

УДК 532:536

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕПАРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ В РЕЖИМАХ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Николаев Евгений Владимирович¹,
nickolaev_evgeny@mail.ru

Харламов Сергей Николаевич¹,
kharsn@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Методики управления сепарацией в реологически сложных углеводородных средах, опирающиеся на современные многопараметрические модели, являются актуальными и составляют базу для получения ценной эмпирической информации о течениях многокомпонентных вязких сред. Поэтому исследования, связанные с прогнозированием явлений и закономерностей сепарации, являются актуальным и практически значимым.

Цель работы: выявление закономерностей процесса сепарации в углеводородных средах; рекомендации в практику прикладных расчетов компонентного состава сложных гомогенных систем в следующем диапазоне изменений термобарических условий – температуры $T \approx 0-70$ °C и давления $P \approx 50-700$ кПа.

Методы исследования: термодинамические модели в программном комплексе Aspen HYSYS: уравнение состояния Пенга–Робинсона, уравнение состояния Ли–Кеслера–Плокера, уравнение NRTL, полуэмпирическая модель Грейсона–Стрида; статистическая механика (метод Чепмена–Энскога); соответственные состояния (метод Голубева); теория подобия.

Результаты. Проведены исследования особенностей моделирования процесса сепарации в углеводородных средах, в рамках термодинамики равновесных состояний. Обсуждены подходы к расчету фазового равновесия многокомпонентных систем. Изучены закономерности и особенности изменений состава смеси выходящего потока газа в отдельных режимах изменений поля температуры и давления, характерных для функционирования промышленных устройств. Показано, что для некоторых режимов сепарации формируются условия для немоногомного изменения состава с экстремальными значениями, которые заметно влияют на физические свойства и интенсивность обменных процессов переноса тепла и массы в многокомпонентных углеводородных средах. Произведен расчет теплофизических свойств смеси газа по различным методам, результаты которого сравнивались как с экспериментальными данными, так и с данными, полученными с помощью программного комплекса HYSYS.

Ключевые слова:

Многокомпонентная система, углеводородная среда, сепарация, моделирование, термодинамика, теплофизические свойства.

Введение

Эффективное прогнозирование процессов разделения является важной частью задач проектирования и эксплуатации оборудования для многоступенчатой сепарации нефти. В настоящее время существует большое количество эмпирических уравнений с различной степенью точности, позволяющих прогнозировать термодинамические процессы в углеводородных средах. Известно [1], что в практике прикладных расчетов состава вязких систем очень популярны модели с многокоэффициентными, а также полиномиальными связями между искомыми параметрами. В частности, наиболее удобными, относительно простыми и корректными, в сравнении с имеющимися опытными данными, являются полиномиальные уравнения состояния. Чувствительные к реальным возмущениям в рабочем процессе, они прогнозируют свойства «чистых» веществ и смесей с большей надежностью в сравнении с моделями, включающими многокоэффициентные уравнения состояния. Стоит заметить, что отдельный анализ достоинств методик определения свойств углеводородных сред по указанным уравнениям, представленный в [1], показывает, что проблемы прогноза механизмов

разделения в смесях еще далеки от разрешения и требуются их детальные исследования особенно в части эволюции структуры веществ в режимах интенсификации массо- и теплопереноса.

Исследования по данной тематике достаточно полно представлены в [2–4]. Так, в [2, 3] с помощью компьютерного моделирования проводилось исследование многоступенчатой сепарации при предварительной подготовке нефти. Получена экономия уноса тяжелых углеводородов с отгоняемым газом путем оптимизации термобарических условий. Установлено [2], что оптимизация термобарических условий позволяет сократить унос в первом сепараторе до 40 %, особенно в зонах интенсивного выделения газа, а также получить дополнительно 3 кг нефти на одну тонну. В [4] были приведены отдельные результаты эволюции компонентного состава выходящего потока газа при сепарации углеводородных сред в широком диапазоне изменений термобарических условий.

Задача оптимизации технологического режима сепарации для конкретного компонентного состава скважинной продукции является сложной. Одни только нерационально подобранные термобарические условия сепарации при подготовке нефти

могут привести к ощутимым потерям ценных тяжелых углеводородов с отгоняемым газом. Этой задаче также были посвящены работы [5–8].

Отметим, что в характеристике локальных явлений в смесях важным является представление о распределениях теплофизических свойств. При их определении в многокомпонентных углеводородных средах применение правила аддитивности может привести к значительным погрешностям. Поэтому в исследовании таких систем, в силу сложного нелинейного их изменения, целесообразны методы статистической механики, основанные на кинетической теории Чепмена–Энскога, или методы соответственных состояний на базе эмпирических данных. Теоретические и экспериментальные подходы к вычислению теплофизических свойств углеводородных сред приводятся в ряде современных исследований [9–15]. В частности, в [15] представлен код программного пакета CHEMEKIN на базе теории Чепмена–Энскога для прогноза ряда теплофизических свойств многокомпонентных газовых сред (коэффициента динамической вязкости, коэффициента теплопроводности, коэффициента диффузии, коэффициента термодиффузии и т. д.).

Библиографический анализ показывает [1–23], что в настоящее время актуально направление, связанное с влиянием скрещивающихся эффектов диффузии, например, термодиффузии на явления переноса вещества. Из последних исследований (в частности, [16–23]) детальных механизмов в диффузионных процессах в рамках уравнений Онзагера в пористых средах видно, что при малых числах Пекле эффективный коэффициент термодиффузии в пористых и открытых системах одинаковый, а при конвективном переносе теплоты эффект термодиффузии уменьшается. В таком случае изменение коэффициента пористости оказывает влияние на эффективный коэффициент термодиффузии, а также на коэффициент теплопроводности. В [20] представлены обширные сведения о достоинствах экспериментальных подходов к исследованию термодиффузии, рассмотрены и обсуждены два типа методов: оптические и неоптические. В [21] с помощью оптического цифрового метода интерферометрии получены результаты измерений коэффициента термодиффузии, согласующиеся с эталонными данными в пределах допустимых отклонений. В [22] обсуждаются результаты вклада в процессы переноса массы вещества механизмов термической диффузии (эффекта Соре), методов его теоретического и экспериментального учета. В [23] разработана модель, предсказывающая значения и знаки коэффициентов термодиффузии отдельных компонентов для четырехкомпонентных систем, на базе неравновесного термодинамического подхода. Отмечается, что в многокомпонентных смесях (с составом 4 и более компонентов) прогноз влияния данного эффекта будет более сложным.

С учётом сказанного в настоящей работе поставлены следующие цели: произвести расчет тепло-

физических свойств выходящего потока газовой смеси и оценить по полученным значениям критерии подобия, такие как числа Прандтля, Шмидта и Льюиса, важные при тройной аналогии; уяснить закономерности процесса сепарации в углеводородных средах в рамках равновесной термодинамики; выдать рекомендации в практику прикладных расчетов компонентного состава при сепарации многокомпонентных углеводородных сред в диапазоне следующих изменений термобарических условий: температуры $T \cong 0-70$ °С и давления $P \cong 50-700$ кПа.

Особенности при моделировании процессов сепарации углеводородных сред

Особенности коммерческих кодов в прогнозе фазовых процессов. В настоящее время в практике прикладных исследований многомерных и многопараметрических, равновесных и неравновесных термодинамических процессов в реологически сложных средах, включающих переходы вихревой, тепловой и химической природы, очень популярны программные пакеты типа ANSYS CFX, FLUENT, HYSYS, которые представляют собой сложную интегрированную систему для моделирования разнообразных явлений в природе и технике. В частности, достоинства коммерческого кода HYSYS фирмы Huprotech в прогнозах процессов в гомогенных и гетерогенных средах с последующей визуализацией деталей достаточно известны [24, 25].

Как интегрированная среда программный продукт HYSYS позволяет осуществлять эффективный контроль за динамическими и стационарными режимами функционирования систем, при моделировании которых используются одни и те же термодинамические модели. Целый ряд существенных компонентов, которые входят в код HYSYS, делают его мощным инструментом моделирования режимов работы технологических схем. Сюда стоит отнести весьма обширный класс моделируемых технологических операций и большое количество методов расчета фазового равновесия и свойств среды. Эти особенности кода позволяют надежно рассчитывать широкий класс задач по управлению технологическими объектами [25]. Так, для углеводородных сред рекомендуется использовать уравнение состояния Пенга–Робинсона [26]. Оно является модификацией уравнения Ван дер Ваальса и было предложено Д. Робинсоном и его учеником Д. Пенгом в 1976 г. в Альбертском университете с целью удовлетворения следующих потребностей:

- 1) параметры системы должны быть выражены через критические свойства и ацентрический фактор;
- 2) модель должна обеспечить достаточную точность вблизи критической точки, в частности для расчетов коэффициента сжимаемости и плотности жидкости;
- 3) правила смешивания не должны использовать более одного двоичного параметра взаимодей-

ствия, которые должны быть независимы от давления, температуры и состава;

- 4) уравнение должно быть применимо ко всем расчетам всех свойств жидкости в природных процессах газа [26].

В своем термическом виде уравнение сводится к формулировке

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b) + b(v-b)} \quad (1)$$

и в полиномиальной (кубической) форме широко используется в практике:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z + (B^2+B^3-AB) = 0. \quad (2)$$

Здесь P – давление, Па; T – температура, К; v – молярный объем, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); A , B – коэффициенты уравнения; a , b – коэффициенты уравнений вандерваальсового типа, м³/моль; Z – коэффициент сжимаемости.

Заметим, что усовершенствованное фирмой Нупротек уравнение состояния (1) наиболее точно описывает разнообразные системы в широком диапазоне термобарических условий в сравнении с другими аналогичными уравнениями. Поэтому многие специалисты используют именно это уравнение состояния в исследованиях открытых термодинамических систем [5, 27–29].

Метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе. К тому же расчет фазового равновесия с использованием уравнений состояния основан на корректном применении классических аспектов термодинамики многокомпонентных систем – равнозначности летучестей компонента смеси во всех сосуществующих фазах [1, 26].

Первое приближение при моделировании фазового равновесия многокомпонентных систем «пар–жидкость». Расчет фазового равновесия пар–жидкость определяет компонентные составы обеих фаз в требуемой точке (P – T)-фазовой диаграммы. Известными считаются: z_i – мольные доли всех N компонентов смеси, а также давление P и температура T системы.

Коэффициентом распределения K_i (или константой фазового равновесия i -го компонента углеводородной смеси) называют отношение мольной доли этого компонента в паровой фазе (y_i) к его мольной доле в жидкой фазе (x_i):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}. \quad (3)$$

Предположим, что паровая фаза подчиняется законам идеальных газов, а жидкая фаза является идеальным раствором. Тогда выполняется объединенный закон Дальтона–Рауля [1]:

$$y_i P = x_i P_{si}(T), \quad (4)$$

где $P_{si}(T)$ – давление насыщенного пара чистого i -го вещества при заданной температуре, Па.

С учетом определения (3) из (4) получается следующую зависимость для константы фазового равновесия i -го компонента смеси:

$$K_i = \frac{P_{si}(T)}{P}. \quad (5)$$

Видно, что при принятых допущениях константа фазового равновесия зависит только от общего давления системы и давления насыщенного пара i -го компонента при заданной температуре T . Давление насыщенного пара компонента i может быть найдено по формуле Вильсона [30]:

$$P_{si}(T) = P_{ci} e^{\frac{5,373(1+\omega_i)}{T} \left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)}, \quad (6)$$

где T_{ci} – критическая температура i -го компонента, К; P_{ci} – критическое давление i -го компонента, Па; ω_i – ацентрический фактор i -го компонента.

Заметим, что давление насыщенного пара имеет физический смысл при температуре ниже критической. Поэтому выражение для P_{si} при $T > T_{ci}$ в (6) рассматривают как формальную экстраполяцию. Подставив формулу Вильсона (6) в уравнение (5), можно рассчитать идеальные константы фазового равновесия. Они применяются в качестве начальных приближений констант фазового равновесия при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. Однако результаты [31] показывают, что углеводородная среда в пределах давлений до 1,0 МПа подчиняется законам идеального раствора и, рассчитывая давления насыщенных паров по уравнению Антуана, можно получить достаточно точные результаты, не прибегая к применению уравнений состояния. Расчет давления насыщенного пара по уравнению Антуана имеет вид [32]:

$$P_{si} = e^{A_i - \frac{B_i}{T+C_i}}, \quad (7)$$

где A_i , B_i , C_i – коэффициенты Антуана, характерные для каждого углеводорода в определенных пределах температуры.

Пусть мольная доля паровой фазы равна V , а жидкой фазы – L . Тогда запишем уравнение материального баланса для i -го компонента смеси:

$$z_i = y_i V + x_i L. \quad (8)$$

Поскольку $V+L=1$, то заменим в уравнении (8) L на $(1-V)$. Кроме того, учтем определение (3) и заменим y_i на произведение $K_i x_i$. Тогда из (8) получим:

$$x_i = \frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1}, \quad (9)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1}. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) называют уравнениями фазовых концентраций компонентов смеси. Поскольку $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ и $\sum_{i=1}^N y_i = 1$, то $\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0$, и с учетом выражений (9) и (10) вытекает уравнение Рашфорда–Райса [33]:

$$F(V) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (11)$$

Данное уравнение используется при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем и решается методом половинного деления. В частности, в зависимости от значения корня функции $F(V)$ получают следующие критерии фазового состояния смеси состава z_i , соответствующие заданным константам равновесия:

а) $V < 0$ – смесь находится в однофазном ненасыщенном жидком состоянии. $F(0) < 0$ и, соответственно, необходимым критерием данного состояния является выполнение условия:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i < 1; \quad (12)$$

б) $V = 0$ – смесь находится в однофазном насыщенном жидком состоянии (точка кипения). $F(0) = 0$ и, соответственно, необходимым критерием данного состояния является выполнение условия:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i = 1; \quad (13)$$

в) $0 < V < 1$ – смесь находится в двухфазном парожидкостном состоянии. $F(0) > 0$, $F(1) < 0$ и, следовательно, необходимым критерием данного состояния является выполнение условия:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i > 1; \quad \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} > 1; \quad (14)$$

г) $V = 1$ – смесь находится в однофазном насыщенном паровом (газовом) состоянии (точка росы). $F(1) = 0$ и отсюда следует необходимое условие существования данного состояния:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} = 1; \quad (15)$$

д) $V > 1$ – смесь находится в однофазном ненасыщенном газовом состоянии. $F(1) > 0$ и, соответственно, необходимым критерием данного состояния является выполнение условия:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} < 1. \quad (16)$$

Следует отметить, что данные критерии идентификации фазового состояния смеси являются необходимыми, но не достаточными. Критерии (13)–(15) являются достаточными только в том случае, если константы равновесия соответствуют

составам равновесных фаз, т. е. тем составам, при которых летучести каждого компонента в паровой и жидкой фазах равны. Неравенства (12) и (16) используются только как вспомогательные критерии в процессе решения задач расчета давления начала кипения и давления начала конденсации многокомпонентной системы методом последовательных приближений. Очевидно, что входящие в неравенства (12) и (16) значения констант равновесия не могут соответствовать равновесным составам фаз, так как эти неравенства являются критериями однофазного ненасыщенного состояния смеси, т. е. того состояния, при котором фазовое равновесие невозможно.

Второе приближение при моделировании фазового равновесия: алгоритм расчета с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона. После расчета начальных приближений K_i по уравнению (5) и формулы Вильсона (6) приступают ко второму приближению – к уточнению констант фазовых равновесий с помощью уравнения состояния. Алгоритм решения с помощью известного уравнения состояния Пенга–Робинсона, рекомендуемого для прогнозирования фазовых процессов в углеводородных средах, следующий:

1) по составам, полученным с помощью уравнения Рашфорда–Райса, жидкой и паровой фаз определяют коэффициенты уравнения состояния:

$$b_V = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad b_L = \sum_{i=1}^N x_i b_i, \quad (17)$$

$$b_i = b_0 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad b_0 = 0,077796, \quad (18)$$

$$a_V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - d_{ij}),$$

$$a_L = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - d_{ij}), \quad (19)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i, \quad (20)$$

$$a_{ci} = a_0 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}, \quad a_0 = 0,457235, \quad (21)$$

$$\alpha_i = [1 + n_i (1 - \sqrt{T_{ri}})]^2, \quad (22)$$

$$n_i = 0,37646 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2, \quad (23)$$

если $\omega_i > 0,49$, то используется следующее уравнение:

$$n_i = 0,379642 + (1,48503 - (0,164423 - 1,016666 \omega_i) \omega_i) \omega_i, \quad (24)$$

$$A_V = \frac{a_V P}{(RT)^2}, \quad A_L = \frac{a_L P}{(RT)^2}, \quad (25)$$

$$B_V = \frac{b_V P}{RT}, \quad B_L = \frac{b_L P}{RT}, \quad (26)$$

где α_i – температурный коэффициент [в (22)]; $T_r = T/T_c$ – приведенная температура; d_{ij} – коэффициент парного взаимодействия между молекулами компонентов;

- 2) решают полиномиальное уравнение (2), при этом коэффициенту Z_V паровой фазы соответствует наибольший корень из положительных действительных корней, а коэффициенту Z_L жидкой фазы – наименьший;
- 3) рассчитывают летучести для каждого компонента в жидкой и паровой фазе по формулам [1, 26]:

$$\ln(\Phi_{i,V}) = \ln\left(\frac{f_{i,V}}{y_i P}\right) = -\ln(Z_V - B_V) + \frac{b_i}{b_V}(Z_V - 1) - \frac{A_V}{2,8284 B_V} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - d_{ij})}{a_V} - \frac{b_i}{b_V} \right] \times \times \ln\left(\frac{Z_V + 2,4142 B_V}{Z_V - 0,4142 B_V}\right), \quad (27)$$

$$\ln(\Phi_{i,L}) = \ln\left(\frac{f_{i,L}}{x_i P}\right) = -\ln(Z_L - B_L) + \frac{b_i}{b_L}(Z_L - 1) - \frac{A_L}{2,8284 B_L} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - d_{ij})}{a_L} - \frac{b_i}{b_L} \right] \times \times \ln\left(\frac{Z_L + 2,4142 B_L}{Z_L - 0,4142 B_L}\right), \quad (28)$$

где $f_{i,V}$, $f_{i,L}$ – летучести паровой и жидкой фаз соответственно, Па; $\Phi_{i,V}$, $\Phi_{i,L}$ – коэффициенты летучести паровой и жидкой фаз.

Условием того, что полученные компонентные составы жидкой и паровой фаз находятся в равновесии, является система:

$$\begin{cases} f_{i,V} - f_{i,L} = 0; \\ z_i = y_i V + x_i L; \\ \sum_{i=1}^N x_i = 1, \sum_{i=1}^N y_i = 1; \text{ при } i = \overline{1, N}. \\ V + L = 1. \end{cases} \quad (29)$$

На первых итерациях в качестве метода решения системы уравнений (29) применяют метод последовательных приближений. В дальнейшем обеспечение сходимости решения достигается с привлечением метода Ньютона [1].

Заметим, что усилия по корректировке алгоритмов, по которым работает HYSYS, в большинстве своем бесперспективны [34]. Более того, существуют данные, что результаты расчета, получен-

ные в программе HYSYS на базе уравнения Пенга–Робинсона, могут не совпадать с результатами, полученными с помощью других коммерческих программ на базе аналогичного уравнения. Это может быть связано с тем, что уравнение состояния Пенга–Робинсона в среде HYSYS содержит модифицированные коэффициенты бинарного взаимодействия [24].

Методики расчета теплофизических свойств многокомпонентных углеводородных газовых систем. В характеристике локальных явлений в смесях важным является представление об изменениях теплофизических свойств. Кинетическая теория газов [35] устанавливает корреляционные соотношения между коэффициентом динамической вязкости и другими теплофизическими свойствами. Поэтому в расчетах акцентируется внимание на методах вычисления вязкости. Некоторые данные о распределениях свойств смеси представлены ниже.

Вязкость. Известно [36], что зависимость вязкости газовой смеси от состава обычно нелинейная и использование правила аддитивности для ее определения может привести к значительным погрешностям. Развитие исследований в области природы и величин взаимодействия молекул дало возможность рассчитывать вязкость газов по методам статистической механики, а также с помощью методов соответственных состояний. Силы взаимодействия неполярных молекул хорошо определяются уравнением Леннарда–Джонса:

$$E_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (30)$$

где $E_{ij}(r)$ – потенциальная энергия, эрг; r – расстояние между двумя молекулами, Å; ε_{ij} – глубина потенциальной ямы (максимум энергии притяжения), эрг; σ_{ij} – диаметр столкновений молекул с малой энергией, Å.

Согласно [35] можно приближенно рассчитать коэффициент динамической вязкости газа с неполярными молекулами, находящегося под умеренным давлением:

$$\mu_i = 266,93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_V}, \quad (31)$$

где μ_i – коэффициент динамической вязкости, г/(см·с); M_i – молекулярная масса; Ω_V – интеграл столкновений для переноса импульса (функция характеристической температуры $T_i^* = kT/\varepsilon_i$); k – постоянная Больцмана, эрг/К; ε_i/k – параметр потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, К; σ_i – диаметр столкновений, Å. Табличные значения величин ε_i/k и σ_i для большого числа компонентов приведены в источниках [32, 35]. В случае отсутствия табличных значений можно вычислить их по выражениям Л. Ти, С. Готтоха и В. Стьюарта [37]:

$$\sigma_i = \frac{(2,3551 - 0,0874\omega_i)}{(P_{ci}/T_{ci})^{1/3}}, \quad (32)$$

$$\varepsilon_i/k = T_{ci}(0,7915 + 0,1693\omega_i). \quad (33)$$

Согласно [32], уравнения (32) и (33) позволяют рассчитывать коэффициент динамической вязкости с точностью до 3 %. Важно отметить, что табличные значения для некоторых компонентов по различным источникам заметно отличаются. Поэтому в нашем случае, в силу того что в смеси присутствует гипотетический компонент, значения σ_i и ε_i/k определяются с помощью уравнений (32) и (33) соответственно.

Для вычисления интеграла столкновений для переноса импульса Ω_v в (31) предлагается достаточно большое количество эмпирических уравнений [32]. Д. Райхенберг [38] высказал предположение, что $\lg\Omega_v$ является почти линейной функцией $\lg T_i^*$:

$$\Omega_v = a T_i^{*n}. \quad (34)$$

В качестве коэффициентов a и n многими специалистами предложено множество различных значений при разных диапазонах величины T_i^* . Согласно П. Нойфельду [39] интеграл столкновений можно представить в виде

$$\Omega_v = \frac{1,16145}{T_i^{*0,14874}} + \frac{0,52487}{e^{0,7732 T_i^*}} + \frac{2,16178}{e^{2,43787 T_i^*}}. \quad (35)$$

Не менее распространенным является уравнение, предложенное Н.А. Анфимовым [40]:

$$\Omega_v = 1,157 T_i^{*-0,1472}. \quad (36)$$

Помимо методов, сформулированных на теории Чепмена–Энскога, существуют методы, основанные на принципе соответственных состояний [32]. Одним из таких является метод И.Ф. Голубева [36], основанный на преобразовании формулы М. Траутца:

$$\mu_i = \begin{cases} \mu_{ci} T_{ri}^{0,965} & \text{при } T_{ri} < 1 \\ \mu_{ci} T_{ri}^{0,71+0,29/T_{ri}} & \text{при } T_{ri} > 1 \end{cases}, \quad (37)$$

где $T_{ri} = T/T_{ci}$ – приведенная температура; μ_{ci} – коэффициент динамической вязкости при критической температуре и атмосферном давлении, П. Последнее определяется следующим соотношением:

$$\mu_{ci} = 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{M_i^{1/2} P_{ci}^{2/3}}{T_{ci}^{1/6}}. \quad (38)$$

При вычислении вязкости для смеси газов хорошие результаты дает метод С. Вильке [41]:

$$\mu = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \mu_i}{\sum_{i=1}^N y_j \Phi_{ij}}, \quad (39)$$

где Φ_{ij} определяется выражением

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}. \quad (40)$$

Теплопроводность. Значения коэффициента теплопроводности, подобно значениям коэффициента вязкости, можно рассчитать согласно кинетической теории газов. Гиршфельдер, Берд и Кертисс [35] вывели уравнение для многоатомных газов с поправкой Эйкена, в котором бы учитывалась передача энергии между поступательными и внутренними степенями свободы молекул. Уравнение имеет вид:

$$\lambda_i = \frac{15}{4} \frac{R}{M_i} \mu_i \left(\frac{4}{15} \frac{C_{vi}}{R} + \frac{3}{5} \right), \quad (41)$$

где λ_i – теплопроводность, Вт/(м·К); C_{vi} – молярная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль·К).

Для определения коэффициента теплопроводности смеси газов можно воспользоваться эмпирическим уравнением, которое было предложено А. Васильевой [42] в 1904 г. и позже, в 1958 г., модифицировано Е. Мэсоном и С. Саксенон [43]. В форме, аналогичной теоретическому соотношению для вязкости, уравнение имеет вид:

$$\lambda = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^N y_j A_{ij}}, \quad (42)$$

где параметр A_{ij} определяется соотношением

$$A_{ij} = m \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}. \quad (43)$$

В качестве коэффициента m в уравнении (43) Мэсон и Саксен [43] сначала предложили $m=1,065$, позднее Тондон и Саксен [44] нашли, что $m=0,85$ [32]. В литературе [32] используется $m=1$.

Значение C_{vi} в (41) определяется из соотношения Р. Майера, которое справедливо для идеальных газов:

$$C_{vi} = C_{pi} - R. \quad (44)$$

Молярную теплоемкость i -го компонента при постоянном давлении C_{pi} вычисляют по выражению

$$C_{pi} = c_{pi} M_i, \quad (45)$$

где c_{pi} – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К). Значения удельных теплоемкостей c_{pi} для компонентов можно определить пу-

тем аппроксимации табличных данных из справочника по теплофизическим свойствам Н.Б. Варгафтика [45]. Для гипотетической компоненты C_{6+} возможно использование табличного значения близкого по молекулярной массе углеводорода н-Ундекана. Удельная теплоемкость смеси c_p вычисляется по выражению

$$c_p = \sum_{i=1}^N c_i c_{pi}, \quad (46)$$

где c_i – массовые доли компонентов.

Коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии характеризует скорость переноса вещества из одной области в другую. В фундаментальных исследованиях Гиршфельдера, Кертиса и Берда [35] молекулярной кинетической теории жидкостей и газов изложены выражения для коэффициентов диффузии бинарных смесей, самодиффузии и диффузии многокомпонентных систем. Формула расчета коэффициента диффузии многокомпонентных систем, согласно изложениям данных авторов, сложна и громоздка. Однако его поведение вполне корректно описывает упрощенная формула Вильке, полученная с использованием уравнения Стефана–Максвелла для многокомпонентных систем [46]:

$$D_i = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{y_j}{D_{ij}}}, \quad (47)$$

где D_i – эффективный коэффициент диффузии компонента i в смеси, $\text{см}^2/\text{с}$; D_{ij} – коэффициент бинарной диффузии системы компонентов i – j , $\text{см}^2/\text{с}$; y_i – мольные доли компонентов в смеси. Коэффициент бинарной диффузии согласно кинетической теории газов определяется выражением

$$D_{ij} = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3(M_i + M_j) / 2M_i M_j}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D}, \quad (48)$$

где Ω_D – интеграл столкновений для переноса масс (функция характеристической температуры $T_{ij}^* = kT / \varepsilon_{ij}$); σ_{ij} и ε_{ij} определяются следующими выражениями:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (49)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (50)$$

Эффективный коэффициент диффузии компонента в смеси характеризует скорость молекулярного переноса рассматриваемого компонента при конкретных условиях, зависит от коэффициентов бинарной диффузии каждой пары компонентов, а также от состава смеси.

Для вычисления интеграла столкновений Ω_D в (48) можно воспользоваться связями, предложенными в работах П. Нойфельда [39], Н.А. Анфимова [40]. По Н.А. Анфимову для интеграла столкновений при переносе массы вещества имеем:

$$\Omega_D = 1,074 T_{ij}^{*-0,1604}. \quad (51)$$

Уравнение П. Нойфельда:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T_{ij}^{*0,15610}} + \frac{0,19300}{e^{0,47635 T_{ij}^*}} + \frac{1,03587}{e^{1,52996 T_{ij}^*}} + \frac{1,76474}{e^{3,89411 T_{ij}^*}}. \quad (52)$$

Однако в характеристике локальных явлений в многокомпонентных системах важным является не только представление о взаимодействии отдельных компонентов, но и общая картина поведения системы. Согласно Гиршфельдеру, Кертиссу и Берду [35], динамическая вязкость однокомпонентной системы прямо пропорционально связана с её коэффициентом самодиффузии D_{ii} следующим соотношением:

$$D_{ii} = \frac{\mu_i}{\rho_i} \frac{6}{5} \frac{\Omega_V}{\Omega_D}. \quad (53)$$

Предположив, что молекулы газа физически идентичны, можно предложить данную формулу для определения коэффициента самодиффузии смеси в целом, где значения параметров потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия для смеси σ и ε определяются аналогично (49) и (50), т. е. σ вычисляется путем арифметического усреднения, а ε – геометрического:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i}{N}, \quad (54)$$

$$\varepsilon = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N \varepsilon_i}. \quad (55)$$

Таким образом, при принятом допущении коэффициент самодиффузии смеси D показал бы среднюю скорость диффузии смеси в целом.

Число Прандтля. Определение числа Прандтля (Pr) имеет большое значение не только для расчетов процессов и аппаратов химической технологии, но также и для оценки величины теплопроводности газов. Оно характеризует соотношение между интенсивностями переноса импульса и переноса тепла теплопроводностью в веществе. Число Прандтля определяется из соотношения

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}. \quad (56)$$

Здесь коэффициент теплопроводности берется вместе с коэффициентом динамической вязкости, с использованием которого он рассчитывался.

Число Шмидта. В процессах массообмена критерием, характеризующим относительную роль молекулярных процессов переноса количества движения и переноса массы примеси диффузией, является число Шмидта (Sc). Оно равно отношению коэффициента кинематической вязкости к коэффициенту диффузии вещества. В многокомпонентных системах обычно рассчитывают число Шмидта для каждой пары компонентов. Однако мы, используя коэффициент самодиффузии смеси, предлагаем найти и число Шмидта для смеси:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}. \quad (57)$$

Подставляя уравнение (53) в (57), можно получить выражение для числа Шмидта:

$$Sc = \frac{5 \Omega_D}{6 \Omega_V}. \quad (58)$$

Число Льюиса. Соотношение между интенсивностями переноса массы компонента диффузией и переноса теплоты теплопроводностью характеризует число Льюиса (Le). Как и число Шмидта в многокомпонентных системах, число Льюиса обычно рассчитывают для каждой пары компонентов. Для нашего случая оно рассчитывается для смеси в целом из следующего выражения [47]:

$$Le = \frac{\lambda}{\rho D c_p}. \quad (59)$$

Из формулы (58) следует:

$$Le = \frac{Sc}{Pr}. \quad (60)$$

Результаты исследования и их обсуждение

Валидация и верификация физико-математической модели для прогнозирования фазовых процессов. Модель первой ступени сепарации была построена на базе данных компонентного состава пластовой нефти Вынгапуровского месторождения, у которой плотность $\rho=817,4$ кг/м³ и молекулярная масса $M=91$ кг/кмоль [6].

При формулировке модели были приняты следующие допущения: режим стационарный; геометрия сепаратора не учитывается; расходы газа и жидкости постоянны; давление и температура в сепараторе постоянны ($T=0-70$ °C, $P=50-700$ кПа); система находится в термодинамическом равновесии; не учитываются тепловые потери через стенку сепаратора за счет температуры окружающей среды; гидравлическое сопротивление емкости и штуцеров сепаратора пренебрежимо малы; при анализе компонентного состава допускается диффузионное разделение смеси при замороженных химических реакциях между компонентами смеси.

В работе [6] представлена методика обоснования рационального режима сепарации скважинной продукции на примере месторождений ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» и расчетные результаты оптимизации этого процесса с помощью программного продукта «Газ-сепаратор». Однако отсутствует информация об экспериментальных данных промышленного сепаратора. Тем не менее были сравнены результаты нашего моделирования процесса сепарации с результатами [6] при одинаковых термобарических условиях: $P=0,6$ МПа и $T=15$ °C (табл. 1). В качестве термодинамического пакета, помимо уравнения состояния Пенга-Робинсона (PR), с целью сравнительного анализа, были использованы различные модели: уравнение

состояния Ли-Кеслера-Плокера (LKP), полуэмпирическая модель Грейсона-Стрида (GS), уравнение Ренона-Праусница (NRTL). Алгоритмы решения данных моделей достаточно громоздки, и из-за недостатком места мы их не приводим. Некоторые детали алгоритмов могут быть найдены в [24].

Таблица 1. Проверка на адекватность построенной модели сепаратора

Table 1. Validation and verification of mathematical model

Компонент Component	Компонентный состав выходящего потока газа в программе HYSYS Off-gas component composition in the program HYSYS				Компонентный состав выходящего потока газа в программе «Газ-сепаратор» [6] Off-gas component composition in the program «Gaz – separator» [6]
	PR	LKP	NRTL	GS	
Двуокись углерода Carbon dioxide	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09
Азот Nitrogen	0,83	0,76	0,85	0,81	0,82
Метан Methane	65,48	61,75	66,58	63,83	65,19
Этан Ethane	13,00	13,88	13,27	13,11	13,26
Пропан Propane	13,67	16,16	13,28	14,48	13,23
Изобутан i-Butane	1,98	2,20	1,74	2,07	2,15
н-Бутан n-Butane	2,63	2,88	2,34	2,89	3,08
Изонептан i-Pentane	0,47	0,47	0,37	0,50	0,39
н-Пентан n-Pentane	0,39	0,38	0,31	0,43	0,33
C ₆₊ высшие C ₆₊ higher	1,46	1,43	1,17	1,79	1,46
Среднее расхождение, % Average divergence, %	6,82	9,57	8,38	11,43	–

Из табл. 1 видно, что наилучшую корреляцию с результатами работы [6] дало уравнение состояния Пенга-Робинсона, тем самым подтвердив свое превосходство над другими уравнениями. При этом стоит отметить, что концентрации легких углеводородов (метан, этан, пропан), углеводородов C₆₊высшие и неуглеводородных компонентов в выходящем потоке газа хорошо коррелируют с данными работы [6], а концентрации бутанов и пентанов имеют относительно высокое расхождение. Это объясняется отсутствием достаточно полной информации входных данных промышленного сепаратора и различием методов расчета. Тем не менее среднее расхождение с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона составляет 6,82 %.

Для проверки адекватности вышеперечисленных методов по определению вязкости сравнили по-

лученные результаты для чистых веществ с экспериментальными данными из [45]. Вычисления коэффициентов динамической вязкости азота, этана, пропана, бутанов и пентанов проводились для $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, метана – для $T=27\text{ }^{\circ}\text{C}$, двуокиси углерода – для $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также для атмосферного давления. Сравнительный анализ показал, что наилучшую корреляцию при расчете вязкости чистых веществ с экспериментальными данными дает метод Чепмена–Энскога с применением уравнения Нойфельда при вычислении Ω_v (относительная погрешность 2,63 %). Чуть большее расхождение наблюдается у метода Голубева (соответствующая погрешность 4,95 %), а у метода Чепмена–Энскога с применением уравнения Анфимова при вычислении Ω_v наблюдается достаточно высокое расхождение (погрешность 33,67 %). Средняя погрешность значений, полученных с помощью HYSYS, относительно экспериментальных данных составила всего 2,26 %, что подтверждает достоверность результатов, полученных с помощью данного программного продукта.

С целью валидации и верификации получаемых результатов расчета теплопроводности по корреляции (41) сравнили результаты вычислений для чистых веществ с экспериментальными данными из [46]. Расчеты коэффициентов теплопроводности проводились для $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферного давления. В качестве коэффициента динамической вязкости в (41) были использованы три варианта: по методу Голубева, по методу Чепмена–Энскога с применением уравнений Нойфельда и Анфимова при решении Ω_v . Таким образом, сравнительный анализ показал, что наилучшую корреляцию при расчете теплопроводности чистых веществ с экспериментальными данными дает использование вязкости, полученной с помощью метода Голубева. Чуть большее расхождение наблюдается у вязкости Чепмена–Энскога с применением уравнения Нойфельда при вычислении Ω_v , а у вязкости Чепмена–Энскога с применением уравнения Анфимова при вычислении Ω_v наблюдается достаточно высокое расхождение. Расхождение значений HYSYS с экспериментальными данными, в отличие от случая с вязкостью, относительно высокое. Экспериментальный материал, относящийся к теплопроводности газов, невелик и в большинстве случаев недостаточно точен [46]. Поэтому имеет смысл доверять результатам расчетов HYSYS, в силу того что расчет теплопроводности в нём проводится на базе табличных параметров (ацентрический фактор, молекулярный вес и идеальная теплоемкость) всех имеющихся библиотечных компонентов [24].

Для оценки достоверности вычислений теплоемкостей сравнили свои результаты с данными из HYSYS. Сравнение показало, что полученные расчетные значения C_p на базе табличных значений [45] хорошо коррелируют с результатами, полученными в среде HYSYS. Среднее расхождение составляет 8,44 %.

Для оценки достоверности результатов применения уравнений Анфимова и Нойфельда при вычислении Ω_v и Ω_D в (53) вычислили коэффициенты самодиффузии некоторых отдельных компонентов и сравнили с экспериментальными данными. Согласно оценкам более достоверные результаты при расчете самодиффузии чистых веществ дает использование уравнения Нойфельда при решении Ω_v и Ω_D (средняя погрешность 9,05 %).

Результаты расчета фазового равновесия. В рамках определенных термобарических условий, согласно цели исследования, построены поверхности, описывающие эволюцию концентраций компонентов выходящего потока газа в зависимости от изменений полей температур и давлений. Некоторые из этих данных представлены на рис. 1.

Следует отметить, что существуют условия, при которых значения концентрации каждого компонента в HYSYS остаются неизменными. Эти условия имеют место в плоскости изобары $P=50\text{ кПа}$ при температурах $T\approx 30\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, в плоскости изобары $P=100\text{ кПа}$ при температурах $T\approx 50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в плоскости изотермы $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлениях $P\approx 50\text{--}200\text{ кПа}$. Данные условия находятся за пределами двухфазной области – в области однофазного ненасыщенного газового состояния, т. е. в той области, где фазовое равновесие невозможно. Поэтому HYSYS показывает одинаковые компонентные составы в выходящих из сепаратора паровом и жидком потоках, т. е. константа фазового равновесия $K_i=1$ для всех компонентов. Детали поведения концентраций данных компонент представлены в табл. 2.

Настоящее исследование показывает существенную роль в процессах сепарации механизмов диффузии, обусловленных как прямыми (концентрационная и тепловая диффузия), так и скрещивающимися (термодиффузия, диффузионная теплопроводность и динодиффузия) эффектами [48]. Они неразрывно существуют в многокомпонентных неизоэнтальпических системах. Поэтому в прикладных расчетах компонентного состава в указанном диапазоне изменений термобарических условий рекомендуется учитывать весь спектр мелкомасштабных взаимодействий между компонентами смеси.

Для верификации модели в данной работе выполнено сравнение компонентного состава газа при условиях, аналогичных данным из [6] ($P=0,6\text{ МПа}$, $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$), с компонентным составом газа при предлагаемых условиях ($P=0,7\text{ МПа}$, $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Таким образом, установлено, что применив данные условия к существующему сепаратору, удаётся снизить концентрации тяжелых углеводородов ($C_{4+\text{высшие}}$) в выходящем потоке газа до 48,41 %.

Результаты расчета теплофизических свойств. Ниже приведены результаты расчетов теплофизических свойств газовой смеси по представленным выше методикам (рис. 2–8). В силу отсутствия от-

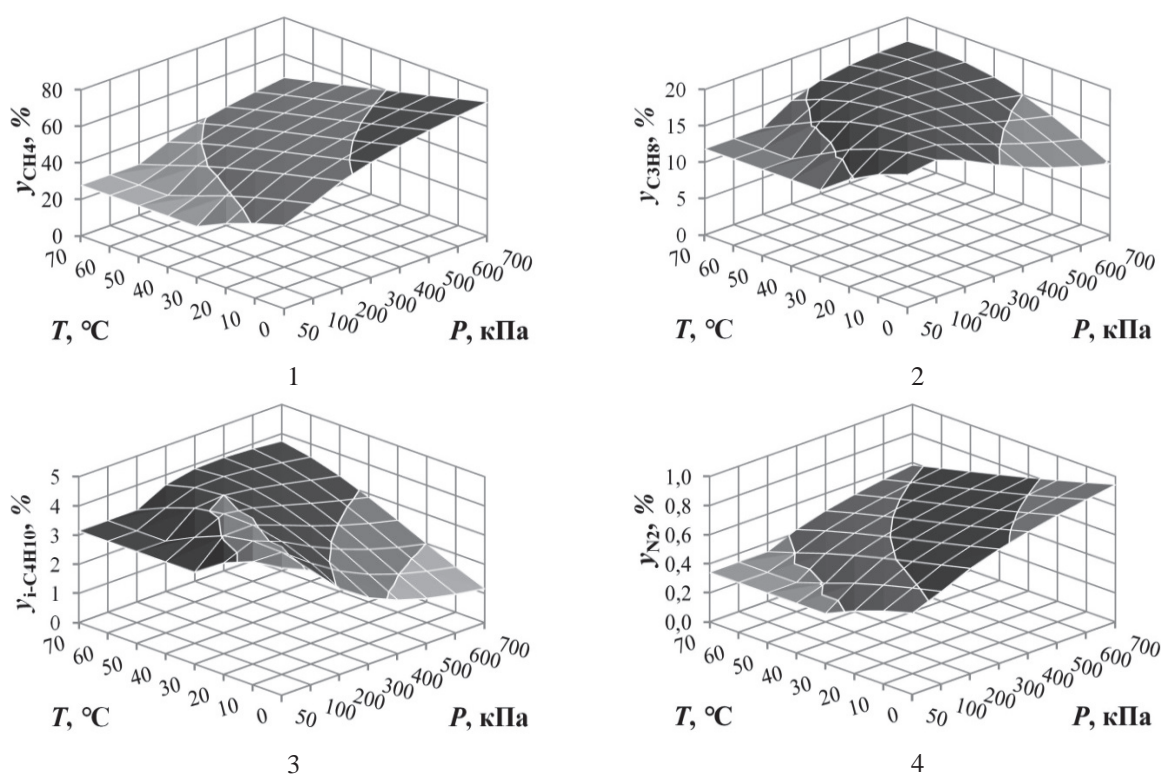


Рис. 1. Эволюции концентраций компонентов газовой смеси в зависимости от изменения температуры и давления: 1) метана; 2) пропана; 3) изобутана; 4) азота

Fig. 1. Evolutions of gas mixture component concentrations depending on change of temperature and pressure of: 1) methane; 2) propane; 3) i-butane; 4) nitrogen

Таблица 2. Описание эволюции концентраций компонент в выходящем потоке газа в зависимости от изменений температуры и давления

Table 2. Description of evolution of component concentration in gas mixture depending on temperature and pressure change

Компонент Component	Плоскости изотерм Isothermal planes	Плоскости изобар Isobaric planes
Метан Methane	Во всех изотермах с увеличением давления концентрация возрастает Concentration is rising at pressure increase in all isotherms	Во всех изобарах с увеличением температуры концентрация убывает Concentration is declining at temperature increase in all isobars
Пропан Propane	В изотермах $T = \{0, 10, 20, 30, 40, 50, 60\}$ °C имеются экстремумы при $P = \{100, 100, 200, 300, 300, 400, 600\}$ кПа соответственно. В изотерме $T = 70$ °C концентрация с увеличением давления возрастает In isotherms $T = \{0, 10, 20, 30, 40, 50, 60\}$ °C there are extremums at $P = \{100, 100, 200, 300, 300, 400, 600\}$ kPa, respectively. In isotherm $T = 70$ °C the concentration is rising at pressure increase	В изобаре $P = \{50, 100\}$ кПа концентрация с увеличением температуры убывает, а в изобарах $P = \{200, 300, 400, 500, 600, 700\}$ кПа имеются экстремумы при $T = \{10, 20, 30, 40, 50, 60\}$ °C соответственно In isobars $P = \{50, 100\}$ kPa the concentration is declining at temperature increase, and in isobars $P = \{200, 300, 400, 500, 600, 700\}$ kPa there are extremums at $T = \{10, 20, 30, 40, 50, 60\}$ °C, respectively
Изобутан i-Butane	В изотермах $T = \{20, 30, 40, 50, 60, 70\}$ °C имеются экстремумы при $P = \{100, 200, 200, 300, 400, 500\}$ кПа соответственно. В остальных изотермах концентрация с увеличением давления убывает In isotherms $T = \{20, 30, 40, 50, 60, 70\}$ °C there are extremums at $P = \{100, 200, 200, 300, 400, 500\}$ kPa, respectively. In other isotherms the concentration is declining at pressure increase	В изобарах $P = \{100, 200, 300, 400\}$ кПа имеются экстремумы при $T = \{20, 40, 50, 60\}$ °C соответственно. В изобаре $P = 50$ кПа с увеличением температуры концентрация убывает, а в изобарах $P = \{500, 600, 700\}$ кПа – возрастает In isobars $P = \{100, 200, 300, 400\}$ kPa there are extremums at $T = \{20, 40, 50, 60\}$ °C, relatively. In isobar $P = 50$ kPa the concentration is declining at temperature increase, and in isobars $P = \{500, 600, 700\}$ kPa it is rising
Азот Nitrogen	Поведение аналогично метану Behavior is similar to methane	

дельной экспериментальной информации, необходимой для замыкания соотношений к расчету теплофизических свойств, в качестве эталонных данных принимались результаты вычислений в программе HYSYS, так как результаты, полученные в данной программе, показывают очень точное согласие с экспериментальными данными. Средние расхождения результатов расчета вязкости методом Голубева и методом Чепмена–Энскога с результатами HYSYS составили 13,82 % и 18,72 % соответственно (рис. 2).

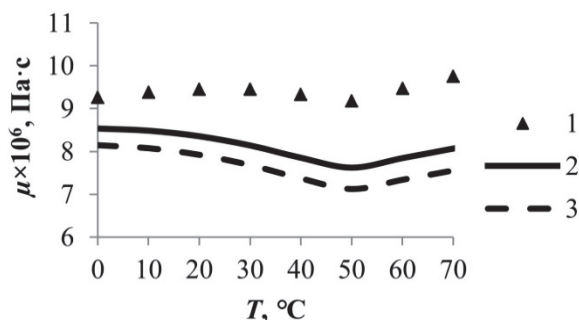


Рис. 2. Зависимость коэффициента динамической вязкости газовой смеси от температуры при атмосферном давлении: 1 – в HYSYS; 2 – μ , по методу Голубева; 3 – μ , по методу Чепмена–Энскога

Fig. 2. Dependence of dynamic viscosity of gas mixture on temperature at the atmospheric pressure: 1 – in the program HYSYS; 2 – μ , by the Golubev's method; 3 – μ , by the Chapman–Enskog method

Важно отметить, что тенденции изменений вычисленных значений коэффициентов динамической вязкости различными методами повторяют тенденцию изменения значений, полученных с помощью программного продукта HYSYS, в зависимости от изменения температуры. На рис. 2 можно увидеть, что в пределах $T \approx 0–50$ °C существует нелинейная зависимость, а при $T \approx 50–70$ °C имеем практически линейную зависимость. Это объясняется переходом системы в сепараторе в однофазное ненасыщенное газовое состояние и, соответственно, постоянством компонентного состава в указанной области температур.

Результаты расчетов коэффициента теплопроводности смеси показали очень близкие значения с результатами HYSYS при $m=1$ в уравнении (43). Здесь погрешность в его расчетах, при использовании методов соответствующих состояний и статистической механики, составила, соответственно, 1,14 % и 3,33 % (рис. 3).

Для отдельных компонентов вычислили эффективные коэффициенты диффузии по формуле Вильке (47), результаты которых приведены на рис. 4.

Как видно на рис. 4, распределения эффективных коэффициентов диффузии всех компонентов с изменением температуры ведут себя аналогичным образом: при $T \approx 0–50$ °C убывают, а при $T \approx 50–70$ °C наблюдается относительное постоян-

ство значений. У подобных по структуре углеводородов распределения почти совпадают, поэтому некоторые из них не были включены в график. Линия эффективного коэффициента диффузии азота лежит очень близко к кривой этана, поэтому она не была включена в графики тоже. Наибольшие значения среди всех компонентов наблюдаются у двуокиси углерода, а наименьшие – у метана.

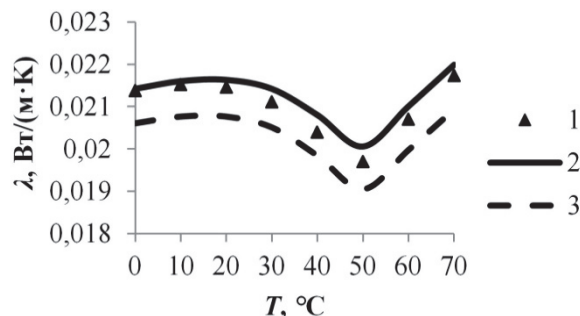


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности газовой смеси от температуры при атмосферном давлении: 1 – в HYSYS; 2 – μ , по методу Голубева; 3 – μ , по методу Чепмена–Энскога

Fig. 3. Dependence of thermal conductivity coefficient of gas mixture on temperature at the atmospheric pressure: 1 – in the program HYSYS; 2 – μ , by the Golubev's method; 3 – μ , by the Chapman–Enskog method

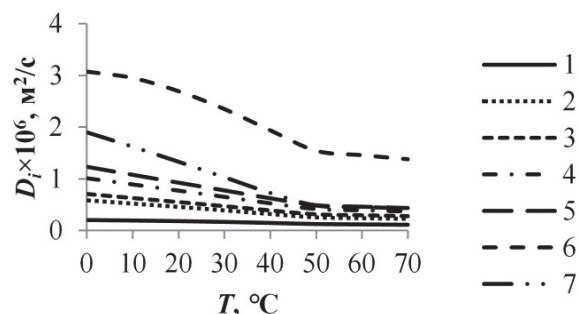


Рис. 4. Эффективные коэффициенты диффузии компонентов газовой смеси в зависимости от температуры при атмосферном давлении: 1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – изобутан; 5 – изопентан; 6 – двуокись углерода; 7 – C_{6+} высшие

Fig. 4. Effective diffusion coefficients of gas mixture components in dependence of the temperature at the atmospheric pressure: 1 – methane; 2 – ethane; 3 – propane; 4 – i-butane; 5 – i-pentane; 6 – carbon dioxide; 7 – C_{6+} higher

По вычисленным различными методами коэффициентам динамической вязкости газовой смеси были рассчитаны коэффициенты самодиффузии смеси (рис. 5).

Интегралы столкновений в данном случае для смеси определялись по усредненным значениям параметров потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия (54) и (55). В случае использования коэффициентов динамических вязкостей, полученных методом Голубева и с помощью HYSYS, соотношения интегралов столкновений

Ω_v/Ω_D в уравнении (53) принимались равными 1,1, так как они практически не зависят от температуры. Используя данные коэффициенты самодиффузии, вычислили критерии подобия для многокомпонентной системы (рис. 6–8).

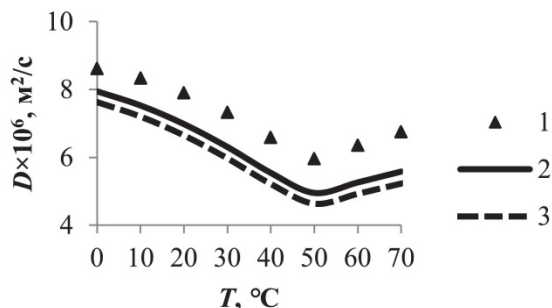


Рис. 5. Коэффициент самодиффузии газовой смеси в зависимости от температуры при атмосферном давлении: 1 – μ_i по HYSYS; 2 – μ_i по методу Голубева; 3 – μ_i по методу Чепмена–Энскога

Fig. 5. Self-diffusion coefficients of gas mixture in dependence to the temperature at the atmospheric pressure: 1 – μ_i by the program HYSYS; 2 – μ_i by the Golubev's method; 3 – μ_i by the Chapman–Enskog method

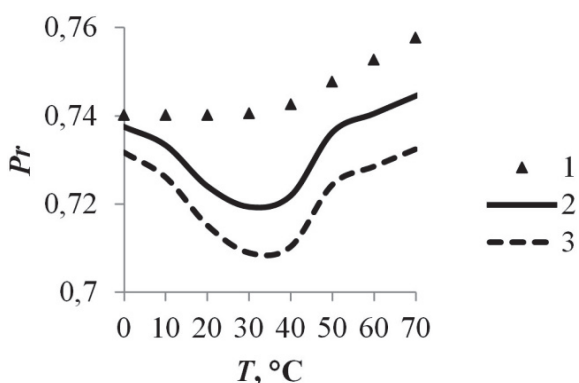


Рис. 6. Зависимость числа Прандтля от температуры при атмосферном давлении: 1 – μ_i по HYSYS; 2 – μ_i по методу Голубева; 3 – μ_i по методу Чепмена–Энскога

Fig. 6. Prandtl number for gas mixture in dependence to the temperature at the atmospheric pressure: 1 – μ_i by the program HYSYS; 2 – μ_i by the Golubev's method; 3 – μ_i by the Chapman–Enskog method

Из рис. 6–8 видно, что все три критерия слабо зависят от

температуры. Важно отметить, что результаты их расчетов ограничены диапазоном соответствующих значений для реальных газов [47, 49, 50]. В случае вычисления числа Прандтля поправочный коэффициент m при определении коэффициента теплопроводности газовой смеси подбирался таким образом, чтобы получить близкие значения с HYSYS. Установлена идентичность распределений чисел Шмидта для вязкостей, полученных с помощью подхода Голубева и методик HYSYS. Число Льюиса для всех комплексов определений коэффициентов вязкости и диффузии ограничено ди-

апазоном порядка единицы, что характерно для многих горючих газов. Это косвенно подтверждает идентичность распределений профилей температуры и компонентного состава в аналогичных условиях процесса сепарации.

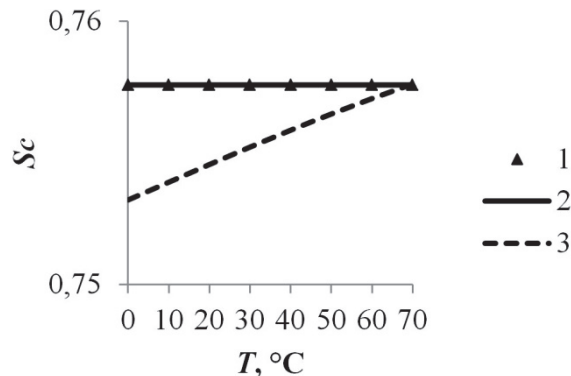


Рис. 7. Зависимость числа Шмидта от температуры при атмосферном давлении: 1 – μ_i по HYSYS; 2 – μ_i по методу Голубева; 3 – μ_i по методу Чепмена–Энскога

Fig. 7. The Schmidt number for gas mixture in dependence to the temperature at the atmospheric pressure: 1 – μ_i by the program HYSYS; 2 – μ_i by the Golubev's method; 3 – μ_i by the Chapman–Enskog method

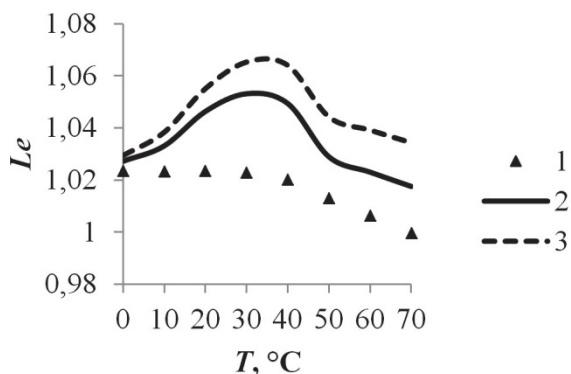


Рис. 8. Зависимость числа Льюиса от температуры при атмосферном давлении: 1 – μ_i по HYSYS; 2 – μ_i по методу Голубева; 3 – μ_i по методу Чепмена–Энскога

Fig. 8. The Lewis number for gas mixture in dependence to the temperature at the atmospheric pressure: 1 – μ_i by the program HYSYS; 2 – μ_i by the Golubev's method; 3 – μ_i by the Chapman–Enskog method

Закключение

Представленные результаты исследования и их детальный анализ позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Показано, что эволюция процессов, определяющих изменения концентраций метана, углеводородов C_{6+} высшего, азота и двуокиси углерода в выходящем потоке газа в зависимости от изменения температуры и давления происходят монотонно, а концентрации этана, пропана, бутанов и пентанов, как в плоскостях изобар, так и в плоскостях изотерм, имеют экстремальные области максимальных значений.

2. Выявлено, что при условиях $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=700\text{ кПа}$ сепарационного процесса удастся снизить концентрации тяжелых углеводородов ($C_{4+\text{высшие}}$) в выходящем потоке газа до 48,41 %.
3. Результаты прогноза теплофизических свойств, полученных с помощью метода статистической механики и метода соответственных состояний, успешно коррелируют с данными результатов расчетов по HYSYS.
4. Расчеты критериев подобия (чисел Прандтля, Шмидта и Льюиса) определяются диапазонами

соответствующих значений для реальных газов.

Стоит отметить, что в многокомпонентных системах фазовые процессы вполне успешно предсказываются используемой математической моделью. В подобных смесях интенсифицируются механизмы переноса тепла и массы, как за счет прямых, так и скрепляющих эффектов [48]. Однако пренебрежение последними способно заметно исказить картину сепарации в смесях с переменными термобарическими условиями и фазовыми эффектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: Грааль, 2002. – 572 с.
2. Khamukhin A.A., Nikolayev E.V. Modeling of Gas Multistage Separation to Increase Stock Tank Oil // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 1040. – P. 508–512.
3. Khamukhin A.A., Nikolayev E.V. Numerical Simulation of Gas Evolution from Oil-in-Water Flow for Multistage Separation // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 685. – P. 257–261.
4. Nikolayev E.V., Kharlamov S.N. Detailed Modelling of Hydrocarbonaceous Media Separation Process // *Applied Mechanics and Materials*. – 2016. – V. 835. – P. 315–320.
5. Kylling O.W. Optimizing separator pressure in a multistage crude oil production plan. Dis. Master of Science in Eng. Cybernetic. Norw. Univ. of Science and Technol., 2009. 76 p.
6. Леонтьев С.А., Марченко А.Н., Фоминых О.В. Обоснование рациональных технологических параметров подготовки скважинной продукции Вынгапуровского месторождения // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. – 2012. – № 3. – С. 211–221. URL: http://ogbus.ru/authors/LeontievSA/LeontievSA_1.pdf (дата обращения: 15.04.2014).
7. Mahsakazemi. Optimization of Oil and Gas Multi Stage Separators Pressure to Increase Stock Tank Oil // *Oriental J. of Chemistry*. – 2011. – V. 27. – № 4. – P. 1503–1508. URL: <http://orientjchem.org/download/Mahsakazemi/OJCVO27I04P1503-1508.pdf> (дата обращения: 13.03.2013).
8. Ahmed W.H., Badr H.M., Al-Sarkhi A. Experimental investigation of oil-water partial separation using a controlled tee junction // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – V. 143. – P. 187–198.
9. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO_2 mixtures: Review of experimental data and theoretical models / H. Li, O. Wilhelmsen, Y. Lv, W. Wang, J. Yan // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2011. – V. 5. – P. 1119–1139.
10. Mohammad-Aghaie D., Papari M.M., Ebrahimi A.R. Determination of Transport Properties of Dilute Binary Mixtures Containing Carbon Dioxide through Isotropic Pair Potential Energies // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 3. – P. 274–286.
11. Brown N.J., Bastien L.A.J., Price P.N. Transport properties for combustion modeling // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – V. 37. – P. 565–582.
12. Глумов Д.Н., Стрекалов А.В. Способ расчета динамической вязкости газов в широком диапазоне давлений // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. – 2011. – № 1. – С. 194–210. URL: http://ogbus.ru/authors/Glumov/Glumov_1.pdf (дата обращения: 23.10.2015).
13. Taghizadeh M., Eftekhari M. Improved Correlations for Prediction of Viscosity of Iranian Crude Oils // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 22. – № 3. – P. 346–354.
14. Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils / F. Sanchez-Minero, G. Sanchez-Reyna, J. Ancheyta, G. Marroquin // *Fuel*. – 2014. – V. 138. – P. 193–199.
15. A FORTRAN computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties / R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller. – SANDIA, 1986. – 39 p.
16. Experimental measurement of the effective diffusion and thermodynamic coefficients for binary gas mixture in porous media / H. Davarzani, M. Marcoux, P. Costesque, M. Quintard // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65. – P. 5092–5104.
17. Davarzani H., Marcoux M., Quintard M. Theoretical predictions of the effective thermodynamic coefficients in porous media // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2010. – V. 53. – P. 1514–1528.
18. Abbasi A., Saghir M.Z., Kawaji M. Study of thermodynamic diffusion of carbon dioxide in binary mixtures of n-butane & carbon dioxide and n-dodecane & carbon dioxide in porous media // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2011. – V. 50. – P. 124–132.
19. Bringuier E. Simple ideas about thermodynamic diffusion in binary liquid mixture // *Comptes Rendus Mecanique*. – 2013. – V. 341. – P. 365–371.
20. Srinivasan S., Saghir M.Z. Experimental approaches to study thermodynamic diffusion – a review // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2011. – V. 50. – P. 1125–1137.
21. Rahman M.A., Saghir M.Z. Ground based measurement and theoretical calculation of Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2013. – V. 49. – P. 31–39.
22. Rahman M.A., Saghir M.Z. Thermodynamic diffusion or Soret effect: Historical review // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – V. 73. – P. 693–705.
23. Eslamian M., Saghir M.Z., Bou-Ali M.M. Investigation of the Soret effect in binary, ternary and quaternary hydrocarbon mixtures: New expressions for thermodynamic diffusion factors in quaternary mixtures // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2010. – V. 49. – P. 2128–2137.
24. HYSYS Simulation Basis // Aspen Technology, Inc., 2005. – 527 p.
25. HYSYS User Guide // Aspen Technology, Inc., 2005. – 533 p.
26. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
27. Фаловский В.И., Хорошев А.С., Шахов В.Г. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13. – № 3. – С. 120–125.
28. Kou J., Sun S. Unconditionally stable methods for simulating multi-component two-phase interface models with Peng–Robinson equation of state and various boundary conditions // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 2016. – V. 291. – P. 158–182.

29. Использование различных уравнений состояния для расчета равновесия в системах «пар-жидкость» под высоким давлением / В.С. Кулик, А.М. Чионов, С.А. Коршунов, К.А. Казак, А.С. Казак // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2013. – № 3. – С. 8–12.
30. Wilson G.M. A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculation // AIChE Natl. Meeting. – Cleveland, Ohio, 1969.
31. Фоминых О.В. Исследование фазовых равновесий углеводородов и обоснование метода их расчета для снижения потерь нефти при разработке месторождений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2001. – 23 с.
32. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
33. Rachford H.N., Rice J.D. Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium // Journal of Petroleum Technology. – 1952. – V. 4. – P. 19–20.
34. Акберов Р.Р. Особенности расчета фазового равновесия пар-жидкость многокомпонентных систем при использовании уравнения Соав-Редлиха-Квонга // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45. – № 3. – С. 329–335.
35. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 933 с.
36. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей. – М.: Физматгиз, 1959. – 377 с.
37. Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.E. Molecular parameters for normal fluids. Lennard-Jones 12–6 potential // Ind. Eng. Chem. Fundamen. – 1966. – V. 5. – № 3. – P. 356–363.
38. Reichenberg D. New methods for the estimation of the viscosity coefficients of pure gases at moderate pressures (with particular reference to organic vapors) // AIChE J. – 1975. – V. 21. – P. 181–183.
39. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals for the Lennard-Jones (12–6) potential // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 57. – P. 1100–1102.
40. Анфимов Н.А. Ламинарный пограничный слой в многокомпонентной смеси газов // Известия академии наук СССР. Механика и машиностроение. – 1962. – № 1. – С. 25–31.
41. Wilke C.R. A Viscosity Equation for Gas Mixtures // The Journal of Chemical Physics. – 1950. – V. 18. – P. 517–519.
42. Wassiljewa A. Wärmeleitung in Gasgemischen // Physikalische Zeitschrift. – 1904. – V. 5. – P. 737–742.
43. Mason E.A., Saxena S.C. Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures // Phys. Fluids. – 1958. – V. 1. – P. 361–369.
44. Tondon P.K., Saxena S.C. Thermal conductivity of ternary gas mixtures // Chemical Physics Letters. – 1970. – V. 7. – P. 621–623.
45. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
46. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. – М.; Л.: Химия, 1966. – 536 с.
47. Вильямс Ф.А. Теория горения. – М.: Наука, 1971. – 616 с.
48. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 429 с.
49. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
50. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.

Поступила 12.07.2016 г.

Информация об авторах

Николаев Е.В., аспирант кафедры транспорта и хранения нефти и газа Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Харламов С.Н., доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры транспорта и хранения нефти и газа Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 532:536

RESEARCH OF MULTICOMPONENT HYDROCARBON SYSTEMS SEPARATION IN MODES OF FUNCTIONING OF OIL PRELIMINARY PREPARATION EQUIPMENT

Eugenii V. Nikolayev¹,
nickolaev_evgeny@mail.ru

Sergey N. Kharlamov¹,
kharsn@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The techniques of separation driving in rheologically complex hydrocarbon media, which are based on modern multiparametric models, are topical and form a basis for obtaining valuable empirical information on multicomponent viscous media flow. Therefore, the research field, related to prediction of phenomena and regularities of separation, is relevant and practically significant for design and operation of equipment for oil and gas preliminary preparation.

The main aim of the study is to determine the regularities of separation in hydrocarbon media within the framework of equilibrium thermodynamics; to give recommendations for practice of applied calculations of component composition under separation of multicomponent mixture at following thermobaric conditions: the temperature is $T \approx 0-70$ °C and pressure is $P \approx 50-700$ kPa.

The methods used in the study: thermodynamic models in HYSYS software such as Peng–Robinson equation of state, Lee–Kesler–Plocker equation of state, NRTL equation, Grayson–Streed semi-empirical model; method of statistical mechanics (Chapman–Enskog method); method of corresponding state (Golubev's method); similarity theory.

The results. The authors have studied the features of separation modeling in hydrocarbon media within the thermodynamic equilibrium and discussed the approaches to calculation of phase equilibrium in multicomponent systems. Regularities and peculiarities of changes in structure of gas mixture depending on temperature and pressure were studied. It was shown that for some separation modes there are conditions of non-monotonic change of structure with extremums that influence significantly the physical properties and intensity of exchange processes of heat and mass transfer in multicomponent hydrocarbon media. The authors calculated thermal and physical properties of gas mixture by different methods. The results were compared with the data obtained by the program Aspen HYSYS and with the experimental data.

Key words:

Multicomponent system, hydrocarbon media, separation, modeling, thermodynamics, thermal and physical properties.

REFERENCES

1. Brusilovsky A.I. *Fazovyie prevrashcheniia pri razrabotke mestorozhdenii nefti i gaza* [Phase transitions when developing oil and gas fields]. Moscow, Graal Publ., 2002. 572 p.
2. Khamukhin A.A., Nikolayev E.V. Modeling of Gas Multistage Separation to Increase Stock Tank Oil. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 508–512.
3. Khamukhin A.A., Nikolayev E.V. Numerical Simulation of Gas Evolution from Oil-in-Water Flow for Multistage Separation. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 685, pp. 257–261.
4. Nikolayev E.V., Kharlamov S.N. Detailed Modelling of Hydrocarbonaceous Media Separation Process. *Applied Mechanics and Materials*, 2016, vol. 835, pp. 315–320.
5. Kylling O.W. *Optimizing separator pressure in a multistage crude oil production plan*. Dis. Master of Science in Eng. Cybernetic, Norw. Univ. of Science and Technol., 2009. 76 p.
6. Leontiev S.A., Marchenko A.N., Fominykh O.V. Basis of preparation of technological parameters of rational production borehole field Vyngapurovskoe. *Oil and Gas Business*, 2012, no. 3, pp. 211–221. Available at: http://ogbus.ru/authors/LeontievSA/LeontievSA_1.pdf/ (accessed 15 April 2014). In Rus.
7. Mahsakazemi. Optimization of Oil and Gas Multi Stage Separators Pressure to Increase Stock Tank Oil. *Oriental J. of Chemistry*, 2011, vol. 27, no. 4, pp. 1503–1508. Available at: <http://orientjchem.org/download/Mahsakazemi/OJCVO27I04P1503-1508.pdf/> (accessed 13 March 2013).
8. Ahmed W.H., Badr H.M., Al-Sarkhi A. Experimental investigation of oil-water partial separation using a controlled tee junction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, vol. 143, pp. 187–198.
9. Li H., Wilhelmsen O., Lv Y., Wang W., Yan J. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO₂ mixtures: review of experimental data and theoretical models. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, vol. 5, pp. 1119–1139.
10. Mohammad-Aghaie D., Papari M.M., Ebrahimi A.R. Determination of Transport Properties of Dilute Binary Mixtures Containing Carbon Dioxide through Isotropic Pair Potential Energies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 3, pp. 274–286.
11. Brown N.J., Bastien L.A.J., Price P.N. Transport properties for combustion modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37, pp. 565–582.
12. Glumov D.N., Strekalov A.V. Methods of calculating the dynamic viscosity of gases in a wide range of pressures. *Oil and Gas Business*, 2011, no. 1, pp. 194–210. Available at: http://ogbus.ru/authors/Glumov/Glumov_1.pdf/ (accessed 23 October 2015). In Rus.
13. Taghizadeh M., Eftekhari M. Improved Correlations for Prediction of Viscosity of Iranian Crude Oils. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 22, no. 3, pp. 346–354.
14. Sanchez-Minero F., Sanchez-Reyna G., Ancheyta J., Marroquin G. Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils. *Fuel*, 2014, vol. 138, pp. 193–199.
15. Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M.E., Miller J.A. A FORTRAN computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. *SANDIA*, 1986. 39 p.
16. Davarzani H., Marcoux M., Costesque P., Quintard M. Experimental measurement of the effective diffusion and thermodiffusion coefficients for binary gas mixture in porous media. *Chemical Engineering Science*, 2010, vol. 65, pp. 5092–5104.

17. Davarzani H., Marcoux M., Quintard M. Theoretical predictions of the effective thermodiffusion coefficients in porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, vol. 53, pp. 1514–1528.
18. Abbasi A., Saghir M.Z., Kawaji M. Study of thermodiffusion of carbon dioxide in binary mixtures of n-butane & carbon dioxide and n-dodecane & carbon dioxide in porous media. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, vol. 50, pp. 124–132.
19. Bringuier E. Simple ideas about thermodiffusion in binary liquid mixture. *Comptes Rendus Mecanique*, 2013, vol. 341, pp. 365–371.
20. Srinivasan S., Saghir M.Z. Experimental approaches to study thermodiffusion – A review. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, vol. 50, pp. 1125–1137.
21. Rahman M.A., Saghir M.Z. Ground based measurement and theoretical calculation of Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2013, vol. 49, pp. 31–39.
22. Rahman M.A., Saghir M.Z. Thermodiffusion or Soret effect: Historical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 73, pp. 693–705.
23. Eslamian M., Saghir M.Z., Bou-Ali M.M. Investigation of the Soret effect in binary, ternary and quaternary hydrocarbon mixtures: New expressions for thermodiffusion factors in quaternary mixtures. *International Journal of Thermal Sciences*, 2010, vol. 49, pp. 2128–2137.
24. HYSYS Simulation Basis. Aspen Technology, Inc., 2005. 527 p.
25. HYSYS User Guide. Aspen Technology, Inc., 2005. 533 p.
26. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, vol. 15, pp. 59–64.
27. Falovsky V.I., Khoroshev A.S., Shakhov V.G. The modern approach to phase-behavior predictions of hydrocarbon systems by means of the Peng–Robinson equation of state. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 120–125. In Rus.
28. Kou J., Sun S. Unconditionally stable methods for simulating multi-component two-phase interface models with Peng–Robinson equation of state and various boundary conditions. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2016, vol. 291, pp. 158–182.
29. Kulik V.S., Chionov A.M., Korshunov S.A., Kazak K.A., Kazak A.S. Using various equations of state for calculating equilibrium in the systems «steam–liquid» under high pressure. *Truboprovodny transport: teoriya i praktika*, 2013, no. 3, pp. 8–12. In Rus.
30. Wilson G.M. A Modified Redlich–Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculation. *AIChE Natl. Meeting*. Cleveland, Ohio, 1969.
31. Fominykh O.V. *Issledovanie fazovykh ravnovesiy uglevodorodov i obosnovanie metoda ikh rascheta dlya snizheniya poter nefti pri razrabotke mestorozhdeniy*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Research of phase equilibria of hydrocarbons and justification of the calculation method to reduce losses of oil at oil field development. Cand. Diss. Abstract]. Tyumen, 2001. 23 p.
32. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. New York, McGraw-Hill, 1977. 688 p.
33. Rachford H.H., Rice J.D. Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, 1952, vol. 4, pp. 19–20.
34. Akberov R.R. Osobennosti rascheta fazovogo ravnovesiya par–zhidkost mnogokomponentnykh sistem pri ispolzovanii uravneniya Soava–Redliha–Kvonga [Calculating the vapor–liquid phase equilibrium for multicomponent systems using the Soave–Redlich–Kwong equation]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2011, vol. 45, no. 3, pp. 329–335.
35. Hirshfelder J.O., Curtis C.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York, John Wiley and Sons, 1954. 1219 p.
36. Golubev I.F. *Vjazkost gazov i gazovykh smesey* [Viscosity of gases and gas mixtures]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1959. 377 p.
37. Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.E. Molecular parameters for normal fluids. Lennard–Jones 12–6 potential. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966, vol. 5, no. 3, pp. 356–363.
38. Reichenberg D. New methods for the estimation of the viscosity coefficients of pure gases at moderate pressures (with particular reference to organic vapors). *AIChE J.*, 1975, vol. 21, pp. 181–183.
39. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals for the Lennard–Jones (12–6) potential. *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, pp. 1100–1102.
40. Anfimov N.A. Laminarny pogrannichny sloy v mnogokomponentnoy smesi gazov [Laminar boundary layer in a multicomponent gas mixture]. *Izvestiya akademii nauk SSSR, Mekhanika i mashinostroenie*, 1962, no. 1, pp. 25–31.
41. Wilke C.R. A Viscosity Equation for Gas Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, vol. 18, pp. 517–519.
42. Wassiljewa A. Wärmeleitung in Gasgemischen [Thermal conductivity of gas mixtures]. *Physikalische Zeitschrift*, 1904, vol. 5, pp. 737–742.
43. Mason E.A., Saxena S.C. Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures. *Phys. Fluids*, 1958, vol. 1, pp. 361–369.
44. Tondon P.K., Saxena S.C. Thermal conductivity of ternary gas mixtures. *Chemical Physics Letters*, 1970, vol. 7, pp. 621–623.
45. Vargaftik N.B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey* [Directory of thermal and physical properties of gases]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 720 p.
46. Bretshnayder S. *Svoystva gazov i zhidkostey* [Properties of gases and liquids]. Moscow, Leningrad, Khimiya Publ., 1966. 536 p.
47. Vilyams F.A. *Teoriya goreniya* [Combustion Theory]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 616 p.
48. De Groot S.R., Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam, North-Holland; New York, John Wiley and Sons, 1962. 510 p.
49. Kogan V.B. *Teoreticheskie osnovy tipovykh protsessov khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical engineering unit operations]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 592 p.
50. Potekhin V.M., Potekhin V.V. *Osnovy teorii khimicheskikh protsessov tekhnologii organicheskikh veshchestv i neftepererabotki* [Foundations of chemical processes theory of organic matter and petroleum technology]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2007. 944 p.

Received: 12 July 2016.

Information about the authors

Eugenii V. Nikolayev, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey N. Kharlamov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.