,46	7,3	5,25	15,8
ЗСК2 [10]	5	445...540	0,26...1,36	16,2	14,49	16,3
ЗСК4 [10]	6	472...593	0,14...1,05	15,2	23,05	18,2
Давление начала конденсации						
M1 [10, 8]	14	394...493	0,5...3,17	7,1	3,69	11,7
M2 [10, 8]	15	442...556	0,37...2,85	4,9	6,08	8,1
M5 [8]	5	486...573	0,5...2,5	11,2	2,92	5,3
M6 [10, 8]	15	522...622	0,46...2,47	8,1	7,84	13,1
ЗС [8]	6	476...567	0,5...2,5	11,3	16,26	5,9

Примечание. Мангышлакская нефть, °С: M1 – НК...62; M2 – 62...140; M3 – 110...120; M5 – НК...180; M6 – 140...180. Западносибирская нефть: ЗС – НК...180 °С. Широкие фракции катализа западносибирской нефти: °С: ЗСК1 – НК...110; ЗСК2 – 110...140; ЗСК4 – 170...200.

Анализ распределения отклонений показывает, что плотность жидкой фазы описывается новым PC-SAFT-уравнением несколько хуже, чем МФУС, но в два-три раза лучше, чем КУС. Высокие погрешности в расчете плотности в широком диапазоне (см. табл. 5) обусловлены тем, что при приближении к линии насыщения «квазиодножидкостная» модель становится плохо применимой. При ограничении диапазонов применимости предлагаемой методики по плотности $|\rho/\rho_{кр} - 1| < 0,5$ и температуре

$0,95 < T/T_{кр} < 1,1$ погрешности расчета существенно снижаются и, например, для жидкой фазы не превышают 1 %.

Сказанное выше относится и к расчетам изобарной теплоемкости в широком диапазоне параметров. Точность расчета изобарной теплоемкости в жидкой фазе в узком диапазоне параметров (см. табл. 6) не ниже, а для тяжелых фракций – даже лучше, чем по МФУС [1].

В табл. 7 (см. с. 235) и на рис. 3, 4 представлены отклонения рассчитанных

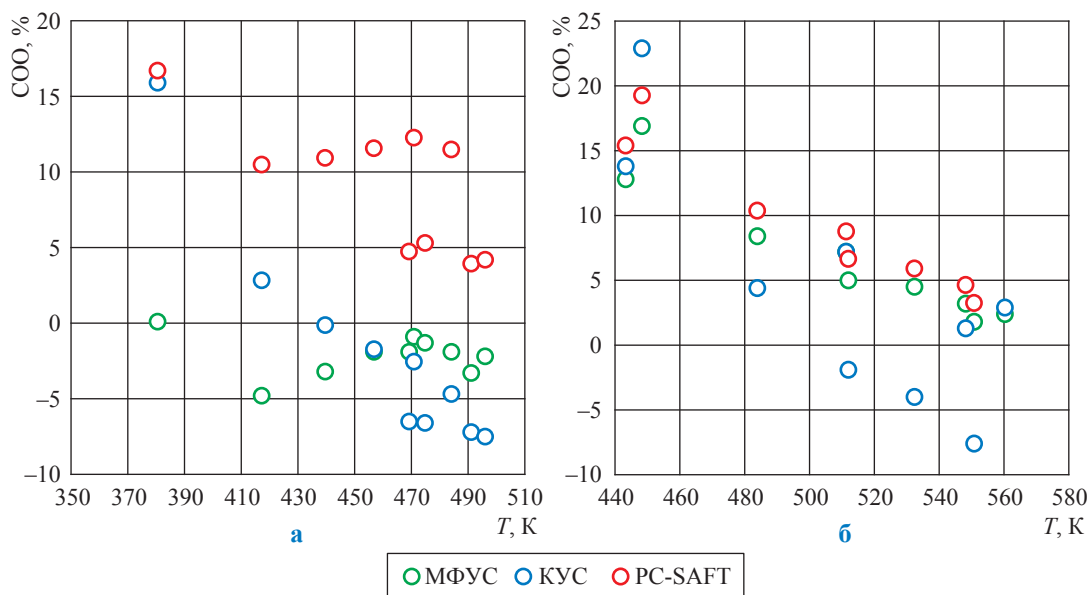


Рис. 3. Отклонения расчетных значений давления НК от экспериментальных данных [8, 11]: а – фракция М1; б – фракция М2 (см. табл. 7)

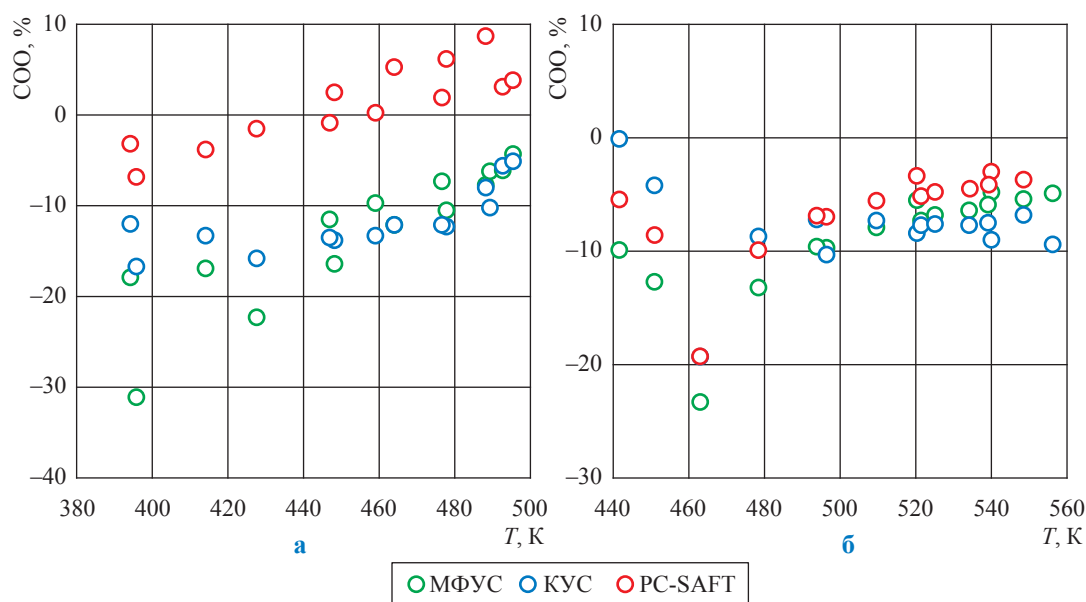


Рис. 4. Отклонения расчетных значений давления начала конденсации от экспериментальных данных [8, 11]: а – фракция М1; б – фракция М2 (см. табл. 7)

значений давлений НК и начала конденсации для нескольких углеводородных фракций. Методика разбивки на подфракции описана ранее [1]. Анализ отклонений показывает, что точность прогнозного расчета примерно такая же, как и при использовании обобщенных МФУС [1] и КУС [16].

Таким образом, разработано новое обобщенное PC-SAFT-уравнение состояния, которое позволяет рассчитывать все ТДС углеводородов различного строения в диапазоне температуры от $1,3T_{тр}$ до 700 К при давлениях до 100 МПа. Точность расчета ТДС соответствует точности современных обобщенных МФУС.

На базе полученного PC-SAFT-уравнения состояния предложена методика прогнозного расчета ТДС и фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей природного происхождения – нефтяных и газоконденсатных фракций. Выполненные расчеты показали, что предлагаемая методика позволяет производить прогнозный расчет плотности многокомпонентных углеводородных смесей с ошибками, несколько превышающими значения, полученные при использовании двух МФУС [1, 3, 4], но эти отклонения в два-три раза меньше, чем при использовании КУС [16]. Точность расчета C_p не ниже, а в некоторых случаях и выше, чем при использовании МФУС, и существенно выше, чем при использовании КУС.

Точность расчета давлений НК и начала конденсации применительно к рассмотренным здесь фракциям примерно одинакова как для КУС, так и для МФУС. Однако теоретическая обоснованность PC-SAFT-уравнения и дальнейший анализ позволяют надеяться на более надежный и устойчивый прогнозный расчет фазовых равновесий многокомпонентных систем, особенно газоконденсатных, чем при использовании МФУС. Повышение точности может быть достигнуто введением параметров бинарного взаимодействия, а также уточнением корреляций для расчета характеристических констант PC-SAFT-уравнения состояния. При этом точность расчета ТДС существенно не снижается по отношению к МФУС.

Список литературы

1. Gerasimov A. Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state / A. Gerasimov, I. Alexandrov, B. Grigoriev // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Т. 418. – С. 204–223.
2. Gross J. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Т. 40. – С. 1244–1260.
3. Alexandrov I. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C_5 – C_{50}) / I. Aleksandrov, A. Gerasimov, B. Grigoriev // *Int. J. Thermophys.* – 2013. – V.34. – P. 1865–1905.
4. Grigoriev B. Generalized equation of state for the cyclic hydrocarbons over a temperature range from the triple point to 700 K with pressures up to 100 MPa / B. Grigoriev, I. Alexandrov, A. Gerasimov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Т. 418. – С. 15–36.
5. Tihic A. Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table / A. Tihic, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2006. – Т. 248. – С. 29–43.
6. Lemmon E.W. NIST Standard Reference Database 23: Reference fluid thermodynamic and transport properties – REFPROP. Version 9.0 / E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden. – USA, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010. – (Standard reference data program).
7. Shariati A. Bubble-point pressures of some selected methane + synthetic C_{6+} mixtures / A. Shariati, C.J. Peters, M. Moshfeghian // *J. Chem. Eng. Data*. – 1998. – Т. 43. – С. 280–282.
8. Юзбашев В.Г. Плотность бензиновых фракций мангышлакской нефти в широкой области параметров состояния: дис. ... канд. тех. наук / В.Г. Юзбашев. – Баку: Азербайджанский институт нефти и химии, 1987. – 140 с.
9. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: дис. ... д-ра тех. наук, 05.14.05: Теоретические основы теплотехники / Б.А. Григорьев. – Грозный: ГНИ, 1979. – 524 с.
10. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дис. ... канд. тех. наук / Н.А. Овчинников. – Грозный, 1992. – 169 с.

11. Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. ... д-ра тех. наук / А.А. Герасимов. – Калининград, 2000. – 434 с.
12. Казарян В.А. Теплофизические свойства индивидуальных углеводородов и газовых конденсатов / В.А. Казарян. – М.: Техника, 2002. – 448 с.
13. Ван-Нес К. Состав масляных фракций нефти и их анализ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М. Изд-во иностр. лит., 1954. – 463 с.
14. Liang X. On petroleum fluid characterization with PC-SAFT equation of state / X. Liang, W. Yan, K. Thomsen et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 2014. – Т. 375. – С. 254–268.
15. Kesler M.G. Improve prediction of enthalpy of functions / M.G. Kesler, B.I. Lee // *Hydrocarbon Processing.* – 1976. – Т. 55. – № 3. – С. 153–158.
16. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.

Modeling of thermodynamic properties and phase behavior of hydrocarbons and complex hydrocarbon mixtures based on the new PC-SAFT equation of state

I.S. Aleksandrov^{1*}, B.A. Grigoryev²

¹ Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Sovetskiy prospekt, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

² Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Projektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninsky District, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. Based on the most reliable experimental data on the thermodynamic properties with hydrocarbons of different structures, the authors obtained a new PC-SAFT equation of state. The article gives the results of testing the new equation for individual hydrocarbons and model hydrocarbon mixtures. Here, based on the new PC-SAFT equation of state, a method for modeling thermodynamic properties and phase behavior of natural hydrocarbon systems is proposed. The proposed method has been tested on an array of experimental data about oil and gas condensate fractions.

It is shown that accuracy of PC-SAFT description of density and isobaric heat capacity of natural hydrocarbon mixtures corresponds to accuracy of modern multiparameter equations of state, and in some cases exceeds them. The accuracy of phase equilibria description by PC-SAFT with respect to natural hydrocarbon mixtures roughly corresponds to the accuracy of cubic and multiparameter equations of state. A physically correct description of the phase behavior in a low-temperature region with a limited solubility of “heavy” components is noted where the possibilities of other equations of state are strongly limited.

Keywords: equation of state, density, isobaric heat capacity, oil, gas condensate.

References

1. GERASIMOV, A., I. ALEXANDROV, B. GRIGORIEV. Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state. *Fluid Phase Equilibria.* 2016, vol. 418, pp. 204–223. ISSN 0378-3812.
2. GROSS, J., G. SADOWSKI. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, vol. 40, pp. 1244–1260. ISSN 0888-5885.
3. ALEXANDROV, I., A. GERASIMOV, B. GRIGORIEV. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C₅–C₅₀). *Int. J. Thermophys.* 2013, vol. 34, pp. 1865–1905. ISSN 0195-928X.
4. GRIGORIEV, B., I. ALEXANDROV, A. GERASIMOV. Generalized equation of state for the cyclic hydrocarbons over a temperature range from the triple point to 700 K with pressures up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria.* 2016, vol. 418, pp. 15–36. ISSN 0378-3812.
5. TIHIC, A., G.M. KONTOGEOGRIS, N. von SOLMS et al. Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table. *Fluid Phase Equilibria.* 2006, vol. 248, pp. 29–43. ISSN 0378-3812.
6. LEMMON, E.W., M.L. HUBER, M.O. McLINDEN. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.0.* Standard Reference Data Program. USA, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010.
7. SHARIATI, A., C.J. PETERS, M. MOSHFEGHIAN. Bubble-point pressures of some selected methane + synthetic C₆₊ mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 1998, vol. 43, pp. 280–282. ISSN 0021-9568.

8. YUZBASHEV, V.G. *Density of gasoline fractions of Mangyshlak oil in a wide range of state parameters* [Plotnost benzinovykh fraktsiy mangyshlakskey nefi v shirokoy oblasti parametrov sostoyaniya]: Candidate of Sci. (engineering) thesis. Azerbaijan Oil and Chemistry Institute. USSR, Baku, 1987. (Russ.).
9. GRIGORYEV, B.A. *Study on thermophysical properties of oils, petroleum products and hydrocarbons* [Issledovaniye teplofizicheskikh svoystv nefey, nefteproduktov i uglevodorodov]: Dr. of Sci. (engineering) thesis. Groznyy Petroleum Institute. USSR, Groznyy, 1979. (Russ.).
10. OVCHINNIKOV, N.A. *Density of oil fractions and oil products received by physical and catalytic processes of oil refining* [Plotnost nefyanykh fraktsiy i nefteproduktov, poluchennykh fizicheskimi i kataliticheskimi protsessami pererabotki nefi]: Candidate of Sci. (engineering) thesis. Moscow Power Engineering Institute. Groznyy, 1992. (Russ.).
11. GERASIMOV, A.A. *Caloric properties of normal alkanes and multi-component hydrocarbon mixtures in liquid and gas phases, including the critical region* [Kaloricheskiye svoystva normalnykh alkanov i mnogokomponentnykh uglevodorodnykh smesey v zhidkoy i gazovoy fazakh, vklyuchaya kriticheskuyu oblast]: Dr. of Sci. (engineering) thesis. Kaliningrad State Technical University. Kaliningrad, 2000.
12. KAZARYAN, V.A. *Thermophysical properties of individual hydrocarbons and gas condensates* [Teplofizicheskkiye svoystva individualnykh uglevodorodov i gazovykh kondensatov]. Moscow: Tekhnika, 2002. (Russ.).
13. NES, K. van, H. van WESTEN. *Aspects of the constitution of mineral oils*. Houston-Amsterdam: Elsevier Press, 1951.
14. LIANG, X., W. YAN, K. THOMSEN et al. On petroleum fluid characterization with PC-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 2014, vol. 375, pp. 254–268. ISSN 0378-3812.
15. KESLER, M.G., B.I. LEE. Improve prediction of enthalpy of functions. *Hydrocarbon Processing*. 1976, vol. 55, no. 3, pp. 153-158. ISSN 0018-8190.
16. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transformations during development of oil and gas fields* [Fazovyye prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefi i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).