

## Информация о составе проектной команды, контакты

**Руководитель проекта:** Писарев Василий Вячеславович, ведущий научный сотрудник, Международная лаборатория САММА, НИУ ВШЭ

**Контакт:** [vpisarev@hse.ru](mailto:vpisarev@hse.ru)

**Студент-исследователь:** Панов Михаил Федорович, студент 2 курса магистратуры по направлению "Системный анализ и математические технологии", МИЭМ НИУ ВШЭ

**Контакт:** [mfrpanov@edu.hse.ru](mailto:mfrpanov@edu.hse.ru)

## Реферат

### Объект и предмет исследования:

Объектом исследования являются бинарные и многокомпонентные смеси, содержащие углекислый газ и н-алканы. Предмет исследования — параметры парного взаимодействия (коэффициенты  $k_{ij}$ ) в уравнении состояния CP-PC-SAFT.

### Цель проекта:

Разработка и проверка методики подбора коэффициентов парного взаимодействия углеводородов с углекислым газом для повышения точности модели CP-PC-SAFT при расчетах фазовых равновесий.

### Задачи проекта:

- Сбор экспериментальных данных по фазовым диаграммам из базы ThermoML.
- Обработка данных с использованием библиотеки ThermoPyL.
- Расчет параметров чистых веществ для CP-PC-SAFT.
- Оптимизация коэффициентов  $k_{ij}$ .
- Сравнение результатов с моделью Брусиловского.
- Поиск корреляций между  $k_{ij}$  и физико-химическими свойствами компонентов.
- Проверка работоспособности модели на трехкомпонентных смесях.

### Используемые методы:

- Термодинамическое моделирование на основе CP-PC-SAFT и CubicEoS библиотек для Julia.
- Численная оптимизация и обработка экспериментальных данных с использованием Python и библиотеки ThermoPyL.

## Результаты проекта:

- Подобраны оптимальные коэффициенты  $k_{ij}$  для CO<sub>2</sub>-алканов (от гексана до додекана).
- Разработан и протестирован код для обработки и анализа данных.
- Модель CP-PC-SAFT с подобранными  $k_{ij}$  продемонстрировала точность, сопоставимую или превосходящую уравнение Брусиловского.

## Новизна и практическая значимость:

- Модель CP-PC-SAFT использована с расчетными параметрами веществ без подбора, что упрощает параметризацию.
- Автоматизированный pipeline для обработки ThermoML-данных.

**Области применения:** Химическая инженерия, нефтехимия, моделирование энергетических процессов.

**Степень готовности:** Метод протестирован, код написан, база данных создана. Готов к использованию в научных исследованиях и для адаптации в инженерных расчетах.

## Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>5</b>
1.1	Аналитический обзор научно-технической информации . . . . .	5
1.2	Используемые базы данных и инструменты обработки данных . . . . .	5
1.2.1	База данных ThermoML . . . . .	5
1.2.2	Библиотека ThermoPyL . . . . .	5
1.3	Описание модели CP-PC-SAFT . . . . .	5
1.3.1	Основные положения . . . . .	6
1.3.2	Уравнение состояния PC-SAFT . . . . .	6
1.3.3	Параметры веществ . . . . .	6
1.3.4	Критерии параметризации в CP-PC-SAFT . . . . .	6
1.3.5	Парное взаимодействие между компонентами смеси . . . . .	7
1.3.6	Применимость модели CP-PC-SAFT . . . . .	7
1.3.7	Особенности и область применения . . . . .	7
1.4	Описание уравнения состояния Брусиловского . . . . .	8
1.4.1	Основные положения . . . . .	8
1.4.2	Уравнение состояния . . . . .	8
1.4.3	Особенности и область применения . . . . .	9
1.5	Актуальность и новизна . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Основная часть</b>	<b>10</b>
2.1	Описание решения задач разработки/исследований . . . . .	10
2.2	Описание полученных результатов . . . . .	11
2.3	Выводы . . . . .	13

<b>3</b>	<b>Заключение</b>	<b>15</b>
3.1	Краткие выводы . . . . .	15
3.2	Оценка полноты решений . . . . .	15
3.3	Рекомендации по использованию . . . . .	15
3.4	Технико-экономическая эффективность внедрения . . . . .	16
3.5	Оценка научно-технического уровня . . . . .	16

# 1. Введение

## 1.1. Аналитический обзор научно-технической информации

## 1.2. Используемые базы данных и инструменты обработки данных

### 1.2.1. База данных ThermoML

ThermoML — это стандартизированный формат представления термодинамических данных, разработанный и поддерживаемый Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) [2]. Он предоставляет машиночитаемый способ хранения экспериментальных данных о фазовых равновесиях, плотностях, давлениях, мольных долях, температурах и других свойствах веществ и смесей [1]. В контексте данного проекта база ThermoML используется как основной источник экспериментальных фазовых диаграмм бинарных систем CO<sub>2</sub>–алкан. Стандартизированный формат позволяет извлекать данные программно, без ручной предобработки.

### 1.2.2. Библиотека ThermoPyL

ThermoPyL — это свободно распространяемая Python-библиотека, разработанная для автоматического парсинга и обработки данных ThermoML [6]. Она предоставляет удобные функции для извлечения, фильтрации, группировки и конвертации термодинамических данных из XML-файлов в удобные форматы (например, pandas DataFrame), а также предоставляет доступ к информации о фазах, составах, давлениях и других параметрах.

В рамках проекта ThermoPyL использовалась для:

- автоматического чтения XML-файлов ThermoML;
- фильтрации данных по фазе и составу;
- группировки данных по экспериментам;
- подготовки входных данных для модели CP-PC-SAFT.

Использование библиотеки позволило исключить ручную предобработку, сократить количество ошибок и автоматизировать подготовку данных для моделирования.

## 1.3. Описание модели CP-PC-SAFT

Уравнение состояния PC-SAFT используется для моделирования фазовых равновесий многокомпонентных смесей. В классическом подходе параметры веществ подбираются по экспериментальным данным, однако метод CP-PC-SAFT позволяет вычислять их на основе критической точки и температуры кипения, что избавляет от необходимости ручной подгонки.

Для корректного моделирования фазового равновесия в смесях требуются коэффициенты парных взаимодействий  $k_{ij}$ , которые влияют на предсказание растворимости компонентов. В рамках проекта была проведена оптимизация значений  $k_{ij}$  для систем CO<sub>2</sub> с алканами, что позволило повысить точность расчётов.

### 1.3.1. Основные положения

CP-PC-SAFT (Critical Point Perturbation Chain SAFT) — это модифицированная версия уравнения состояния PC-SAFT, предназначенная для точного расчёта параметров чистого вещества на основе данных о его критической точке и температуре кипения. В отличие от классического PC-SAFT, где параметры веществ подбираются эмпирически по экспериментальным данным, CP-PC-SAFT позволяет вычислять их, снижая зависимость от ручной подгонки.

### 1.3.2. Уравнение состояния PC-SAFT

Основное уравнение состояния PC-SAFT выражается через вклад свободной энергии Гельмгольца  $a$ :

$$a(v, T) = a^{\text{id}} + a^{\text{hs}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{assoc}} \quad (1)$$

Где:

- $a^{\text{id}}$  — вклад идеального газа;
- $a^{\text{hs}}$  — вклад жёстких сфер;
- $a^{\text{chain}}$  — вклад цепных взаимодействий;
- $a^{\text{disp}}$  — вклад дисперсионных сил;
- $a^{\text{assoc}}$  — вклад ассоциативных взаимодействий (учитывает водородные связи).

### 1.3.3. Параметры веществ

В рамках CP-PC-SAFT каждое вещество описывается тремя основными параметрами:

- $m$  — число сегментов в молекуле;
- $\sigma$  — эффективный диаметр сегмента молекулы;
- $\varepsilon$  — энергия взаимодействия между сегментами.

Эти параметры определяются через критическую точку и температуру кипения вещества, а не через эмпирическую подгонку, что делает модель более универсальной.

### 1.3.4. Критерии параметризации в CP-PC-SAFT

В модели CP-PC-SAFT параметры вещества корректируются так, чтобы соответствовать следующим условиям [8]:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2)$$

$$P_c = P_{c, \text{exp}} \quad (3)$$

$$\rho_{\text{liq, triple}} = \rho_{\text{liq, triple, exp}} \quad (4)$$

Здесь:

- $P_c$  — давление в критической точке;
- $T_c$  — критическая температура;
- $\rho_{\text{liq, triple}}$  — жидкостная плотность в тройной точке.

### 1.3.5. Парное взаимодействие между компонентами смеси

При описании смесей используется коэффициент парного взаимодействия  $k_{ij}$ , который учитывает отклонение от идеального поведения и корректирует дисперсионный параметр:

$$(\varepsilon/k)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(\varepsilon/k)_i(\varepsilon/k)_j} \quad (5)$$

Оптимизация коэффициента  $k_{ij}$  является ключевой задачей данной работы, поскольку он напрямую влияет на точность предсказания фазового равновесия в смесях алкан–CO<sub>2</sub>.

### 1.3.6. Применимость модели CP-PC-SAFT

CP-PC-SAFT широко применяется для моделирования фазовых равновесий в системах углеводородов, CO<sub>2</sub> и других полярных компонентов. Данный подход позволяет:

- Уменьшить зависимость модели от эмпирической подгонки;
- Улучшить предсказание фазовых диаграмм за счёт учёта критической точки;
- Использовать универсальные параметры, применимые к широкому классу веществ.

### 1.3.7. Особенности и область применения

Модель SAFT применяется в:

- расчётах фазовых диаграмм (VLE, LLE, SLE);
- прогнозировании растворимости газов и жидкостей;
- описании поведения полимеров, водородно-связанных систем и смесей высокой сложности.

Преимущества:

- физическая интерпретация параметров;
- высокая точность при наличии ассоциации или сложной структуры компонентов;
- применимость к широкому классу веществ.

Недостатки:

- необходимость подбора большого количества параметров;
- более высокая вычислительная стоимость по сравнению с кубическими моделями.

**Источники данных:**

- Модель SAFT и её модификации реализованы с использованием библиотеки `cp_pc_saft` (Julia). Теоретическая база изложена в фундаментальных публикациях и документации к используемому коду. [10]
- Gross J., Sadowski G. (2001) – Уравнение состояния PC-SAFT Эта работа представляет собой фундаментальное исследование, в котором предлагается уравнение состояния PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT). Авторы применили теорию возмущения для моделирования поведения цепных молекул, что позволило существенно повысить точность термодинамических расчетов, особенно для сложных смесей. [3]
- Held C. et al. (2014) – Модифицированное уравнение PC-SAFT Авторы предлагают модифицированную версию уравнения состояния PC-SAFT, основанную на данных о критической точке. Это исследование направлено на улучшение предсказательных способностей модели, особенно для сложных многокомпонентных систем. Данная работа играет ключевую роль в моделировании фазового равновесия для углеводородных смесей. [4]

## 1.4. Описание уравнения состояния Брусиловского

### 1.4.1. Основные положения

Уравнение состояния Брусиловского представляет собой модифицированное кубическое уравнение состояния, применяемое для описания фазовых равновесий в многокомпонентных смесях. Оно является одной из версий уравнений Ван-дер-Ваальсовского типа, адаптированных для инженерных задач, особенно в нефтехимии и переработке углеводородов.

Главная особенность модели заключается в её эмпирической точности при относительно низкой вычислительной стоимости. В отличие от моделей типа SAFT, уравнение Брусиловского не включает явного микроскопического описания структуры молекул, но хорошо справляется с задачами расчета равновесия жидкость–пар в практических условиях.

### 1.4.2. Уравнение состояния

Уравнение Брусиловского использует следующую формулу для давления:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (6)$$

где:

- $P$  — давление,
- $T$  — температура,
- $v$  — молярный объем,
- $R$  — универсальная газовая постоянная,
- $a(T)$ ,  $b$  — параметры вещества, зависящие от критических свойств.

Функция  $a(T)$  обычно задаётся через температурную зависимость с использованием редуцированных температур и дополнительных эмпирических коэффициентов. Параметры  $a$  и  $b$  рассчитываются на основе критической температуры, давления и температуры кипения вещества.

### 1.4.3. Особенности и область применения

Модель применяется для:

- расчета фазовых равновесий (VLE — vapor-liquid equilibrium);
- оценки растворимости газов в жидкостях;
- моделирования термодинамических свойств смесей углеводородов.

Преимущества:

- простота реализации и высокая скорость расчета;
- хорошая согласованность с экспериментальными данными для систем на основе алканов;
- устойчивая работа при умеренных давлениях и температурах.

Недостатки:

- отсутствие физической интерпретации параметров;
- снижение точности для сложных полярных соединений и водородно-связанных систем;
- необходимость подбора бинарных коэффициентов для смесей.

**Источники данных:**

Модель реализована и протестирована с использованием библиотеки CubicEoS (Python). Теоретическая база приведена в учебной и справочной литературе по термодинамике углеводородов, например:

- Брусиловский Г. Я., Термодинамика углеводородов и их смесей, М.: Недра, 1987. [13]
- Документация к библиотеке CubicEoS. [7] [11]

## 1.5. Актуальность и новизна

Оптимизация коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  необходима для повышения точности фазового моделирования, особенно для систем углеводородов с  $\text{CO}_2$ , которые широко используются в нефтехимической и газовой промышленности.

В рамках работы были проведены:

- сбор и предварительная обработка экспериментальных данных по фазовым диаграммам из базы ThermoML;
- расчет параметров веществ для CP-PC-SAFT;
- численная оптимизация коэффициента  $k_{ij}$  для улучшения точности прогнозирования фазовых равновесий.

Результаты показали, что использование оптимизированного коэффициента  $k_{ij}$  в CP-PC-SAFT улучшает предсказание давления насыщения и фазового состава, а также позволяет конкурировать с промышленными моделями, такими как уравнение состояния Брусиловского.



## 2. Основная часть

### 2.1. Описание решения задач разработки/исследований

В рамках проекта была проведена параметризация коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  для модели CP-PC-SAFT с целью повышения точности предсказания фазовых равновесий в смесях алкан–CO<sub>2</sub>.

Работа включала несколько этапов:

- Сбор и обработка экспериментальных данных:
  - Были получены фазовые диаграммы углеводородов с CO<sub>2</sub> из базы данных ThermoML.
  - Данные прошли предварительную фильтрацию и обработку с использованием библиотеки ThermoPyL.
- Расчет параметров веществ:
  - Для каждого компонента смеси были определены параметры модели SAFT (число сегментов  $m$ , эффективный диаметр  $\sigma$  и энергия взаимодействия  $\varepsilon$ ).

Таблица 1: Параметры веществ в CP-PC-SAFT

Вещество	$m$	$\varepsilon/k$	$\sigma$	$\delta$	$T_{\text{тр}} \text{ (K)}$	Молекулярная масса
Гексан	3.511	218.238	3.656	1.161	178.0	86.18
Гептан	4.070	220.494	3.635	1.166	182.6	100.21
Октан	4.455	225.287	3.679	1.179	216.4	114.23
Нонан	4.851	229.271	3.705	1.187	219.9	128.26
Декан	5.270	232.262	3.722	1.203	243.5	142.28
Додекан	6.012	238.240	3.770	1.225	263.6	170.34

- 
- Оптимизация коэффициента  $k_{ij}$ :
  - Выполнена численная оптимизация коэффициента парного взаимодействия, обеспечивающая минимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных.
- Сравнение с альтернативной моделью:
  - Проведено сопоставление точности CP-PC-SAFT с кубическими уравнениями состояния, в частности, с моделью Брусиловского.
- Оценка точности на тройных системах:
  - Данные для тройных систем не удалось найти в скачанных частях архива ThermoML, поэтому они были вручную собраны из работ [9, 5].
  - Проведен анализ точности предсказания мольных долей в тройной системе CO<sub>2</sub>-бутан-декан.
  - Выполнено сравнение точности вычисления точки кипения в тройных системах CO<sub>2</sub>-гексан-декан и CO<sub>2</sub>-октан-декан.

## 2.2. Описание полученных результатов

Результаты исследования показали:

- Оптимальные значения коэффициента  $k_{ij}$ :
  - Для нахождения оптимального значения коэффициента парного взаимодействия  $k_{ij}$  была реализована процедура оценки точности модели CP-PC-SAFT на экспериментальных данных.

Для каждого фиксированного значения  $k_{ij}$  рассчитывались мольные доли  $\text{CO}_2$  в жидкой и газовой фазе при различных температурах. Затем вычислялось среднеквадратичное отклонение (MSE) между расчетными и экспериментальными мольными долями по формуле:

$$\text{MSE}(k_{ij}, T) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^{\text{exp}}(T) - x_i^{\text{calc}}(T, k_{ij}))^2$$

где:

- \*  $x_i^{\text{exp}}(T)$  — экспериментальная мольная доля  $\text{CO}_2$  при температуре  $T$  и  $i$ -ом давлении,
- \*  $x_i^{\text{calc}}(T, k_{ij})$  — расчетная мольная доля по модели CP-PC-SAFT с параметром  $k_{ij}$  при той же температуре и давлении,
- \*  $n$  — число экспериментальных точек по давлению при данной температуре.

Для получения единственной метрики ошибки на каждом  $k_{ij}$ , рассчитывались MSE в жидкой и газовой фазе отдельно, их сумма усреднялась по всем доступным температурам:

$$\text{Score}(k_{ij}) = \frac{1}{T} \sum_{t \in T} (\text{MSE}_{\text{liq}}^{(j)}(k_{ij}, t) + \text{MSE}_{\text{vap}}^{(j)}(k_{ij}, t))$$

Зависимость  $\text{Score}(k_{ij})$  аппроксимировалась с помощью полинома третьей степени, чтобы определить минимум — оптимальное значение коэффициента  $k_{ij}$ .

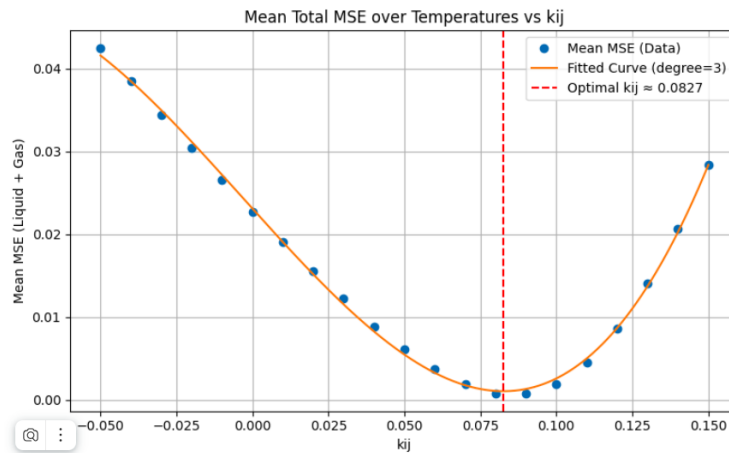


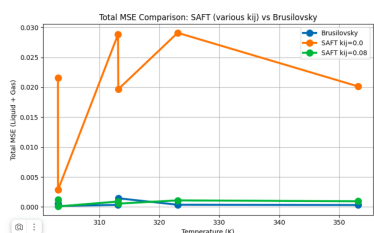
Рис. 1: Пример нахождения оптимального значения  $k_{ij}$  по минимуму средней ошибки для смеси гептан- $\text{CO}_2$

Ниже представлены оптимальные значения  $k_{ij}$ , полученные для бинарных смесей CO<sub>2</sub> с различными н-алканами:

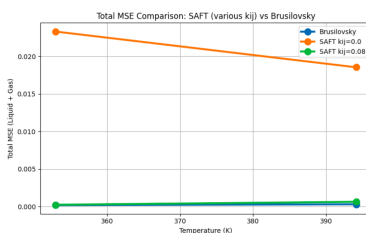
Таблица 2: Оптимальные значения коэффициента парного взаимодействия  $k_{ij}$  с CO<sub>2</sub>, а также средние значения лучших коэффициентов по температурам с отклонением

Вещество	Опт. $k_{ij}$	Среднее $k_{ij} \pm \text{std}$
Гексан	0.087	$0.086 \pm 0.007$
Гептан	0.083	$0.084 \pm 0.006$
Октан	0.074	$0.069 \pm 0.027$
Нонан	0.069	$0.069 \pm 0.010$
Декан	0.085	$0.086 \pm 0.010$
Додекан	0.073	$0.073 \pm 0.009$

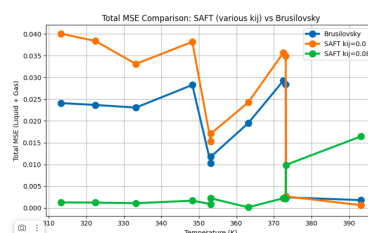
- Для систем алкан–CO<sub>2</sub> предложены статичные значения  $k_{ij}$ , обеспечивающие хорошее согласование с экспериментальными данными. Использование полученных коэффициентов парного взаимодействия увеличивает точность предсказания мольной доли во всех случаях. В некоторых случаях модель значительно превосходит модель на основе уравнения Брусилковского.



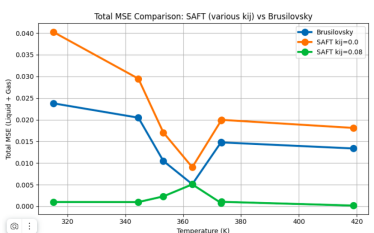
(a) CO<sub>2</sub>-гексан



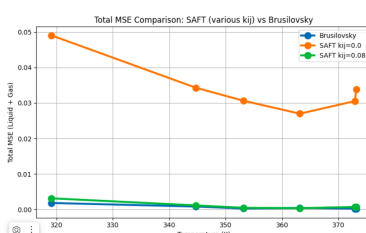
(b) CO<sub>2</sub>-гептан



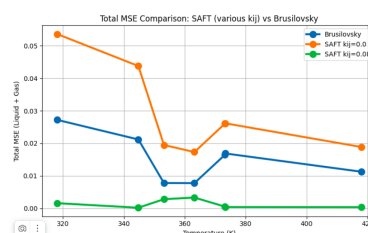
(c) CO<sub>2</sub>-октан



(d) CO<sub>2</sub>-нонан



(e) CO<sub>2</sub>-декан



(f) CO<sub>2</sub>-додекан

Рис. 2: Сравнение MSE мольной доли углекислого газа, предсказанной моделями Брусилковского и SAFT с оптимальным параметром  $k_{ij}$  и без него для различных систем CO<sub>2</sub>-алкан.

- Анализ корреляций:
  - Не выявлено устойчивой зависимости коэффициента  $k_{ij}$  от молекулярных параметров компонентов (длины цепи, размеров молекулы, глубины потенциальной ямы).
  - Наблюдается слабая корреляция оптимальных значений  $k_{ij}$  с температурой и давлением.
- Точность модели:

- Использование оптимизированных значений  $k_{ij}$  в CP-PC-SAFT позволило значительно улучшить точность предсказания фазового равновесия по сравнению с базовой версией модели.
- Сравнение с уравнением состояния Брусилковского:
  - В отдельных случаях CP-PC-SAFT с подобранными коэффициентами  $k_{ij}$  показала сопоставимую или лучшую точность предсказаний давления насыщения и состава фаз.
- Оценка точности на тройных системах:
  - В тройной системе CO<sub>2</sub>-бутан-декан точность улучшилась при использовании коэффициента парного взаимодействия  $k_{ij} = 0$  между бутаном и CO<sub>2</sub>, поскольку данный случай не был параметризован. В похожем случае для уравнения Пенга-Робинсона [12] упомянуто, что коэффициенты для алканов тяжелее пентана можно считать равными, тогда как для алканов легче коэффициент относительно мал.
  - Для системы CO<sub>2</sub>-декан бутан включение коэффициента  $k_{ij} = 0.08$  между CO<sub>2</sub> и деканом привело к минимальным значениям MAE и RMSE, подтверждая правильность подхода.

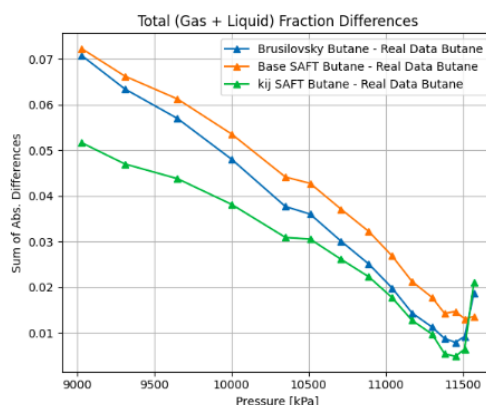


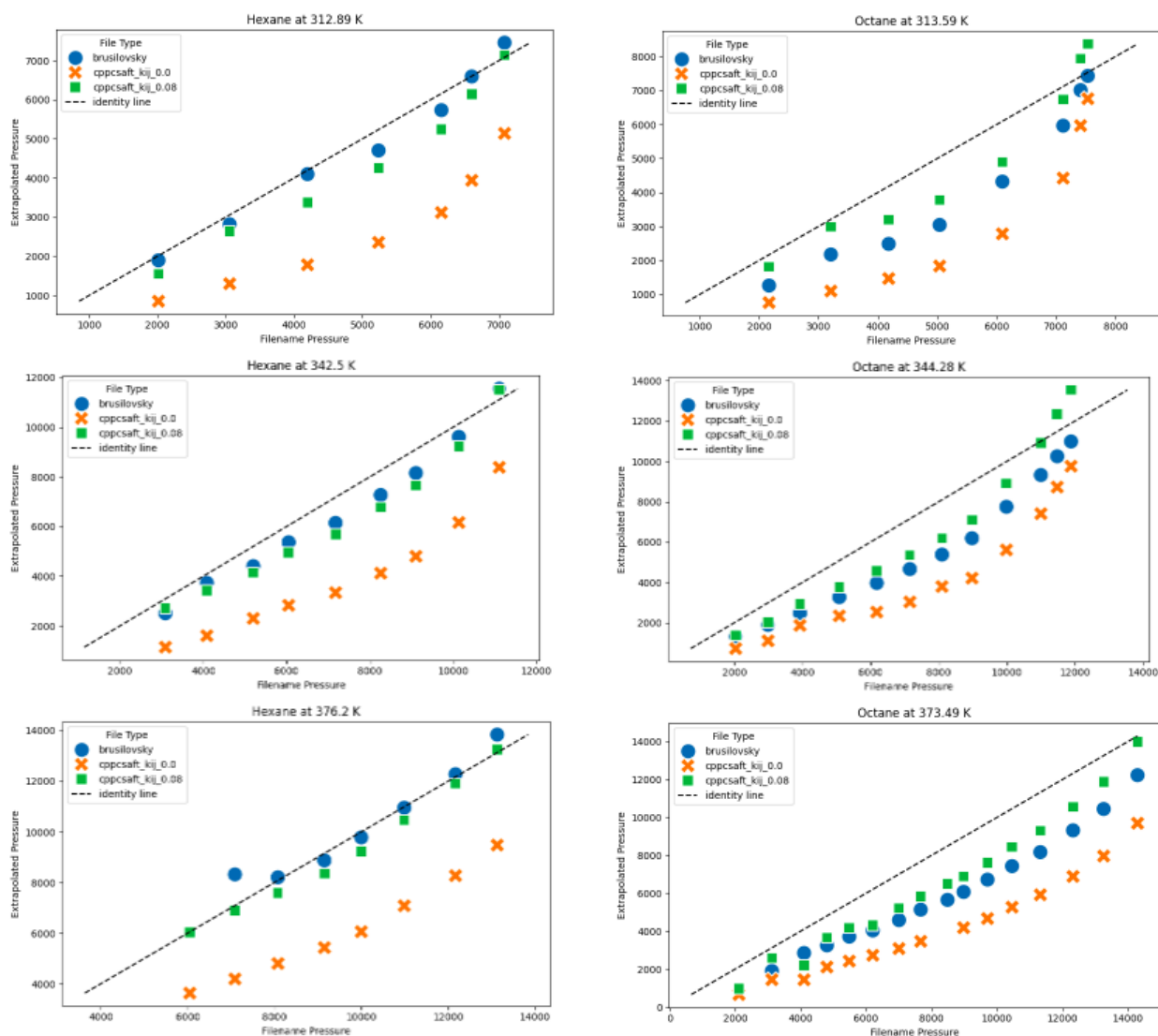
Рис. 3: График ошибки в предсказании мольной доли бутана в смеси CO<sub>2</sub>-бутан-декан

- В системах CO<sub>2</sub>-гексан-декан и CO<sub>2</sub>-октан-декан использование оптимизированных коэффициентов  $k_{ij}$  значительно улучшило точность предсказания давления в точке кипения.
- Для системы CO<sub>2</sub>-октан-декан модель CP-PC-SAFT с подобранными коэффициентами обеспечила более точные предсказания, чем уравнение состояния Брусилковского.

## 2.3. Выводы

Проведённый анализ и расчет коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  для CP-PC-SAFT позволил улучшить качество предсказания фазового равновесия в смесях алкан–CO<sub>2</sub>. Основные выводы исследования:

- Оптимизированные коэффициенты  $k_{ij}$  обеспечивают точность, сопоставимую с промышленными моделями.



(а) Предсказания давления кипения для смеси  $\text{CO}_2$ -гексан-декан

(б) Предсказания давления кипения для смеси  $\text{CO}_2$ -октан-декан

Рис. 4: Сравнение точности вычисления давления кипения в тройных системах

- Универсальная зависимость  $k_{ij}$  от параметров компонентов не выявлена, но предложенные значения позволяют значительно улучшить предсказания фазового состава.
- Разработанный подход может быть масштабирован на более сложные системы, включая трёхкомпонентные смеси.

В ходе работы освоен формат базы данных ThermoML и протестирована автоматизированная обработка экспериментальных данных, что открывает возможности дальнейшего применения данного метода в моделировании фазовых равновесий.

## 3. Заключение

### 3.1. Краткие выводы

В рамках проекта проведена параметризация коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  для модели CP-PC-SAFT, что позволило повысить точность предсказания фазовых равновесий в смесях алкан- $\text{CO}_2$ .

- Разработан рабочий подход к подбору коэффициентов  $k_{ij}$  на основе экспериментальных фазовых диаграмм.
- Оптимизированы значения  $k_{ij}$  для систем  $\text{CO}_2$  с алканами: гексан, гептан, октан, нонан, декан и додекан.
- Достигнута точность, сопоставимая с промышленными моделями, такими как уравнение состояния Брусиловского.
- Освоен формат базы данных ThermoML и разработан код для автоматизированной загрузки и предобработки экспериментальных данных.
- Разработанная методика позволяет адаптировать подход к другим веществам и типам смесей.

### 3.2. Оценка полноты решений

Проведённая работа позволила добиться существенного улучшения качества моделирования фазовых равновесий, однако остаются нерешённые вопросы:

- Не обнаружена устойчивая зависимость коэффициента  $k_{ij}$  от параметров компонентов (длины цепи, размеров молекулы, глубины потенциальной ямы).
- Зафиксирована слабая корреляция оптимальных значений  $k_{ij}$  с температурой и давлением, но разброс данных не позволил предложить универсальную зависимость, превосходящую по точности использование константного значения  $k_{ij} \approx 0.08$ .
- Проверена обобщающая способность модели на трёхкомпонентных системах, однако метод требует дальнейшего тестирования для расширения применимости.

### 3.3. Рекомендации по использованию

Использование подобранных коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  для CP-PC-SAFT рекомендуется в следующих случаях:

- Предсказание фазового равновесия в смесях углеводородов с  $\text{CO}_2$ , где предложенные коэффициенты обеспечивают более точные результаты.
- Расчёт давления насыщения при заданной температуре и составе жидкой фазы, с применением оптимизированных значений  $k_{ij}$ .
- Расширение модели на системы с большим числом компонентов, с последующей корректировкой коэффициентов в зависимости от новых экспериментальных данных.

### 3.4. Технико-экономическая эффективность внедрения

Оптимизация коэффициентов парного взаимодействия  $k_{ij}$  в CP-PC-SAFT имеет ряд преимуществ:

- Снижение потребности в трудоёмкой экспериментальной подгонке параметров модели, что сокращает время и затраты на анализ фазовых равновесий.
- Повышение точности предсказаний фазового состава позволяет оптимизировать процессы газоразделения и нефтехимической переработки, что ведёт к снижению расходов на технологические расчёты.
- Разработанный метод является гибким и может быть адаптирован к новым веществам и условиям, что увеличивает его ценность для практического применения.

### 3.5. Оценка научно-технического уровня

- Разработанный подход к параметризации  $k_{ij}$  в CP-PC-SAFT соответствует современным тенденциям моделирования фазовых равновесий и конкурирует с промышленными моделями.
- Достигнутая точность сопоставима с уравнением состояния Брусиловского, что подтверждает эффективность предложенной параметризации.
- Созданная основа для масштабирования метода позволяет применять его для прогнозирования фазового равновесия в более сложных системах.

## Список использованных источников

### Список литературы

- [1] Robert D. Chirico, Michael Frenkel, Vladimir Diky и др. «ThermoML—An XML-based approach for storage and exchange of experimental and critically evaluated thermophysical and thermochemical property data». В: *Journal of Chemical Information and Modeling* 60 (2020), с. 567—580. DOI: 10.1021/je025645o.
- [2] Michael Frenkel, Robert D. Chirico, Vladimir Diky и др. «XML-based IUPAC standard for experimental, predicted, and critically evaluated thermodynamic property data storage and capture (ThermoML)». В: *Journal of Chemical and Engineering Data* 49 (2004), с. 123—135. DOI: 10.1351/pac200678030541.
- [3] Joachim Gross и Gabriele Sadowski. «Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules». В: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.4 (2001), с. 1244—1260. DOI: 10.1021/IE0003887.
- [4] C. Held и др. «A modified PC-SAFT equation of state based on critical point data». В: *Fluid Phase Equilibria* 375 (2014), с. 187—196. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.05.001.
- [5] Narayana Nagarajan, Khaied A. M. Gasem и Jr. Robert L. Robinson. «Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + Hydrocarbon Systems. 6. CO<sub>2</sub> + n-Butane + n-Decane». В: *Journal of Chemical and Engineering Data* 35.3 (1990). DOI: 10.1021/je00061a002.
- [6] R. C. Picard и др. *ThermoPyL: A Python library for automated analysis of ThermoML archives*. 2015. URL: <https://github.com/choderalab/thermopyl>.
- [7] Vasily Pisarev. *CubicEoS.jl: Extensible, Open-Source Isothermal Phase Equilibrium Calculations*. 2025. URL: <https://github.com/vvpisarev/CubicEoS.jl>.
- [8] Ilya Polishuk. «Standardized critical point-based numerical solution of statistical association fluid theory parameters: the perturbed chain-statistical association fluid theory equation of state revisited». В: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.36 (2014), с. 14127—14141.
- [9] Carmen Sánchez-García и др. «Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for the Ternary Systems of CO<sub>2</sub> + n-Hexane + n-Decane and CO<sub>2</sub> + n-Octane + n-Decane». В: *Journal of Chemical & Engineering Data* (2023). DOI: 10.1021/acs.jced.3c00712.
- [10] Stepan Zakharov. *cp\_pc\_saft: Julia Library for SAFT Equations of State*. 2024. URL: <https://github.com/zmeri/PC-SAFT>.
- [11] Stepan Zakharov и Vasily Pisarev. «CubicEoS.jl: Extensible, Open-Source Isothermal Phase Equilibrium Calculations for Fluids». В: *Russian Supercomputing Days*. Springer, 2024. DOI: 10.1007/978-3-031-49432-1\_5.
- [12] А.И. Брусиловский. *Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа*. Грааль, Москва, 2002. ISBN: 5-94688-031-4.
- [13] Г. Я. Брусиловский. *Термодинамика углеводородов и их смесей*. Недра, Москва, 1987.