

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, КРИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ИСПАРЕНИЯ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ (БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ) НА ОСНОВЕ МНОГОКОНСТАНТНЫХ ОБОБЩЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

А.А. Герасимов¹, И.С. Александров¹, Б.А. Григорьев²

¹Калининградский государственный технический университет,

²ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва,

e-mail: aager_kstu@mail.ru

Введение

Информация о фазовых равновесиях и калорических свойствах сложных (многокомпонентных) углеводородных смесей необходима при проектировании разработки газоконденсатных месторождений, проектировании теплообменной аппаратуры и при разработке алгоритмов и программ автоматического управления соответствующими технологическими процессами.

Расчет фазовых равновесий, как правило, производится по различным кубическим уравнениям состояния (КУС). Из них весьма широко и успешно используется уравнение состояния Пенга – Робинсона [1]. Однако КУС не позволяют одновременно произвести надежный расчет всех необходимых термодинамических свойств (ТДС). Альтернативным подходом может стать применение многоконстантных фундаментальных уравнений состояния, обладающих широким диапазоном применимости и обеспечивающих более высокую точность расчета термодинамических свойств. Авторами разработана методика расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств, базирующаяся на двух обобщенных фундаментальных уравнениях состояния (ОФУС), описывающих все термодинамические свойства *n*-алканов и углеводородов, в молекуле которых содержатся циклические структуры (нафтенy, арены и гибридные углеводороды). Уравнения применимы в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа, включая жидкую и газовую фазы, линию насыщения и сверхкритическую область. Описание уравнений, методики их разработки и результаты сравнения с экспериментальными данными представлены в работах [2, 3].

На основе указанных уравнений разработана методика расчета ТДС сложных углеводородных смесей в «квазиодножидкостном» приближении. Описание и тестирование методики представлено в работах [4–8]. В то же время «квазиодножидкостное» приближение не позволяет произвести расчет фазовых равновесий для смеси. В работе [8] описа-

на методика перехода от «квазиодножидкостного» приближения к модели идеального раствора без нарушения термодинамической согласованности результатов вычислений ТДС по обеим моделям. В работах [8, 9] представлены результаты расчета фазовых равновесий для исследованных авторами углеводородных смесей – технологических фракций нефти различных месторождений. Компонентный состав фракций не определен. В этом случае сложная смесь моделируется псевдокомпонентами, которые в свою очередь отождествляются с подфракциями. Идентификация подфракций осуществляется по средней температуре кипения, плотности и средней молярной массе. Исходными данными для расчета фазовых равновесий – параметров линии начала кипения и линии начала конденсации – являются: основные физико-химические свойства смеси (относительная плотность при температуре 20 °С ρ_4^{20} , средняя температура кипения T_{bv} , средняя молярная масса M и показатель преломления при температуре 20 °С n_D^{20} , а также кривая разгонки смеси в аппарате Энглера по ГОСТ 2177 либо кривая истинных температур кипения (ИТК), полученная в процессе ректификации по ГОСТ 11011. В данной работе основное внимание уделяется расчету калорических величин, характеризующих фазовый переход жидкость – газ в сложных углеводородных смесях, а именно интегральным энтальпии и энтропии испарения при постоянном давлении.

Объекты исследования

Исследуемыми веществами являлись четыре технологические фракции мангышлакской нефти, выкипающие соответственно в диапазонах температур НК–62 °С (М1), 62–140 °С (М3), НК–180 °С (М4) и 140–180 °С (М5), фракция анастасьевской нефти НК–180 °С (АН), фракция западно-сибирской нефти НК–180 °С (ZS) и модельная смесь полупродукта процесса алкилирования бензола пропиленом (MS), состоящая в основном из ароматических углеводородов. Основные физико-химические свойства исследованных объектов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики веществ

Вещество	n_D^{20}	ρ_4^{20}	M , кг/кмоль	T_{bv} , К
НК–62 °С (М1)	1,3712	0,6560	81,0	322,15
62–140 °С (М3)	1,4060	0,7288	109,0	380,65
НК–180 °С (М4)	1,4138	0,7432	119,0	399,65
140–180 °С (М5)	1,4263	0,7652	148,0	437,25
НК–180 °С (АН)	1,4157	0,7502	118,5	394,70

НК–180 °С (ZS)	1,4135	0,7385	110,0	393,20
НК–180 °С (ZS)	1,4960	0,8714	96,0	396,5

Данные, представленные в табл. 1, позволяют идентифицировать сложную смесь как индивидуальное вещество и произвести расчет ТДС в рамках «одножидкостного» приближения [4–8]. Для проведения расчета фазовых равновесий необходимы данные о фракционном составе, который определялся авторами разгонкой на аппарате Энглера по ГОСТ 2177. Данные о результатах разгонки представлены в [10]. На рис. 1 показана кривая разгонки фракции М5.

Результаты экспериментального исследования

Определение calorических свойств производилось на основе экспериментального исследования изобарной теплоемкости, выполненного в широком диапазоне температур и давлений ($T = 290\text{--}650\text{ К}$; $p = 0,5\text{--}25\text{ МПа}$), включая линии фазовых переходов и сверхкритическую область. Эксперимент проводился в разные годы в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института на установке, реализующей метод протока в адиабатическом калориметре с замкнутой схемой циркуляции и калориметрическим измерением расхода. Экспериментальные данные опубликованы в работах [11–14] и в собранном виде представлены в диссертации [10]. Доверительный интервал общей погрешности отдельного измерения изобарной теплоемкости фракции, представляющий композицию неисключенного остатка систематической погрешности и случайной составляющей при доверительной вероятности 0,95, составил 0,85% без учета ошибок отнесения. Погрешность измерения температуры отнесения не превышала 0,02 К, давления – 0,05%.

Измерения изобарной теплоемкости при давлениях меньше критического производились с «заходом» в двухфазную область с малым шагом по температуре. Это позволило определить точки начала кипения и начала конденсации по излому изобары теплоемкости. Погрешность определения температуры перехода составляла $\sim \pm 0,5\text{ К}$ для температуры начала кипения и $\sim \pm 0,8\text{ К}$ для температуры начала конденсации. Полученные данные представлены в табл. 1. Значения энтальпии и энтропии определялись численным интегрированием сглаженных экспериментальных данных о изобарной теплоемкости. Методика описана в [15]. В качестве точки отсчета принималось состояние насыщенной жидкой фазы при температуре $T_0=300\text{ К}$.

Таблица 2

Экспериментальные значения энтальпии и энтропии на линиях
 начала кипения H_l , S_l и конденсации H_v , S_v . Интегральные энтальпия ΔH_v^p
 и энтропия ΔS_v^p испарения приводятся при постоянном давлении

Вещество	p_s , МПа	$\frac{T_l}{T_v}$, К	$\frac{H_l}{H_v}$, $\frac{\text{КДж}}{\text{кг}}$	$\frac{S_l}{S_v}$, $\frac{\text{КДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	ΔH_v^p , $\frac{\text{КДж}}{\text{кг}}$	ΔS_v^p , $\frac{\text{КДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
Фракция мангышлакской нефти НК–62 °С (М1)	0,5	380,5	197,6	0,579	323,3	0,838
		395,8	520,9	1,417		
	1,0	417,2	300,1	0,834	276,0	0,657
		427,6	576,1	1,491		
	1,5	439,6	368,0	0,990	240,2	0,542
		448,2	608,2	1,532		
	2,0	456,8	423,6	1,112	205,0	0,445
		464,0	628,6	1,557		
	2,5	470,9	472,8	1,215	168,8	0,360
		477,8	643,6	1,575		
	3,0	484,1	524,8	1,321	118,4	0,243
		488,2	643,2	1,564		
То же 62–140 °С (М3)	0,5	443,3	339,7	0,915	307,1	0,678
		463,0	646,8	1,593		
	1,0	483,9	454,8	1,162	254,7	0,518
		496,4	709,5	1,680		
	1,5	512,0	540,7	1,333	211,1	0,408
		520,3	751,8	1,741		
	2,0	532,4	608,1	1,460	176,8	0,329
		540,0	784,9	1,789		
	2,5	550,8	675,7	1,582	131,9	0,239
		556,2	807,6	1,821		
То же НК–180 °С (М4)	0,5	446,8	349,7	0,938	351,0	0,747
		486,0	700,7	1,685		
	1,0	497,4	494,9	1,244	270,7	5,31
		519,2	765,6	1,775		
	1,5	523,5	576,1	1,402	236,1	0,440
		543,5	812,2	1,842		
	2,0	545,3	648,1	1,534	195,1	0,352
		562,0	843,2	1,886		
	2,5	565,0	719,7	1,661	138,7	0,243
		576,0	858,4	1,904		
То же 140–180 °С (М5)	0,5	511,8	528,3	1,309	260,1	0,503
		529,2	788,4	1,812		
	1,0	556,0	664,9	1,563	218,3	0,385
		571,4	883,2	1,948		
	1,5	586,0	766,1	1,739	172,4	0,293
		597,0	938,5	2,032		
	2,0	608,6	849,5	1,876	113,1	0,186

		613,5	962,6	2,062		
Фракция западно- сибирской нефти НК–180 °С (ZS)	0,5	439,2	329,6	0,893	355,5	0,768
		476,4	685,1	1,661		
	1,1	488,6	469,9	1,193	286,1	0,570
		514,0	756,0	1,763		
	1,5	510,4	536,4	1,324	257,3	0,487
		534,2	793,7	1,811		
	2,0	531,2	602,8	1,449	221,1	0,404
		552,4	823,9	1,853		
	2,5	549,2	665,0	1,561	176,4	0,314
		566,8	841,4	1,875		
	3,0	567,8	738,6	1,690	86,3	0,150
		575,2	824,9	1,840		
Фракция анастасьевской нефти НК–180 °С (AN)	0,6	453,2	360,6	0,959	313,9	0,666
		484,0	674,5	1,625		
	1,0	483,2	444,9	1,138	285,9	0,571
		512,0	730,8	1,709		
	1,5	511,0	527,7	1,303	253,9	0,481
		537,4	781,6	1,784		
	2,0	534,0	601,0	1,441	215,2	0,393
		556,7	816,2	1,834		
	2,5	554,4	670,3	1,567	168,0	0,298
		571,8	838,3	1,865		
	3,0	570,6	733,0	1,676	96,9	0,168
		580,8	829,9	1,844		
Модельная смесь (MS)	0,5	427,4	253,1	0,697	446,1	0,983
		497,3	699,2	1,680		
	1,0	469,3	349,9	0,911	397,5	0,810
		528,0	747,4	1,721		
	1,5	496,6	417,2	1,049	355,2	0,690
		545,8	772,4	1,739		
	2,0	516,8	469,3	1,151	319,6	0,598
		559,5	788,9	1,749		
	3,0	551,0	564,4	1,326	243,0	0,432
		580,5	807,4	1,758		
	4,0	580,4	657,8	1,488	158,2	0,270
		598,0	816,0	1,758		

Примечание. В верхней строке указана величина на линии начала кипения жидкой фазы; в нижней строке – на линии начала конденсации газовой фазы.

В результате получены значения энтальпии H_l^p и энтропии S_l^p на линиях начала кипения и конденсации H_v^p , S_v^p на изобарах. По этим данным рассчитаны значения инте-

гральных энтальпии испарения ΔH_V^p и энтропии испарения ΔS_V^p при постоянном давлении

$$\Delta H_V^p = H_V^p - H_l^p, \quad (1)$$

$$\Delta S_V^p = S_V^p - S_l^p. \quad (2)$$

Полученные данные рассматриваются как экспериментальные и также представлены в табл. 2. Графическим построением зависимостей $H_l^p = f(T)$ и $H_V^p = f(T)$, показанных на рис. 2, и зависимостей $S_l^p = f(T)$ и $S_V^p = f(T)$, также показанных на рис. 2, определены значения энтальпии и энтропии на пограничных кривых при одинаковых температурах. По этим данным с шагом 10 К рассчитаны значения интегральной энтальпии испарения ΔH_V^T и интегральной энтропии испарения ΔS_V^T при постоянной температуре (здесь не представлены). Построением зависимости $(\Delta H_V^T)^{1/0.38} = f(T)$ и экстраполяцией её на ноль (см. рис. 2) получены оценки значений критической температуры фракций. Строго говоря, это условие определяет максимальную температуру, при которой еще существует переход жидкость – газ (крикондетерм). Однако анализ пограничных p – T -зависимостей показывает, что для исследованных здесь фракций ретроградные явления если и существуют, то в очень узком диапазоне параметров, не превышающем погрешности определения $T_c \sim \pm 1$ К. Критическое давление определялось как точка на продолжении линии максимумов теплоемкости при соответствующем значении критической температуры, как это показано на рис. 3. Полученные данные именуются экспериментальными и представлены в табл. 3.

Таблица 3

Критические параметры углеводородных фракций

Фракции	Экспериментальные		Рассчитанные по ОФУС	
	T_c , К	p_c , МПа	T_c , К	p_c , МПа
M1	493,7	3,350	490,17	3,416
M3	566,3	2,975	557,08	2,968
M4	583,0	2,935	580,01	3,091
M5	623,2	2,395	617,80	2,417
AN	581,7	3,170	574,58	3,094
ZS	576,0	3,158	571,74	3,302
MS	602,4	4,855	608,52	4,806

Расчет калорических и критических свойств углеводородных фракций по обобщенным фундаментальным уравнениям состояния

Как уже отмечалось, расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий производился на основе двух ОФУС. Обобщенные фундаментальные уравнения состояния описывают безразмерную свободную энергию Гельмгольца следующим образом:

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \quad (3)$$

где $a(T, \rho)$ – свободная энергия Гельмгольца; $\alpha^0(\tau, \delta)$ – идеальная часть; $\alpha^r(\tau, \delta)$ – избыточная часть; $\delta = \rho/\rho_r$; $\tau = T_r/T$; ρ_r , T_r – опорные значения плотности и температуры. В уравнениях в качестве параметров приведения используются критические значения, т. е. $T_r = T_c$ и $\rho_r = \rho_c$, а в качестве критерия подобия – фактор ацентричности Питцера ω .

Идеальная часть определяется по соотношению

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \quad (4)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$ – приведенная идеально-газовая плотность при давлении $p_0 = 101325$ Па и температуре $T_0 = 300$ К; $\tau_0 = T_c/T_0$; h_0^0 – идеально-газовая энтальпия в опорной точке; s_0^0 – идеально-газовая энтропия в опорной точке; c_p^0 – идеально-газовая изобарная теплоемкость.

Для описания избыточной (конфигурационной) части использована функциональная форма уравнения, предложенная Соном и Эли [16], применимая для описания термодинамических свойств полярных и неполярных веществ:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}). \quad (5)$$

Коэффициенты n_i обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

$$n_i = c_{1,i} + c_{2,i} \omega + c_{3,i} \omega^{c_{4,i}}, \quad (6)$$

где ω – фактор ацентричности Питцера.

Коэффициенты уравнений, описывающих соответственно свойства n -алканов и углеводородов, в молекуле которых содержатся циклические структуры, представлены в работе [8]. Для каждой подфракции методом п-р-М-анализа [17] рассчитывалось содержание

парафиновых и циклических углеводородов. Таким образом, сложная углеводородная смесь рассматривалась как 12-компонентная система. Термодинамические свойства и фазовые равновесия рассчитывались для модели идеального раствора. Расчетные соотношения для термодинамических функций представлены в [18], а методика и алгоритм расчета фазовых равновесий изложены в [19, 20]. В результате расчета были получены значения энтальпии и энтропии на линиях начала кипения и конденсации при заданных (экспериментальных) давлениях и рассчитаны по формулам (1) и (2) значения интегральных энтальпии и энтропии испарения. Результаты сравнения расчетных значений с экспериментальными данными из табл. 2 представлены на рис. 4 и 5. Величина среднего относительного отклонения энтальпии испарения составила 5,3%, а энтропии – 5,0%.

Также был произведен расчет критических свойств исследованных фракций. Расчет производился по методу Михельсена [21]. Результаты расчета представлены в табл. 3, из которой видно, что они достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng D.-Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundamen. – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
2. Alexandrov I., Gerasimov A., Grigor'ev B. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C₅–C₅₀) // Int. J. Thermophys. – 2013. – V. 34. – P. 1865–1905.
3. Grigor'ev B.A., Alexandrov I., Gerasimov A. 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. – V. 418. – P. 15–36.
4. Григорьев Б.А., Ланчаков Г.А., Герасимов А.А., Александров И.С. Расчет термодинамических свойств и фазового равновесия газовых конденсатов на основе кубических и многоконстантных уравнений состояния // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М., 2011. – № 2. – С. 138–149.
5. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С. Анализ применения одножидкостной модели для расчета термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных смесей на основе фундаментальных уравнений состояния // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М., 2012. – № 3. – С. 241–254.

6. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С. Анализ и разработка методов расчета плотности нефти, газовых конденсатов и их фракций на основе многоконстантных обобщенных фундаментальных уравнений состояния // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М., 2013. – № 1. – С. 4–12.
7. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе многоконстантных уравнений состояния // Газовая пром-сть. – 2013. – № 696 (спецвыпуск). – С. 98–101.
8. Gerasimov A., Alexandrov I., Grigor'ev B. 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. – V. 418. – P. 204–223.
9. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С. Расчет фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных обобщенных уравнений состояния // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М., 2014. – № 2. – С. 47–54.
10. Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. ... докт. техн. наук. – Калининград, 2000. – 434 с.
11. Харин В.Е., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Теплоемкость технологических бензиновых фракций мангышлакской нефти в широком диапазоне параметров состояния // Деп. ВИНТИ. – 1982. – № 5321. – 11 с.
12. Харин В.Е., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Изобарная теплоемкость технологической фракции НК–180 °С мангышлакской нефти в жидкой и паровой фазах // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1985. – № 12. – С. 65–66.
13. Щежин А.Н., Харин В.Е., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Экспериментальное исследование полупродукта процесса алкилирования бензола пропиленом и технологической фракции мангышлакской нефти, выкипающей в интервале 62–140 °С // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1989. – № 4. – С. 39–42.
14. Щежин А.Н., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Изобарная теплоемкость бензиновых фракций НК–180 °С Западно-Сибирской нефти и 70–158 °С анастасьевской нефти в жидкой и паровой фазах // Теплофизические свойства индивидуальных веществ и смесей: сб. науч. тр. / Даг. фил. Ин-та физики АН СССР. – Махачкала, 1989. – С. 112–124.

15. Григорьев Б.А., Герасимов А.А. Энтальпия и энтропия нормальных алканов // ТВТ. – 1997. – Т. 35, № 4. – С. 538–546.
16. Sun L., Ely J.E. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – V. 222/223. – P. 107–118.
17. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 463 с.
18. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures // GERG Technical Monograph 15 (2007). – 535 p.
19. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке нефти и газа. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
20. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Ланчаков Г.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 344 с.
21. Michelsen M.L. Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region // Fluid Phase Equilibria. – 1984. – V. 16. – P. 57–76.

ПРИЛОЖЕНИЕ

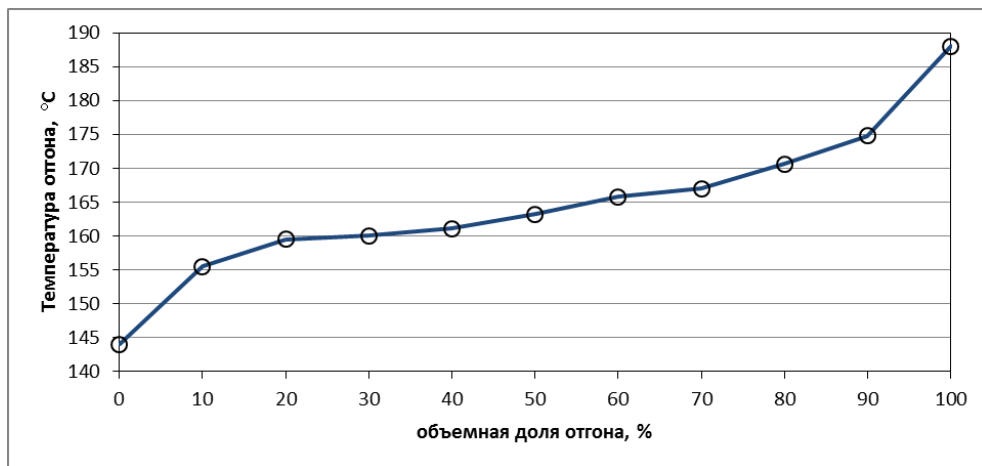


Рис. 1. Кривая разгонки фракции мангышлакской нефти 140–180 °C (M5)

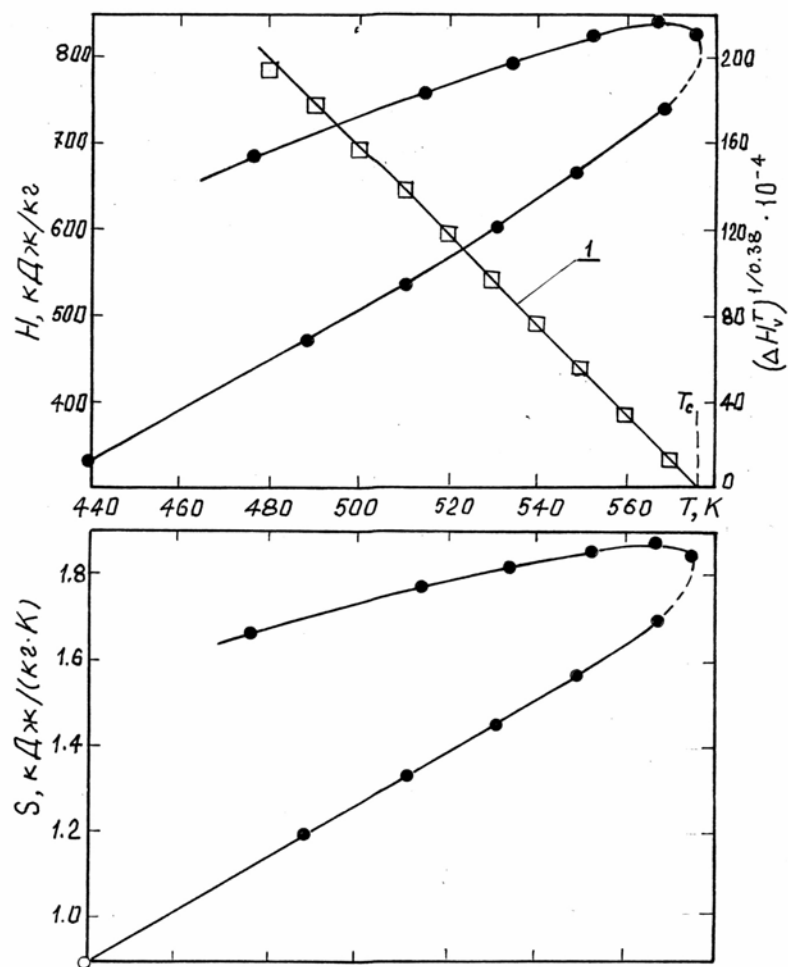


Рис. 2. Энтальпия и энтропия фракции НК–180 °C (ZS)
на линиях начала кипения и конденсации

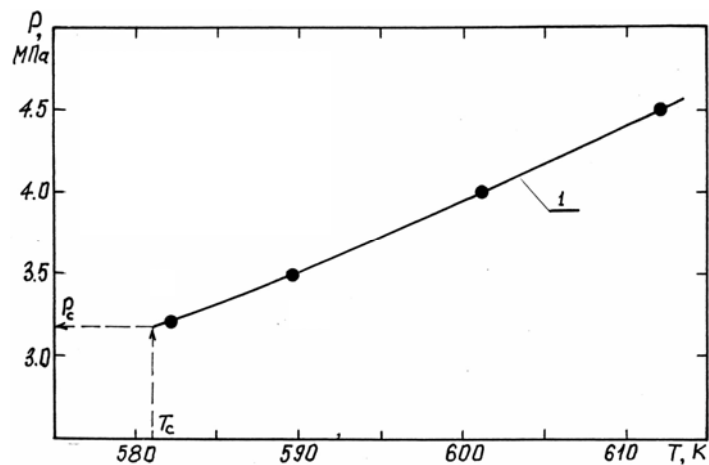


Рис. 3. К определению критического давления фракции НК-180 °С (АН)
 1 – линия максимумов теплоемкости на изобарах

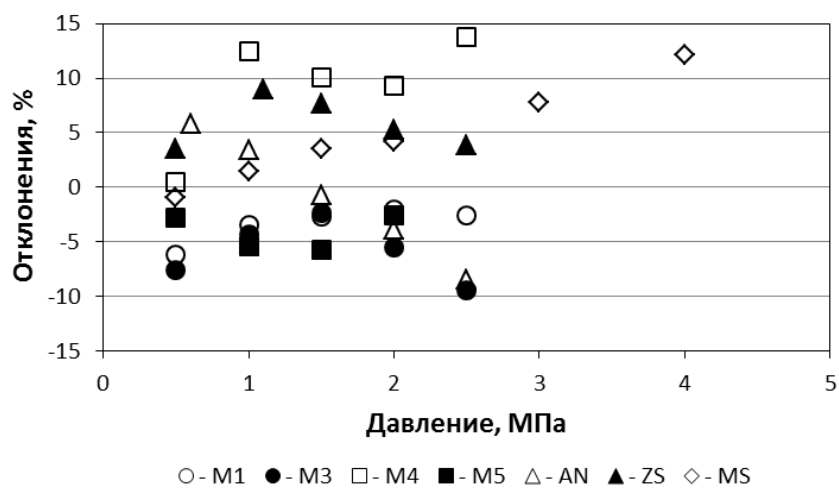


Рис. 4. Отклонения экспериментальных значений интегральной энтальпии испарения от расчетных данных

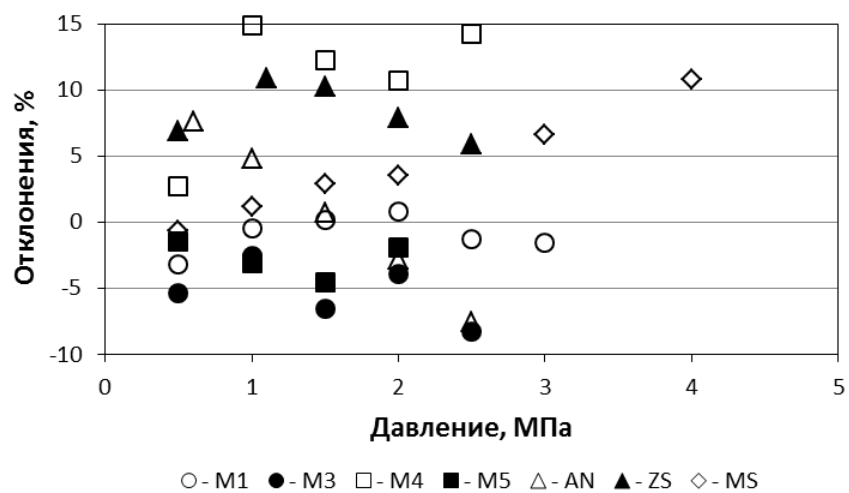


Рис. 5. Отклонения экспериментальных значений интегральной энтропии испарения от расчетных данных