

Моделирование фазового поведения углеводородов: выбор уравнения состояния.

Калашников О.В.

Институт газа НАН Украины, Киев

Выполнен критический термодинамический анализ уравнений состояния Пенга-Робинсона и Брусилковского, используемых для моделирования пластовых углеводородных смесей. С помощью экспериментальных данных о фазовом равновесии бинарных и многокомпонентных систем показана предпочтительность применения в проектной практике уравнения состояния Пенга-Робинсона.

В широко используемых в проектной практике газовой и нефтяной промышленности программных системах (ПС) HYSYS и PRO – 2 в качестве базовых моделей паро-жидкостного равновесия газоконденсатных и газонефтяных смесей применяются двухконстантные модификации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса: Соава [1] и Пенга-Робинсона (ПР) [2]. Уравнение ПР, распространенное на водные растворы метанола, гликолей и солей, используется и в ПС ГазКондНефть[3].

Уравнение ПР имеет вид:

$$P = RT/(v - b) - a/(v(v + b) + b(v - b)). \quad (1)$$

В уравнении (1):

$$a = a_k \alpha(T), \quad (2)$$

$$a_k = 0.45724 R^2 T_k^2 / P_k, \quad (3)$$

$$b = 0.0778 RT_k / P_k, \quad (4)$$

где T_k и P_k – критические температура и давление.

Для температурной поправочной функции $\alpha(T)$ принята форма, предложенная Соавом:

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - (T/T_k)^{0.5}))^2, \quad (5)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2, \quad (6)$$

где ω – фактор ацентричности Питцера.

Для смесей веществ:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}, \quad (7)$$

$$b = \sum x_i b_i, \quad (8)$$

$$a_{ij} = (1 - C_{ij})(a_i a_j)^{0.5}. \quad (9)$$

Величина C_{ij} названа «коэффициентом парного взаимодействия».

Аппроксимация (6) приводит к существенным погрешностям для углеводородов $C_{14} - C_{20}$. В работе [4] предложена аппроксимация для m , охватывающая как легкие, так и тяжелые углеводороды:

$$m = 0.382144 + 1.476905\omega - 0.134488\omega^2. \quad (10)$$

В [4] уравнения Соава и ПР сравниваются с трехконстантным уравнением состояния Патела и Тея (ПТ) [5]:

$$P = RT/(v - b) - a/(v(v + b) + c(v - b)), \quad (11)$$

В уравнении (11):

$$a = a_k \alpha(T), \quad (12)$$

$$a_k = \Omega_a R^2 T_k^2 / P_k, \quad (13)$$

$$b = \Omega_b RT_k / P_k, \quad (14)$$

$$c = \Omega_c RT_k / P_k, \quad (15)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_k, \quad (16)$$

где ξ_k – «эквивалентный» критический коэффициент сжимаемости, выраженный через фактор ω :

$$\xi_k = 0.329032 - 0.076799 \omega + 0.0211947 \omega^2, \quad (17)$$

Величины Ω_a и Ω_b , имеющие в уравнениях Соава и ПР постоянные значения, в уравнении ПТ выражены через ξ_k :

$$\Omega_b^3 + (2 - 3 \xi_k) \Omega_b^2 + \xi_k \Omega_b^2 - 3 \xi_k^3 = 0, \quad (18)$$

$$\Omega_a = 3 \xi_k^2 + 3 (1 - 2 \xi_k) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3 \xi_k. \quad (19)$$

Форма функции $\alpha(T)$ сохранена прежней.

В модификациях Соава, ПР и ПТ величина m выражена через фактор ω из условия равенства летучести пара и жидкости на линии насыщения чистых веществ.

В работе [4] показано, что дальнейшее усложнение уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, предпринятое Пателом и Тея, позволив уточнить расчет плотности газов и жидкостей, не привело к уточнению расчета фазовых равновесий. Средние абсолютные отклонения 2630 расчетных значений констант фазового равновесия от экспериментальных для гелия, азота, диоксида углерода и углеводородов $C_1 - C_{10}$ при температурах от 70 К до 580 К и давлениях от 0.2 до 26.2 МПа составили: по уравнению Соава - 7.5%, ПР - 7.7%, ПТ - 7.8%.

В работе [6], посвященной сравнению точности расчета калорических свойств углеводородных смесей, сделан вывод о предпочтительности применения уравнения ПР для расчета материальных и тепловых балансов процессов газопереработки. В ПС ГазКондНефть, так же как и в ПС HYSYS и PRO-2, уравнение ПР используется и для расчета фазового равновесия углеводородов при пластовых условиях.

В [7] сообщается об использовании для моделирования пластовых смесей предложенной автором (Брусиловский А.И.) [8,9] четырехконстантной модификации уравнения Ван-дер-Ваальса. В связи с этим представляет практический интерес сравнение точности уравнений ПР и Брусиловского (Бр)¹.

В [9] дано подробное сравнение результатов расчета по этим уравнениям плотности газов и жидкостей, летучести и энтальпии газа, однако по основной теме работ [8,9] – фазовым равновесиям углеводородов – сравнительных данных почти нет. Приводимые графики по контактной и дифференциальной конденсации недостаточны для решения вопроса выбора уравнения. Настоящая работа предпринята с целью восполнения необходимых, на наш взгляд, сравнений, которые помогут специалистам газовой и нефтяной промышленности лучше ориентироваться при выборе расчетных методик.

¹ Программирование уравнения Бр выполнила Л.Р. Онопа

В [8, 9] предложено следующее усложнение уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$P = RT/(v - b) - a/((v + c)(v + d)). \quad (20)$$

Общие выражения для коэффициентов a , b , c – те же, что и в уравнении ПТ (здесь мы сохраняем обозначения автора):

$$a = a_c \varphi(T), \quad (21)$$

$$a_c = \alpha R^2 T_c^2 / P_c, \quad (22)$$

$$b = \beta RT_c / P_c, \quad (23)$$

$$c = \sigma RT_c / P_c. \quad (24)$$

Для коэффициента d :

$$d = \delta RT_c / P_c, \quad (25)$$

Коэффициенты α , β , σ и δ определяются выражениями:

$$\alpha = \Omega_c^3, \quad (26)$$

$$\beta = -Z_c^* + \Omega_c - 1, \quad (27)$$

$$\sigma = -Z_c^* + \Omega_c (0.5 + (\Omega_c - 0.75)^{1/2}), \quad (28)$$

$$\delta = -Z_c^* + \Omega_c (0.5 - (\Omega_c - 0.75)^{1/2}), \quad (29)$$

где Z_c^* – «эквивалентный» критический коэффициент сжимаемости, выраженный через фактор ω :

$$Z_c^* = 0.3357 - 0.0294 \omega. \quad (30)$$

Вид функции совпадает с аналогичной функцией $\alpha(T)$ в уравнениях Соава, ПР и ПТ:

$$\varphi(T) = (1 + \psi (1 - (T/T_c)^{0.5}))^2. \quad (31)$$

В соотношении (31)

$$\psi = 1.05 + 0.105 \omega + 0.482 \omega^2 \quad \text{при } \omega < 0.4489, \quad (32)$$

$$\psi = 0.429 + 1.004 \omega + 1.561 \omega^2 \quad \text{при } \omega \geq 0.4489. \quad (33)$$

В модификациях ПТ и Бр сохранены комбинационные правила (7) и (9) для коэффициента a . Для других коэффициентов используется линейная комбинация (8).

В отличие от модификации ПТ, для углеводородов $C_1 - C_4$, CO_2 и H_2S в уравнении Бр приняты индивидуальные значения Ω_c , Z_c^* и ψ (табл. 1), причем, выбор значений ψ , так же, как и Ω_c и Z_c^* , выполнен главным образом по данным о плотности газов и жидкостей и летучести газа.

Таблица 1

Вещество	Ω_c	Z_c^*	ψ
Азот	0.75001	0.34626	0.37182
Диоксид углерода	0.75282	0.31933	0.74212
Сероводород	0.78524	0.30418	0.38203
Метан	0.75630	0.33294	0.37447
Этан	0.77698	0.31274	0.49550
Пропан	0.76974	0.31508	0.53248
Изо-бутан	0.78017	0.30663	0.63875
Н-бутан	0.76921	0.31232	0.57594
C ₅ + высшие	0.75001	см. (30)	см. (32), (33)

Значения C_{ij} (см. формулу (9)) находятся по экспериментальным данным о фазовом равновесии бинарных систем. Если в модификациях Соава, ПР и ПТ для углеводородов, N₂, CO₂ и H₂S они всегда положительны и почти не зависят ни от температуры, ни от давления (за исключением области, примыкающей к критической точке), то в уравнении Бр проявляются значительные зависимости их от температуры, что делает необходимым введение линейных и квадратичных формул $C_{ij} = f(T)$. В [9] такие формулы даются для N₂, H₂S, CO₂ и углеводородов C₁ – C₃. В [8] принимается упрощенный вариант: вместо формул приводятся усредненные значения C_{ij} перечисленных веществ и бутанов.

Обсуждение расчетных результатов, получаемых по различным уравнениям состояния, начнем с плотности.

В [9] сравниваются результаты расчета плотности газов и жидкостей по уравнениям ПР и Бр. Однако следует подчеркнуть, что Пенг и Робинсон, так же, как и Соав, основной целью ставили надежное описание фазового равновесия, а не плотности, что, как отмечалось выше, было достигнуто благодаря адекватному описанию линии насыщения чистых веществ. Поэтому более логично провести сравнения по плотности уравнения Бр не с уравнением ПР, а с более поздней трехконстантной модификацией ПТ [5], которая предложена для расчета фазовых равновесий с одновременным улучшением точности расчета плотности газов и жидкостей.

В табл. 2 приводятся стандартные и рассчитанные по уравнениям ПТ и Бр значения плотности метана при $T = 300$ К.

Таблица 2

P, МПа	$d_{ст}$, кг/м ³ [10]	$d_{расч}$		Отклонение, %	
		ПТ	Бр	ПТ	Бр
10	75.2	74.7	75.7	-0.7	+0.7
20	155.29	151.3	153.5	-2.6	-1.2
40	246.47	244.7	244.0	-0.7	-1.0
60	290.89	295.0	290.9	+1.4	0.0
80	319.62	327.8	321.3	+2.6	+1.5
100	341.00	351.6	343.2	+3.1	+0.6

Порядок отклонений в табл. 2 сохраняется и при температурах от 200 К до 500 К, за исключением критической области. Так, при температуре 200 К и давлении 10 МПа погрешности уравнений ПТ и Бр составляют соответственно – 7.4 % и – 9.1 %.

В табл. 3 сравнивается точность расчета коэффициента сжимаемости газовой смеси следующего состава (% мол.): N₂ – 0.75; CO₂ – 12.59; H₂ S – 22.89; CH₄ – 59.09; C₂H₆ – 2.51; C₃H₈ – 1.06; изо-C₄H₁₀ – 0.2; н-C₄H₁₀ – 0.43; изо-C₅H₁₂ – 0.14; н-C₅H₁₂ – 0.14; н-C₆H₁₄ – 0.14; н-C₇H₁₆ – 0.06 ($T = 298$ К).

Таблица 3

P, МПа	Z _{эксп} [9]	Z _{расч}		Отклонение, %	
		ПТ	Бр	ПТ	Бр
8.04	0.727	0.697	0.705	-4.3	-3.1
16.86	0.601	0.583	0.595	-3.1	-1.0
24.57	0.69	0.669	0.692	-3.1	+0.3
46.92	1.042	0.998	1.012	-4.4	-3.0
64.62	1.311	1.260	1.284	-4.0	-2.1

В табл. 4 сравниваются экспериментальные и расчетные значения объемов четырех смесей в ретроградной области [11]. Составы смесей №№ 1 – 4 (мол. доли) к табл. 4 приведены ниже.

Состав смесей	1	2	3	4
Азот	0.0302	0.00478	-	-
Метан	0.7227	0.80324	0.7743	0.8097
Диоксид углерода	0.03015	0.00188	-	-
Этан	0.04551	0.06024	0.0574	0.0566
Сероводород	0.03001	-	0.0296	-
Пропан	0.02474	0.03066	0.0299	0.0306
Н-пентан	0.05205	0.04381	0.0466	0.0457
Н-гептан	0.0365	0.03108	0.0359	0.033
Н-декан	0.02814	0.02431	0.0263	0.0244

В [10] выполнены расчеты объемов этих смесей по уравнениям состояния Бенедикта – Вебба – Рубина (БВР), Старлинга – Хана (СХ), Ли – Кеслера (ЛК) и ПТ. Наилучшие результаты получены по уравнениям БВР и ПТ. Максимальные погрешности составили: по уравнению БВР – 2.8 %, по уравнению ПТ – 2.7%. Ниже сравнивается точность уравнений ПТ и Бр. Максимальная погрешность расчета по уравнению Бр – 3.8%.

Таблица 4

Смесь	T, К	P, МПа	V _{эксп} , м ³ /кмоль	V _{расч} , м ³ /кмоль		Погрешность, %	
				ПТ	Бр	ПТ	Бр
1	338.71	22.62	0.09469	0.09487	0.09460	+0.2	-0.1
	338.71	25.82	0.08816	0.08878	0.08907	+0.7	+1.0
2	310.93	21.8	0.08628	0.08652	0.08608	+0.3	-0.2
	310.93	24.7	0.08136	0.08185	0.08199	+0.6	+0.8
3	338.71	21.75	0.1003	0.09762	0.09656	-2.7	-3.8
	338.71	26.48	0.0904	0.08812	0.08814	-2.5	-2.6
4	366.45	21.63	0.1134	0.1160	0.1131	+2.3	-0.3
	366.45	26.52	0.0990	0.1012	0.09904	+2.2	+0.8

Как видно из табл. 2 – 4, уравнения ПТ и Бр имеют близкую точность описания плотности газа, при некотором преимуществе уравнения Бр при давлениях выше 60 МПа. Оба уравнения дают точность, приемлемую для технических расчетов.

В работе [12] показана предпочтительность применения для расчета плотности жидких углеводородов и их смесей уравнения состояния СХ. В табл. 5 даются результаты расчета плотности жидких углеводородов по уравнениям СХ, ПТ и Бр. Они подтверждают вывод, сделанный в работе [12]. Уравнение Бр имеет существенные погрешности за пределами стандартного состояния (20 С).

Таблица 5

Рассчитанные и литературные (стандартные, экспериментальные) значения плотности жидких метана [10], этана [13], н-пентана [14], н-гептана [14], н-декана [14] и н-гептадекана [14].

Углеводород	Т, К	Р, МПа	d _{лит} , кг/м ³	d _{расч} , кг/м ³			Погрешность, %		
				СХ	ПТ	Бр	СХ	ПТ	Бр
Метан	100	0.1	438.24	441	448.0	425	+0.6	+2.2	-3.0
	140	1.0	377.49	378.6	375.4	357.1	+0.3	-0.6	-5.4
	180	4.0	285.14	289.8	257.8	248.4	+1.6	-9.6	-12.9
Этан	100	0.1	640.01	651.8	642.9	602.5	+1.8	+0.5	-5.9
	220	0.5	496.76	490.1	500.9	491.3	-1.3	+0.8	-1.1
	300	5.0	328.18	326.4	289.3	295.5	-0.5	-11.8	-10.0
Н-пентан	233.15	0.1	682.5	681.2	686.1	685.3	-0.2	+0.5	+0.4
	293.15	0.1	626.2	624.3	635.4	630.0	-0.3	+1.4	+0.6
	373.15	0.6	537.7	541.8	535.0	522.8	+0.8	-0.5	-2.8
	423.15	1.6	460.4	467.8	434.0	419.7	+1.6	-5.7	-8.8
Н-гептан	293.15	0.1	683.6	681.2	683.9	676.5	-0.4	0.0	-1.0
	373.15	0.11	612.4	612.9	618.1	600.4	+0.1	+0.9	-2.0
	473.15	1.0	495.2	502.5	477.0	451.2	+1.5	-3.7	-8.9
Н-декан	293.15	0.1	729.9	727.9	711.4	714.1	-0.3	-2.5	-2.2
	373.15	0.1	666.8	664.8	668.1	657.7	-0.3	+0.2	-1.4
	443.15	0.1	608.0	608.2	613.9	591.1	0.0	+1.0	-2.8
Н-гептадекан	303.15	0.1	771.1	763.8	702.1	759.4	-0.9	-9.0	-1.5
	373.15	0.1	723.1	713.0	681.3	728.7	-1.4	-5.8	+0.8
	473.15	0.1	651.4	643.2	638.6	670.0	-1.3	-2.0	+2.9
	573.15	0.1	569.0	561.0	568.6	579.2	-1.4	-0.1	+1.8

Фазовые равновесия. В табл. 6 показаны результаты проверки равенства расчетной летучести пара и жидкости на линии насыщения углеводородов от C₁ до C₂₀. При расчете летучести по уравнению ПР величина m вычислялась по формуле (10).

Таблица 6

Отклонения расчетной летучести жидкости от летучести пара чистых веществ.

Углеводород	t, °C	Упругость пара, атм (физ.)	Летучесть пара, атм (физ.)		Летучесть жидкости, атм (физ.)		Отклонение, %	
			ПР	Бр	ПР	Бр	ПР	Бр
Метан	-160	1.135	1.095	1.10	1.088	1.37	-0.6	+24.5
	-100	25.73	18.89	19.38	18.93	19.82	+0.2	+2.3
Пропан	-43.0	1.0	0.967	0.968	0.927	1.11	-4.1	+14.3
	23.15	9.0	7.66	77.0	7.62	8.07	+0.5	+4.8
	78.1	30.0	21.0	21.2	21.0	21.3	0.0	+0.5
Н-бутан	20	2.047	1.93	1.93	1.92	2.27	-0.5	+17.6
	100	15.09	1.18	1.19	1.18	1.23	0.0	+3.4
Н-пентан	20	0.558	0.544	0.53	0.540	0.321	-0.7	-39.4
	100	5.83	5.08	5.07	5.08	4.39	0.0	-13.4
Н-декан	20	0.00118	0.00118	0.00118	0.00117	0.00085	-0.8	-27.6
	100	0.0944	0.0136	0.0928	0.0918	0.0774	-2.0	-16.6
Н-тридекан	100	0.00934	0.00926	0.00925	0.00862	0.00336	-6.9	-63.7
	200	0.408	0.396	0.383	0.386	0.264	-2.5	-31.0
Н-гексадекан	200	0.0964	0.0954	0.0941	0.0999	0.0371	+4.7	-60.6
Н-эйкозан	200	0.0152	0.0152	0.0151	0.0136	0.00105	-9.1	-93.0

Как видно из табл. 6, аппроксимация (10) дает хорошие результаты, в то время как соотношения (32) и (33) и значения ψ из табл. 1 приводят к значительным погрешностям, особенно для тяжелых углеводородов.

Ошибки в расчете летучести чистых жидкостей переносятся на ошибки расчета констант фазового равновесия. Из табл. 6 ясно, что их значения для легких углеводородов при низких температурах будут завышенными, а пентана и более тяжелых углеводородов – заниженными.

В качестве примера возьмем экспериментальные данные о фазовом равновесии системы метан – н-гептан (Reamer, 1956). В табл. 7 приводятся погрешности расчета констант фазового равновесия метана и н-гептана, получающиеся по уравнениям ПР и Бр при $T = 344.3$ К. Расчет по уравнению Бр дает существенно заниженные результаты для н-гептана. Для критической точки ($P = 24.27$ МПа) более верным критерием оценки точности расчетной модели является не константа равновесия, а отклонение расчетного критического давления от экспериментального. По уравнению ПР оно равно 24.8 МПа, по уравнению Бр 25.8 МПа.

Таблица 7

Экспериментальные и рассчитанные константы равновесия метана (верхняя строка) и н-гептана (нижняя строка).

P, МПа	$x_{\text{экс}}$	$u_{\text{экс}}$	K=y/x	$K_{\text{расч}}$		Отклонение K, %	
				ПР	Бр	ПР	Бр
1.38	0.0565	0.9597	17.0	17.74	17.4	+4.4	+2.4
			0.0427	0.0414	0.0316	-3.0	-26.0
6.90	0.2567	0.9804	3.82	3.83	3.76	+0.3	-1.6
			0.0264	0.0265	0.0204	+0.4	-22.7
13.79	0.462	0.9704	2.10	2.08	2.06	-1.0	-1.9
			0.055	0.0558	0.0454	+1.5	-17.5
20.67	0.661	0.936	1.42	1.44	1.44	+1.4	+1.4
			0.189	0.172	0.147	-9.0	-22.2
24.12	0.787	0.8595	1.09	1.16	1.21	+6.4	+11.0
			0.66	0.451	0.346	-31.7	-47.6
24.27	0.817	0.817	1.0	1.14	1.20	+14.0	+20.0
			1.0	0.494	0.365	-50.6	-63.5

Влияние структуры уравнения состояния и комбинационных правил для смесей веществ на точность описания фазового поведения смесей веществ удобно проанализировать, сравнивая чисто расчетные (γ_p^L) и расчетно-экспериментальные значения (γ_s^L) коэффициентов активности компонентов в жидких растворах в условиях равновесия жидкость - пар:

$$\gamma_p^L = f^L / (f^o x), \quad (34)$$

$$\gamma_s^L = f^V / (f^o x), \quad (35)$$

где f^L – летучесть компонента в жидкости при его экспериментальной концентрации x ; f^V – летучесть компонента в паре, равновесном с жидкостью, при его экспериментальной концентрации y ; f^o – летучесть чистого вещества в жидком состоянии при температуре и давлении системы (летучести рассчитываются по уравнению состояния).

На рис. 1 нанесены значения γ_p^L (линии) и γ_s^L (точки) н-бутана и н-декана (Reamer, 1964), рассчитанные по уравнениям ПР и Бр при $C_{ij} = 0$. Видно, что при $C_{ij} = 0$ уравнение ПР дает заниженные, а уравнение Бр – завышенные значения γ_p^L , причем, ближе к γ_s^L значения γ_p^L , рассчитанные по уравнению ПР. Приближение к фактическим данным достигается путем введения положительных значений C_{ij} в уравнении ПР и отрицательных – в уравнении Бр. Отсюда видна вся условность термина «коэффициент

парного взаимодействия». Для уравнения ПР в данном примере $C = 0.005$, для уравнения Бр $C = -0.05$. Если же, как рекомендуется в [9], принять для бутанов $C = 0$, константы равновесия их в многокомпонентных системах становятся выше констант равновесия пропана.

Очевидна также предпочтительность такой структуры уравнения состояния, которая дает более близкие к 1 (т.е. к идеальным растворам) значения γ_p^L при $C_{ij} = 0$.

Проверочные расчеты показывают, что завышенные значения γ_p^L по уравнению Бр и вытекающая из этого необходимость введения отрицательных значений C_{ij} во многом являются следствием выбора существенно завышенных значений Ω_c для углеводородов $C_2 - C_4$ и сероводорода по сравнению с Ω_c для C_{5+} (см. табл. 1). Напомним что на этот выбор влияло одно из условий подбора: адаптивное к данным по плотности веществ.

Величина отклонения расчетной летучести жидких углеводородов от летучести пара на линии насыщения существенно влияет и на значения C_{ij} . Например, для пары метан – н-эйкозан (Stanley, 1988) в [9] дается формула

$$C = -0.048 - 0.000237 t, \quad (36)$$

полученная в результате обработки экспериментальных данных по растворимости метана в н-эйкозане. По формуле (33) для н-эйкозана $\psi = 2.624$, но эта величина, как видно из

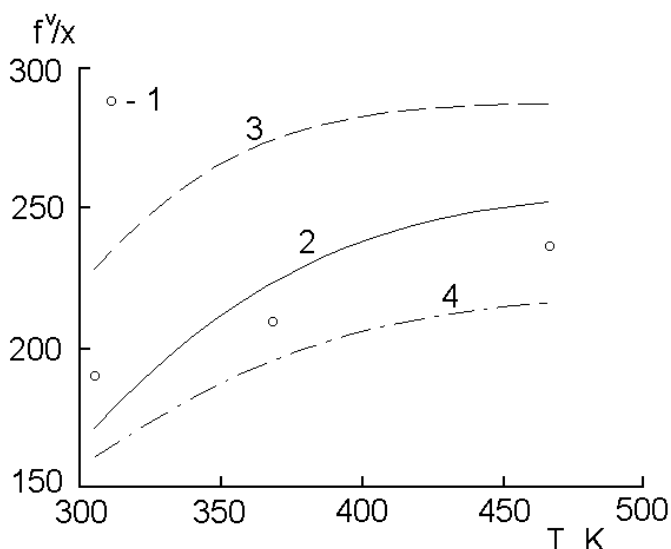


Рис. 2. Значения f^y/x метана для системы метан – н-эйкозан: 1 – расчет по экспериментальным значениям x ; 2 – уравнение Пенга-Робинсона при $C = 0$; 3 – уравнение Брусилковского при $C = 0$ и $\psi = 2.624$; 4 – уравнение Брусилковского при $C = 0$ и $\psi = 1.78$.

табл. 6, дает расчетную летучесть жидкого н-эйкозана на порядок меньшую летучести пара (при 200 С). Равенство летучестей пара и жидкости устанавливается при $\psi = 1.78$. Тогда расчетная растворимость метана адаптируется к экспериментальной с помощью положительных значений C . Это ясно из рис. 2, где показаны экспериментальные и расчетные коэффициенты Генри метана в н-эйкозане по уравнениям ПР и Бр при $C = 0$. Следует, однако, иметь ввиду, что при снижении величины ψ снижается и расчетная плотность жидких углеводородов, и показатели точности уравнения Бр по плотности углеводородов C_5 и более тяжелых, приведенные в [9], не будут выдержаны. Например, расчетная

плотность н-эйкозана при 40 С снижается с 0.78 г/см до 0.756 г/см (экспериментальное значение 0.775 г/см). Таким образом, форма уравнения Бр, несмотря на введенные

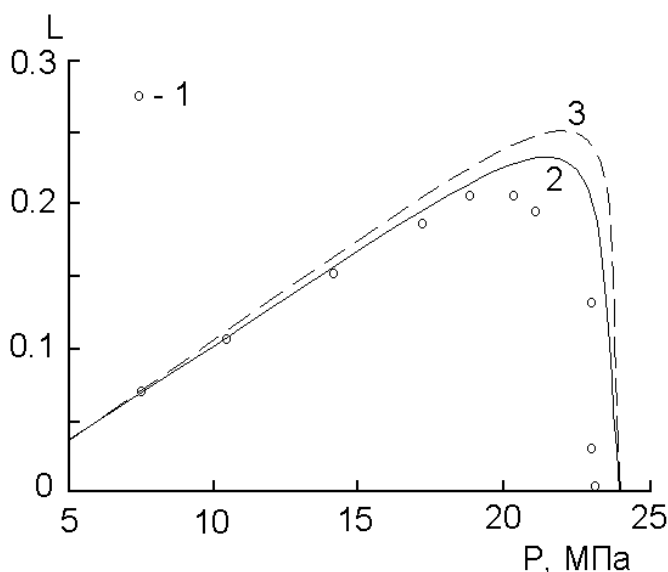


Рис. 3. Объемная доля жидкости в многокомпонентной системе при различных давлениях: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению Пенга-Робинсона; 3 – расчет по уравнению Брусиловского.

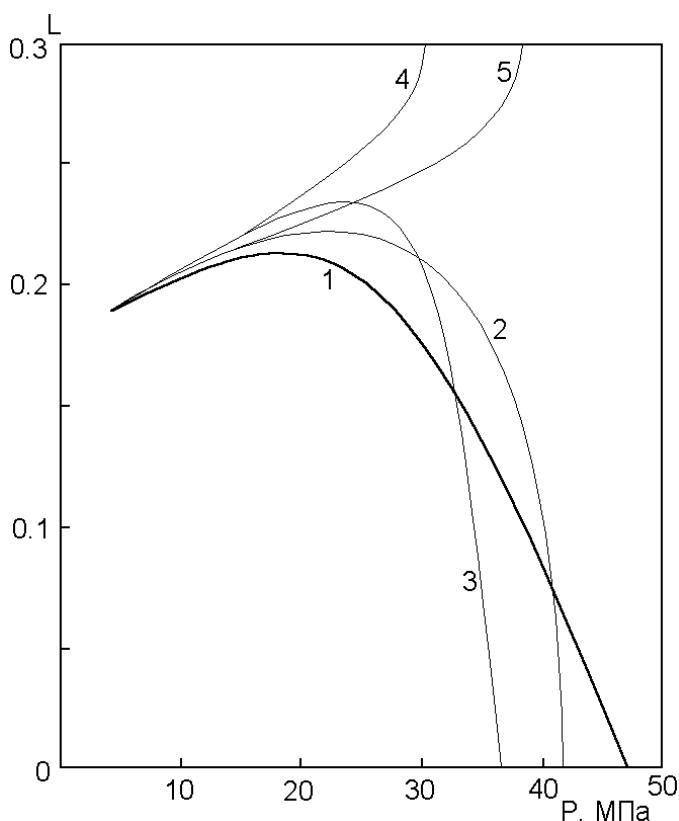


Рис. 4. Объемная доля жидкости в газоконденсатной системе при различных давлениях: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению Пенга-Робинсона с критическими параметрами конденсатных фракций по Кеслеру-Ли; 3 – расчет по уравнению Пенга-Робинсона с критическими параметрами конденсатных фракций по Брусиловскому; 4 – расчет по уравнению Брусиловского с критическими параметрами конденсатных фракций по Кеслеру-Ли; 5 – расчет по уравнению Брусиловского с критическими параметрами конденсатных фракций по Брусиловскому.

усложнения по сравнению с уравнениями ПР и ПТ, не позволяет, вопреки утверждениям автора [8,9], обеспечить одновременную адаптацию уравнения и по плотности, и по летучести жидкости (получить «универсальную термодинамическую модель»).

Перейдем к многокомпонентным системам. На рис. 3 показано изменение объемной доли жидкой фазы, выделившейся из смеси следующего состава (% мол.) [11]:

N_2 – 3.02; CH_4 – 72.27; CO_2 – 3.015; C_2H_6 – 4.551; H_2S – 3.001; C_3H_8 – 2.474; $n-C_5H_{12}$ – 5.205; $n-C_7H_{16}$ – 3.65; $n-C_{10}H_{22}$ – 2.814.

Существенные отклонения от экспериментальных данных в ретроградной области имеют оба уравнения состояния, причем, лучшие показатели имеет уравнение ПР. Более высокие результаты расчета доли жидкости, получаемые по уравнению Бр, вызваны заниженными расчетными летучестями углеводородов C_5 – C_{10} в жидкой фазе.

При моделировании фазового поведения газоконденсатных смесей на погрешность расчета конденсатогазового фактора сказывается не только погрешность уравнения состояния, но и условный характер представления состава конденсата в виде фракций. В [8] и [9] данные из [17] по выпадению конденсата сравниваются с результатами расчета, полученными по уравнениям ПР и Бр и делается вывод о преимуществе уравнения Бр. Состав смеси следующий (% мол.): N_2 – 0.12; CO_2 – 2.49; CH_4 – 76.43; C_2H_6 – 7.46; C_3H_8 – 3.12; изо- C_4H_{10} – 0.59; $n-C_4H_{10}$ – 1.21; изо- C_5H_{12} – 0.5; $n-C_5H_{12}$ – 0.59; C_6H_{14} – 0.79; группа C_{7+} – 6.7. Группа C_{7+} разделена в [17] на фракции C_7 – C_{20+} с соответствующими

щими мольными кон-центрациями, относительными плотностями и молекулярными массами. В [9] эти характеристики дополнены средними температурами кипения и расчетными значениями критической температуры, критического давления и фактора ацентричности (табл. 8). Критическая температура рассчитывалась по формуле Кзетта [9], ацентрический фактор – по формуле Эдмистера [9], а критическое давление – по уравнению Бр из условия равенства расчетной и экспериментальной плотности фракции при стандартных условиях. В [9] результаты расчета давления начала конденсации и количества выпадающего конденсата по уравнению Бр и приведенным в табл. 8 критическим параметрам и факторам ацентричности признаны наилучшими. Однако наши расчеты не подтверждают этот вывод. На рис. 4 показаны линии конденсации, рассчитанные по уравнениям ПР и Бр для двух вариантов представления свойств фракций (T , P и ω): взятыми из [9] (приведенными в табл. 8) и рассчитанными по формулам Кеслера – Ли [18]. Видно, что уравнение ПР, записанное совместно с формулами Кеслера – Ли, дает лучшие результаты. В табл. 9 сравниваются значения констант фазового равновесия, рассчитанные по уравнениям ПР и Бр. Из этого сравнения ясна причина неадекватного описания выпадения конденсата уравнением Бр: заниженные значения констант равновесия углеводородов C_5 и более тяжелых.

Таблица 8

Фракция	мол. %	ρ_{15}^{15}	молек. масса	$t_{cp}, ^\circ C$	Брусилковский			Кеслер-Ли		
					$t_c, ^\circ C$	P_c, MPa	ω	$t_c, ^\circ C$	P_c, MPa	ω
C_7	0.95	0.726	95	91.9	267.8	3.114	0.323	268.2	3.095	0.312
C_8	1.08	0.747	106	116.7	295.9	2.931	0.363	898.7	2.984	0.346
C_9	0.78	0.769	116	142.2	325.0	2.813	0.406	324.0	2.712	0.392
C_{10}	0.592	0.781	133	165.8	349.7	2.543	0.432	347.7	2.482	0.438
C_{11}	0.467	0.778	152	187.2	368.0	2.233	0.465	368.0	2.302	0.479
C_{12}	0.345	0.785	164	208.3	358.4	2.094	0.507	387.9	2.139	0.523
C_{13}	0.375	0.802	179	227.2	409.5	1.994	0.522	405.7	2.005	0.563
C_{14}	0.304	0.815	193	246.4	429.5	1.899	0.548	423.3	1.882	0.605
C_{15}	0.237	0.817	209	266	446.3	1.756	0.588	441.6	1.764	0.650
C_{16}	0.208	0.824	218	283	462.3	1.695	0.627	457.0	1.671	0.689
C_{17}	0.220	0.825	239	300	476.3	1.552	0.652	472.3	1.584	0.729
C_{18}	0.169	0.831	250	313	488.3	1.497	0.676	484.0	1.523	0.760
C_{19}	0.140	0.841	264	325	500.7	1.447	0.685	494.6	1.468	0.789
C_{20+}	0.833	0.873	377	407	573.2	1.071	0.802	566.5	1.157	1.00

Таблица 9

Константы фазового равновесия и доля жидкости газоконденсатной смеси при 30 МПа и 129 °С по уравнениям ПР и Бр (критические параметры и фактор ω - по Брусилковскому).

Компоненты	$K = y/x$	
	ПР	Бр
Азот	1.667	1.750
Метан	1.288	1.266
Диоксид углерода	1.135	1.155
Этан	0.973	1.022
Пропан	0.808	0.845
Изо-бутан	0.715	0.852
Н-бутан	0.674	0.730
Изо-пентан	0.593	0.561
Н-пентан	0.570	0.534
Н-гексан	0.487	0.455

Фр. 1	0.417	0.388
Фр. 2	0.363	0.337
Фр. 3	0.309	0.289
Фр. 4	0.271	0.257
Фр. 5	0.244	0.234
Фр. 6	0.213	0.198
Фр. 7	0.188	0.172
Фр. 8	0.165	0.146
Фр. 9	0.146	0.123
Фр. 10	0.126	0.100
Фр. 11	0.116	0.0883
Фр. 12	0.105	0.0763
Фр. 13	0.0975	0.0685
Фр. 14	0.0613	0.0301
Мольная доля жидкости	0.172	0.218
Объемная доля жидкости от объема газа при 47 МПа	0.227	0.283

Выводы

- При расчете плотности газоконденсатных и газонефтяных смесей рекомендуется использовать:
 - для газовой фазы – уравнения состояния Патела - Тея и Брусиловского (последнее при $P > 60$ МПа);
 - для жидкой фазы – уравнение состояния Старлинга - Хана, распространенное на тяжелые углеводороды.
- Для моделирования фазового поведения углеводородных смесей, в т.ч. при пластовых условиях, рекомендуется использовать уравнение состояния Пенга - Робинсона.

Список литературы:

- Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // Chem. Eng. Sci. – 1972. – Vol. 27, № 6. – P. 1197 – 1203.
- Peng D.-Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. – Vol. 15, № 1. – P. 59 – 64.
- Калашников О.В., Будняк С.В., Иванов Ю.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 5. Программная система ГАЗКОНДНЕФТЬ // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. - № 3. – С. 50-51.
- Калашников О.В., Иванов Ю.В. Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 1. Фазовое состояние жидкость – пар // Хим. технология. – 1990. - № 6. – С. 28 – 36.
- Patel N.C., Teja A.S. A new cubic equation of state for fluid and mixtures // Chem. Eng. Sci. – 1982. – Vol. 37. № 3. P. 463 – 473.
- Калашников О.В., Иванов Ю.В. Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 2. Калорические свойства // Хим. технология. – 1991. - № 1. – С. 38 – 43.
- Брусиловский А.И. Фазовое состояние и теплофизические свойства пластовых смесей: теория и вычислительный комплекс // Газовая промышленность. – 1997. - № 7. – С. 86 – 88.

8. Brusilovsky A.I. Mathematical simulation of phase behavior of natural multicomponent systems at high pressures with an equation of state // SPE Reservoir Engineering. – 1992. - № 2. – P. 117 – 122.
9. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 271 с.
10. Метан жидкий и газообразный. Таблицы стандартных справочных данных. – М.: Изд. стандартов, 1982. – 11 с.
11. Jarborough L. Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixture containing hydrocarbon and non-hydrocarbon components // AIChE J. – 1972. – Vol. 17, № 2. – P. 129 -133.
12. Калашников О.В., Иванов Ю.В. Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 3. Плотность газовых и жидких смесей // Хим. технология. – 1991. - № 2. – С. 26 – 29.
13. Этан жидкий и газообразный. Таблицы стандартных справочных данных. – М.: Изд. стандартов, 1983. – 15 с.
14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963. – 708 с.
15. Pedersen K.S., Thomassen P., Fredeslund A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1985. – Vol. 24, № 4. – P. 948 – 954.
16. Kesler M.G., Lee B.I. Improve prediction of enthalpy of fraction // Hydrocarbon proc. – 1976. – Vol. 55, № 3. – P. 153 -158.