

О.Ю.БАТАЛИН
А.И.БРУСИЛОВСКИЙ
М.Ю.ЗАХАРОВ

ФАЗОВЫЕ
РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМАХ
ПРИРОДНЫХ
УГЛЕ-
ВОДОРОДОВ



МОСКВА "НЕДРА" 1992

УДК 547.2.03:536.7

Предприятие-спонсор — ГГК "Газпром"

Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. — М.: Недра, 1992. 272 с.: ил. — ISBN 5-247-02595-4.

Впервые с единых методологических позиций современной физико-химической термодинамики изложены методы описания равновесия пар — жидкость, пар — жидкость — твердое тело и выпадения парафинов в системах, содержащих значительное количество неуглеводородных компонентов. Приведены методы расчета и алгоритмы, позволяющие моделировать фазовое состояние систем природных углеводородов в процессе разработки и эксплуатации залежей.

Для научных работников, занимающихся разработкой и эксплуатацией нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений.

Табл. 41, ил. 66, список лит. — 58 назв.

Б 2503010400 — 232
043(01) — 92 308—92

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Баталин Олег Юрьевич
Брусиловский Александр Иосифович
Захаров Михаил Юрьевич

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Заведующий редакцией И.Е. Игнатьева
Редактор издательства О.А. Латышева
Обложка художника Б.К. Силаева
Художественный редактор М.Г. Иванова
Технические редакторы Е.А. Вишнякова, Е.Н. Новикова
Корректор Н.А. Громова
Операторы Ю.А. Савельёва, Л.Н. Жучкова
ИБ 9089

Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 18.06.92. Формат 60 x 88 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура "Пресс-роман". Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,64. Усл. кр.-отт. 16,88. Уч.-изд. л. 17,94. Тираж 950 экз. Зак. № 1442 /2950-2. Набор выполнен на наборно-пишущей машине

Издательство "Недра", 125047 Москва, Тверская застава, 3.

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
Министерство печати и информации Российской Федерации.
109033 Москва, Волочаевская ул., 40

ISBN 5-247-02595-4

© О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский,
М.Ю. Захаров, 1992

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья.

Данная монография посвящена изложению современных методов математического моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств нефтегазоконденсатных систем. Наряду с обобщением опубликованных в данной области работ отечественных и зарубежных ученых, существенное место в книге занимают новые результаты исследований авторов.

В монографии подробно описывается новое кубическое уравнение состояния, являющееся обобщением известных уравнений состояния и существенно повышающее точность расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств природных смесей. Особое внимание уделяется новым подходам в моделировании фазового равновесия и свойств систем природных углеводородов при высоких давлениях.

Излагаются разработанные в последние годы модели и методы, позволяющие рассчитывать условия выпадения твердых парафинов.

В книге описываются эффективные алгоритмы и особенности вычислительных процессов расчета фазового равновесия многокомпонентных систем. Все излагаемые методы расчета апробированы и реализованы авторами в виде комплексов программ для современных ЭВМ.

А.И. Брусиловским написаны гл. 1–5, О.Ю. Баталиным и М.Ю. Захаровым — гл. 6 и 7.

Г л а в а 1

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО ВИДА

1.1. Основные виды уравнений состояния

Методы описания фазового равновесия природных углеводородов

В течение многих десятилетий во всем мире проводятся интенсивные исследования, направленные на развитие методов описания фазового равновесия систем природных углеводородов. В значительной степени направленность этих исследований определялась потребностями практики: необходимостью повышения качества проектирования и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений, определения оптимальных технологических условий промысловой обработки, транспортировки и дальнейшей заводской переработки добываемого сырья.

Можно выделить три основных направления, доминировавших в разное время при математическом моделировании парожидкостного равновесия нефтегазоконденсатных смесей.

1. Использование принципа давления сжаждения. Это эмпирический подход, активно применяющийся до середины 70-х годов. В своей первооснове данный метод является графоаналитическим. Его использование оказалось весьма успешным при моделировании процессов промысловой обработки добываемого сырья. Однако наличие в смеси диоксида углерода и сероводорода снижает точность расчета парожидкостного равновесия по данному методу. Некоторые исследователи применяют его и в настоящее время.

2. Разработка комбинированных методов, основанных на применении уравнений состояния для описания свойств паровой фазы и теории регулярных растворов для расчета коэффициентов активности компонентов смеси в жидкой фазе. Среди этих методов наибольшее распространение получил метод ЧАО и Сидера, опубликованный в 1961 г. и применяющийся для моделирования процессов промысловой сепарации нефти и газа. При более высоких давлениях резко возрастает погрешность вычисления коэффициента активности компонента в жидкой фазе, что приводит к неправильному описанию парожидкостного равновесия.

3. Применение единых уравнений состояния для описания свойств существующих равновесных фаз. Метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе.

Расчет фазового равновесия с применением уравнений состояния основан на строгом применении классических положений термодина-

ники многокомпонентных систем – равенство химических потенциалов (летучестей) компонента смеси во всех существующих фазах.

Для чистого вещества уравнение состояния одновременно описывает свойства паровой и жидкой фаз на линии насыщения (при давлении упругости паров). Для многокомпонентной системы уравнение состояния является термодинамической моделью равновесных паровой и жидкой фаз в отдельности.

Используя единое уравнение состояния, можно рассчитать не только компонентные составы равновесных фаз, но и термодинамически согласованные теплофизические свойства (энталпию, энтропию, изобарную и изохорную теплоемкости, дифференциальный и интегральный дроссель-эффект и др.). К преимуществам единых уравнений состояния относится также возможность расчета фазового равновесия смесей, состоящих как из углеводородов различного строения, так и многих неуглеводородных веществ. Добавим, что применение уравнений состояния позволяет моделировать не только двухфазное парожидкостное, но и многофазное равновесие (например, пар–жидкость–жидкость, пар–жидкость–твердое тело).

Учитывая сказанное, становится очевидным, почему с середины 70-х годов применение единых уравнений состояния стало основным направлением математического моделирования фазового равновесия систем природных углеводородов. Главная задача этого исследовательского направления – создание надежного и достаточно простого уравнения состояния.

Следует подчеркнуть, что к уравнениям состояния, используемым для расчета парожидкостного равновесия и калорических свойств природных нефтегазоконденсатных систем, предъявляются специфические требования. В состав природных смесей входят углеводороды различного строения (парафиновые, нафтеновые, ароматические) и неуглеводородные вещества (сероводород, диоксид углерода, азот и др.). Следовательно, уравнение состояния должно достоверно описывать свойства разнообразных смесей, состоящих из перечисленных компонентов. При этом давление может принимать значения от десятых долей до многих десятков единиц МПа, а температура – от менее 200 до 400 К и выше. Указанные пределы отражают термобарические условия, в которых могут находиться многокомпонентные системы в залежах природных углеводородов, в скважинах при добыче, в технологических сооружениях при транспортировке, промысловой обработке и заводской переработке добываемого сырья. В то же время с инженерной точки зрения при расчетах для природных смесей вполне допустима погрешность в несколько процентов, поскольку исходная информация не представляется с большей точностью.

К настоящему времени предложено большое число уравнений состояния для описания свойств систем природных углеводородов [31]. Эти уравнения можно разделить на два основных вида: многокоэффициентные и кубические.

Многокоэффициентные уравнения

Теоретической базой многокоэффициентных уравнений состояния служит уравнение состояния в вириальной форме

$$pv/(RT) = 1 + B/v + C/v^2 + D/v^3 + \dots, \quad (1.1)$$

где p — давление; v — молярный объем; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; B, C, D, \dots — второй, третий, четвертый и т.д. вириальные коэффициенты.

Уравнение состояния (1.1) — теоретически обоснованное уравнение, полученное Майером и Н.Н. Боголюбовым для газов малой плотности.

Вириальные коэффициенты чистых веществ зависят только от температуры и отражают различные особенности вещества. Например, коэффициент B учитывает парные, коэффициент C — тройные, коэффициент D — четвертные взаимодействия частиц.

Вириальные коэффициенты вычисляют на основании законов статистической механики. Основой для расчета служат соотношения, устанавливающие зависимость энергии взаимодействия сферических молекул от расстояния между ними и их расположения.

Для расчета свойств вещества при давлении, не превышающем половину критического давления, сумму в правой части выражения (1.1) можно ограничить слагаемым со вторым вириальным коэффициентом. Значения B для многих газов табулированы или выражены в виде функции $B=B(T)$.

Существуют сложности при определении вириальных коэффициентов более высокого порядка. Это делает невозможным применение вириального уравнения для описания состояний веществ при больших плотностях, когда разложение по плотности как по малому параметру неосуществимо.

В связи с этим создаются эмпирические уравнения состояния, в которых давление представлено в виде полинома от плотности вещества с коэффициентами, зависящими от температуры. Такие уравнения содержат экспоненциальный член, введенный для компенсации членов более высокого порядка вириального уравнения.

Из этого вида уравнений состояния большое распространение при моделировании парожидкостного равновесия и теплофизических свойств смесей легких углеводородов получили 8-коэффициентное уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина (BWR, 1951 г.) и его модификации. Наиболее удачной модификацией уравнения BWR явилось 11-коэффициентное уравнение состояния Старлинга — Хана (SH, 1972 г.).

$$\begin{aligned} p &= RT\rho + (B_0 RT - A_0 - C_0/T^2 + D_0/T^3 - E_0/T^4)\rho^2 + \\ &+ (RTb - a - d/T)\rho^3 + a(a + d/T)\rho^6 + (c\rho^3/T^2)(1 + \gamma\rho^2) \times \\ &\times \exp(-\gamma\rho^2), \end{aligned} \quad (1.2)$$

где A_0 , B_0 , C_0 , D_0 , E_0 , a , b , c , d , a , γ – коэффициенты; ρ – молярная плотность.

При расчете свойств смесей 4 из 11 коэффициентов вычисляют с применением поправочных коэффициентов бинарного взаимодействия. Для использования уравнения SH при расчете парожидкостного равновесия природных смесей Старлинг и Хан получили корреляционные зависимости коэффициентов уравнения состояния от критических давления и температуры и ацентрического фактора веществ.

Кубические уравнения

Расчеты парожидкостного равновесия многократно проводят при композиционном моделировании процессов, происходящих в залежах при разработке месторождений природных углеводородов, а также при проектировании технологических процессов промысловой подготовки и заводской переработки добываемого сырья. Поэтому наряду с точностью расчетов существенное значение имеет и сокращение необходимого для проведения расчетов времени ЭВМ.

Многокоэффициентные уравнения BWR и SH достаточно сложны, для получения корней этих уравнений требуются итерационные процедуры. Для инженерных расчетов более удобны кубические (относительно объема) уравнения состояния. Их теоретической основой является знаменитое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова вида выгодно отличаются от уравнения BWR и его модификаций простотой и возможностью аналитического определения корней. При этом кубические уравнения состояния зачастую не только не уступают, но и превосходят многокоэффициентные уравнения по точности предсказания термодинамических свойств чистых веществ и их смесей. Это направление в разработке и применении уравнений состояния для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств нефтегазоконденсатных смесей в последние 20 лет стало доминирующим.

1.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Форма уравнения

В 1873 г. голландский физик Я.Д. Ван-дер-Ваальс сформулировал уравнение состояния, ставшее основой для крупного направления в развитии методов моделирования свойств реальных газов и жидкостей:

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT, \quad (1.3)$$

где a , b – коэффициенты.

При выводе уравнения (1.3) Ван-дер-Ваальс впервые учел силы взаимодействия молекул и объем, занимаемый молекулами. Концепция Ван-дер-Ваальса основана на предположении, что давление p в системе складывается из действия сил отталкивания между молекулами p_R и действия сил притяжения между ними p_A . Эти внутренние силы взаимодействия молекул, получившие название Ван-дер-Ваальсовых сил, действуют в противоположных направлениях.

Член, учитывающий действие сил отталкивания p_R , согласно Ван-дер-Ваальсу, описывается уравнением для твердых сферических молекул

$$p_R = RT/(v - b), \quad (1.4)$$

где b — эффективный молекулярный объем (согласно теоретическим расчетам Ван-дер-Ваальса он должен в 4 раза превышать действительный объем молекул вещества).

Действие сил притяжения определяется следующим уравнением:

$$p_A = -a/v^2, \quad (1.5)$$

где a — коэффициент, отражающий действие межмолекулярных сил притяжения; v — молярный объем.

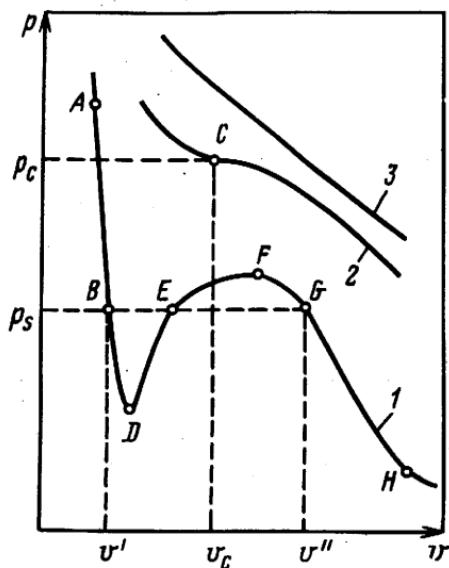
Вид изотерм

На рис. 1.1 схематично представлена изотерма $ABDEFGH$ уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова вида в докритических условиях (кривая I). Эта изотерма характерна для всех кубических уравнений и имеет вид s -образной кривой, непрерывной для жидкой и паровой фаз. В 1875 г. английский физик Дж. К. Максвелл показал, что площади BDE и EFG равны между собой. В соответствии с этим положением давление насыщения p_s и объемы существующих паровой v'' и жидкой v' фаз можно установить посредством пересечения кривой $ABDEFGH$ горизонтальной линией таким образом, чтобы площади областей BDE и EFG были равны. Данное условие получило название "правило Максвелла". Математически оно записывается следующим образом:

$$\int_v^{v''} p dv - p_s (v'' - v') = 0. \quad (1.6)$$

Точки B и G (см. рис. 1.1) соответствуют молярным объемам жидкости и пара, находящихся в равновесии при давлении насыщения p_s и заданной температуре. Участки BD и GF характеризуют метастабильное состояние фаз, достигаемое экспериментально, а участок DEF — область, физически нереализуемую для чистого вещества, так как соответствует изменениям давления и объема в одном и том же направлении.

Рис. 1.1. Изотермы кубического уравнения состояния при температуре ниже (кривая 1), равной (кривая 2) и выше (кривая 3) критической



нии при постоянной температуре. Поэтому средний корень (точка E) физического толкования не имеет.

При давлениях, превышающих p_s , молярный объем жидкой фазы описывается ветвью, частью которой является отрезок AB , а молярный объем паровой фазы — ветвью, которой принадлежит отрезок GH .

Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса является кубическим относительно объема, то любая изотерма в докритических условиях имеет один или три действительных положительных корня, в то время как сверхкритические изотермы (см. рис. 1.1, кривая 3) имеют лишь один действительный положительный корень. Если моделируются pVT -свойства жидкой фазы, то при наличии трех действительных корней ее объему соответствует наименьший из положительных корней, а при вычислении свойств паровой фазы — наибольший из положительных корней.

Точка C на критической изотерме (см. рис. 1.1, кривая 2) обозначает критическую точку. Соответствующие этой точке координаты (p_c, v_c) являются критическими давлением и объемом. Критическая точка чистого вещества — точка перегиба функции $p = p(v)$. Математически точка перегиба характеризуется равенством нулю первой и второй производной давления по объему при критических температуре и объеме

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{\substack{T=T_c \\ v=v_c}} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{\substack{T=T_c \\ v=v_c}} = 0. \quad (1.7)$$

Это означает, что для соответствия условиям критического состояния, а также для описания паровой и жидкой фаз требуется уравнение как минимум третьей степени по объему.

Коэффициенты уравнения

Применение условий в критической точке (1.7) дает следующие выражения для коэффициентов a и b уравнения (1.3):

$$a = 3 p_c v_c^2 = 27 R^2 T_c^2 / (64 p_c), \quad (1.8)$$

$$b = v_c/3 = R T_c / (8 p_c). \quad (1.9)$$

Подставив выражения (1.8), (1.9) в уравнение состояния (1.3) и приняв $p = p_c$, $T = T_c$, $v = v_c$, получим, что коэффициент сжимаемости в критической точке $z_c = p_c v_c / (R T_c) = 0,375$ и согласно уравнению Ван-дер-Ваальса не зависит от характеристик вещества.

Приведенная форма уравнения

Используя выражения (1.8), (1.9), можно записать уравнение (1.3) в приведенном виде

$$(p_r + 3/v_r^2)(3v_r - 1) = 8T_r, \quad (1.10)$$

где $p_r = p/p_c$; $T_r = T/T_c$; $v_r = v/v_c$ – соответственно приведенные давление, температура и объем вещества.

Уравнение (1.10) содержит только безразмерные приведенные параметры и числовые коэффициенты, постоянные для всех веществ. Величины, характеризующие природу вещества, в это уравнение не входят. Это означает, что если вещества имеют одинаковые приведенные давление и температуру, то они имеют и одинаковый приведенный объем.

Записав уравнение состояния (1.3) при помощи приведенных переменных в виде выражения (1.10), Ван-дер-Ваальс тем самым впервые сформулировал классический принцип соответственных состояний, согласно которому вещества, характеризующиеся одинаковыми значениями двух приведенных параметров, находятся в соответственных состояниях, т.е. обладают всеми одинаковыми приведенными параметрами.

Весьма подробно классический принцип соответственных состояний и его развитие изложены А.Ю. Намиотом [16].

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса сыграло выдающуюся роль в теории жидкости и газа. На его основе были качественно предсказаны многие закономерности термодинамического поведения реального газа – фазовые переходы, критические явления, эффект Джоу-

ля—Томсона и др. Уравнение Ван-дер-Ваальса послужило основой для создания и развития теории термодинамического подобия.

Однако в количественном отношении уравнение Ван-дер-Ваальса обладает существенными недостатками. Неправильно отражается температурная зависимость термодинамических величин. К примеру, из уравнения (1.3) следует линейная зависимость давления от температуры вдоль изохор, что не согласуется с экспериментальными данными. Из этого уравнения также неправильно следует, что изохорная теплоемкость c_v реального газа не зависит от плотности, так как $(\partial c_v / \partial v)_T = (\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$.

Вириальная форма уравнения

Если уравнение состояния (1.3) переписать в виде $p = RT / (v - b) - a/v^2$ и правую часть разложить в ряд по $1/v$, то получим уравнение Ван-дер-Ваальса в вириальной форме

$$p v / RT = 1 + \frac{b - a / RT}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3}. \quad (1.11)$$

Из выражения (1.11) следует, что третий и старшие вириальные коэффициенты не зависят от температуры, что не соответствует действительности.

Направления модификации уравнения

Основываясь на разработанном Ван-дер-Ваальсом теоретически обоснованном уравнении состояния, на протяжении всего прошедшего времени многие исследователи в разных странах модифицировали это уравнение состояния с целью более точного количественного описания термодинамических свойств веществ и их смесей.

В основном модификации касались членов уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающего действие сил притяжения. Его в общем случае можно записать следующим образом:

$$p_A = -a(T)/g(v), \quad (1.12)$$

где $a(T)$ — зависящий от температуры коэффициент, который отражает действие межмолекулярных сил притяжения; $g(v)$ — функция молярного объема. Модифицировали как $a(T)$, так и $g(v)$.

В последнее время уделяется внимание преобразованиям и членам уравнения Ван-дер-Ваальса p_R (1.4), учитывающего действие сил отталкивания. В этих исследованиях, наоборот, член, учитывающий действие сил притяжения, в уравнении оставляют в первоначальном виде, а член $RT/(v - b)$ заменяют членом, который находят при помощи модели "возмущенной твердой сферы". В справочнике [26] отмечается, что эти уравнения изучены и проверены не столь подробно, как уравнение

BWR и наиболее распространенные уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова вида, в которых модифицировался член p_A . Более того, они не всегда имеют теоретические обоснования, так как потенциалам жесткой сферы и прямоугольной ямы присущ исключительно эмпирический характер. Однако, безусловно, исследования в этом направлении весьма перспективны.

К настоящему времени опубликовано очень большое число модификаций уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Они отражены в специальных аналитических обзорах кубических уравнений состояния [8, 26, 31].

Ограничимся тем, что проследим эволюцию уравнений состояния Ван-дер-Ваальсова вида, сыгравших значительную роль в повышении точности описания фазового равновесия и теплофизических свойств систем природных углеводородов и нашедших широкое применение в инженерной практике.

1.3. Уравнение Редлиха–Квонга и его модификации

Форма уравнения

Большим шагом вперед в моделировании термодинамических свойств газов стало уравнение состояния Редлиха – Квонга (RK, 1949 г.)

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0,5} v (v + b)}, \quad (1.13)$$

где a, b – коэффициенты.

Коэффициенты уравнения

Коэффициенты уравнения (1.13) были получены исходя из условий в критической точке (1.7) и вычисляются по выражениям

$$a = 0,42747 R^2 T_c^{2,5} / p_c, \quad b = 0,08664 RT_c / p_c. \quad (1.14)$$

Для расчета по уравнению (1.13) свойств многокомпонентных систем Редлих и Квонг предложили вычислять его коэффициенты следующим образом:

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^N y_i a_i^{0,5} \right)^2; \quad b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (1.15)$$

где N – общее число компонентов в смеси; y_i – молярная доля i -го компонента в смеси; a_i, b_i – коэффициенты чистого i -го компонента.

Редлих отмечает, что, разрабатывая уравнение состояния, они не руководствовались какими-либо определенными теоретическими обоснованиями, поэтому его можно рассматривать как удачную эмпирическую

модификацией уравнения Ван-дер-Ваальса. Введение температурной зависимости $T^{0,5}$ в знаменатель члена p_A позволило существенно улучшить описание pVT -свойств газов, в частности, второго вириального коэффициента. Вследствие изменения знаменателя более близким к реальным значениям стало значение коэффициента сжимаемости в критической точке. Если для уравнения Ван-дер-Ваальса оно равно 0,375, то для уравнения RK оно стало равным 0,333(3) в связи с заменой v^2 в знаменателе члена p_A на $v(v + b)$.

Естественно, что повышение точности pVT -зависимостей привело к более точному расчету коэффициента летучести газов. Это было использовано ЧАО и Сидером в 1961 г., которые взяли уравнение RK за основу моделирования свойств паровой фазы при создании комбинированного метода расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем.

Используя уравнение RK, Эдмистер в 1968 г. разработал ряд диаграмм для коэффициентов сжимаемости и летучести. Следует, однако, отметить, что уравнение RK адекватно описывает pVT -свойства газовой фазы лишь при весьма умеренных давлениях. В первом приближении это уравнение можно по точности сравнить с уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом. Отсюда вытекает, что уравнение RK дает удовлетворительные результаты при таких термобарических условиях, когда приведенный объем вещества превышает 2.

Таким образом, уравнение RK широко использовалось для расчета свойств паровой (газовой) фазы как чистых веществ, так и смесей парафиновых углеводородов. Однако при использовании уравнения RK для смесей веществ, состоящих из молекул различного строения, а также при описании свойств жидкой фазы погрешность расчетов резко возрастает.

Совершенствованию уравнения (1.13) посвящено значительное число исследований.

Модификация Вильсона (RKW)

В 1964 г. Вильсон предложил при расчете парожидкостного равновесия вычислять по уравнению (1.13) летучести как в паровой, так и в жидкой фазах. С этой целью он модифицировал коэффициент a . Из выражения (1.14) следует, что

$$a = 4,934 T_r^{-1,5} b R T^{1,5}. \quad (1.16)$$

В 1966 г. Вильсон рекомендовал применять следующую зависимость:

$$a = 4,934 [1 + (1,45 + 1,62 \omega) (T_r^{-1} - 1)] T_r^{-0,12} b R T^{1,5}. \quad (1.17)$$

Для получения выражения (1.17) были использованы значения коэффициента Риделя для различных веществ. Этот коэффициент оп-

ределяется наклоном кривой давления насыщенного пара в критической точке [18].

Отметим, что если при расчете коэффициента a по выражению (1.16) вещество характеризуется двумя параметрами — критическими давлением и температурой, то для использования зависимости (1.17) требуется знание третьего параметра — ацентрического фактора ω . Введение третьего параметра стало важным шагом в совершенствовании кубических уравнений состояния. Остановимся на этом несколько подробнее.

Двухпараметрическая классическая форма принципа соответственных состояний, рассмотренная выше при описании уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, справедлива лишь для молекул, обладающих шаровой симметрией, не имеющих дипольных моментов и не проявляющих квантовых эффектов, т.е. для неполярных веществ. В остальных случаях необходимо введение дополнительных безразмерных параметров. В качестве третьего параметра Питцером был введен так называемый "ацентрический фактор", который определяется исходя из зависимости приведенного давления пара от приведенной температуры.

Из классической формулировки принципа соответственных состояний следует универсальность зависимости приведенного давления пара p_s'' от приведенной температуры T_r . Однако поскольку двухпараметрическая форма принципа соответственных состояний справедлива лишь для веществ, состоящих из частиц с шаровой симметрией, то и универсальная зависимость $p_s'' = p_s''(T_r)$ будет соблюдаться достаточно точно лишь для таких веществ. Вещество с молекулами, отклоняющимися от шаровой симметрии, будет иметь значение приведенного давления пара, отклоняющееся от значения, соответствующего универсальной зависимости при такой же температуре. Величина этого отклонения при приведенной температуре $T_r = 0,7$ и была принята Питцером за третий параметр. Согласно универсальной зависимости, при приведенной температуре $T_r = 0,7$ приведенное давление $p_{sr}'' = 0,1$. Ацентрический фактор ω данного вещества есть разность между десятичным логарифмом приведенного давления насыщенного пара при $T_r = 0,7$ для вещества, подчиняющегося универсальной зависимости, и десятичным логарифмом приведенного давления пара данного вещества при той же приведенной температуре:

$$\omega = \lg 0,1 - \lg p_{sr}'' (T_r = 0,7) = 1 - \lg p_{sr}'' (T_r = 0,7). \quad (1.18)$$

Если значение приведенного давления пара вещества при $T_r = 0,7$ не отличается от его значения на универсальной кривой, то $\omega = 0$. Чем сильнее форма молекул вещества отклоняется от шаровой симметрии, тем больше ацентрический фактор [18].

Таким образом, Вильсон стал первым исследователем, который ввел ацентрический фактор в качестве третьего параметра для расче-

та коэффициентов уравнения состояния. Использование этого параметра, учитывающего асимметрию молекул, стало важным шагом в развитии кубических уравнений состояния.

Результаты проведенного С.Д. Барсуком (1973 г.) анализа показали, что при расчете парожидкостного равновесия бинарных систем на основе уравнения Редлиха–Квонга–Вильсона (RKW) при низких температурах существенно снижаются коэффициенты распределения этана и более тяжелых углеводородов и завышаются — метана и азота при температуре выше 203 К.

Модификация Чу и Прауснитца

Чу и Прауснитц (1968 г.) предложили при расчете по уравнению (1.13) применять следующие выражения для вычисления коэффициентов a и b чистых веществ:

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2,5} / p_c; \quad b = \Omega_b R T_c / p_c, \quad (1.19)$$

где Ω_a и Ω_b — безразмерные коэффициенты, зависящие от температуры.

Для моделирования свойств смеси веществ Чу и Прауснитц вычисляют коэффициент b по правилу аддитивности (1.15), а для расчета коэффициента a используют среднегеометрическое правило смещения

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij}, \quad (1.20)$$

где a_{ij} определяют следующим образом:

$$a_{ij} = \Omega_{a,ij} R^2 T_{C,ij}^{2,5} / p_{C,ij}, \quad (1.21)$$

$$\Omega_{a,ij} = 0,5 (\Omega_{a,i} + \Omega_{a,j}), \quad (1.22)$$

$$p_{C,ij} = z_{C,ij} R T_{C,ij} / v_{C,ij}, \quad (1.23)$$

$$v_{C,ij} = [0,5 (v_{C,i}^{1/3} + v_{C,j}^{1/3})]^3, \quad (1.24)$$

$$z_{C,ij} = 0,291 - 0,08 \omega_{ij}, \quad (1.25)$$

$$\omega_{ij} = 0,5 (\omega_i + \omega_j). \quad (1.26)$$

При вычислении $T_{C,ij}$, входящего в уравнение (1.21), Чу и Прауснитц использовали среднегеометрическое правило смещения с введением поправочного параметра — коэффициента парного взаимодействия:

$$T_{C,ij} = (1 - k_{ij}) (T_{c,i} T_{c,j})^{0,5}. \quad (1.27)$$

Для расчета значений k_{ij} нескольких пар веществ использовались, как это делается и в настоящее время, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию соответствующих бинарных систем.

Значения величин Ω_a и Ω_b для различных веществ отличаются и тем в большей степени отстают от универсальных значений, вытекающих из условий (1.7), чем в большей степени данное вещество не подчиняется двухпараметрической форме теоремы соответственных состояний. Чу и Прауснитц определяли значения Ω_a и Ω_b в отдельности для каждой из фаз, пользуясь экспериментальными pVT -данными на линии насыщения вещества.

Фактически такой подход означает использование двух уравнений типа (1.13) с различными значениями коэффициентов. Одно из этих уравнений моделирует свойства газовой (паровой) фазы вещества, а другое — жидкой фазы.

Чу и Прауснитц не рекомендовали использовать коэффициенты Ω_a и Ω_b , найденные по результатам экспериментального изучения объемного поведения веществ при условиях насыщения жидкости, для расчета летучести веществ в жидкой фазе. Поэтому уравнение (1.13) использовалось ими лишь для описания термодинамических свойств паровой фазы, а для расчета свойств жидкой фазы применялась теория регулярных растворов.

Модификация Иоффе и Зудкевича

Иоффе и Зудкевич (1970 г.) описали способ расчета коэффициентов Ω_a и Ω_b , основанный на использовании данных экспериментального изучения парожидкостного равновесия чистых веществ. При этом, в отличие от способа Чу и Прауснитца, использовалось условие равенства летучестей паровой и жидкой фаз вещества на линии насыщения. Результаты расчетов показали, что для большинства углеводородов, находящихся в жидком состоянии, значения коэффициентов Ω_a и Ω_b почти не меняются с температурой. В то же время значения этих коэффициентов для паровой фазы сильно зависят от температуры. Иоффе и Зудкевич показали, что при расчете парожидкостного равновесия для вычисления летучести вещества в паровой фазе можно использовать значения коэффициентов Ω_a и Ω_b , полученные для описания свойств жидкой фазы.

Модификация Симонэ и Бехара (RKSБ)

Симонэ и Бехар (1976 г.) привели корреляционные выражения для расчета коэффициентов Ω_a и Ω_b . Для вычисления значений этих коэффициентов необходимо знать критическую температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор вещества ω :

$$\Omega_a = \Omega_b \Omega_{ab}, \quad \Omega_b = \Omega_b^0 + \Omega_b' (T_r - 1) + \Omega_b'' (T_r - 1)^2, \quad (1.28)$$

где

$$\Omega_b^0 = 0,0826 - 0,0122 \omega, \Omega_b' = 0,0220 - 0,0127 \omega,$$

$$\Omega_b'' = -0,0072 - 0,02905 \omega, \Omega_{ab} = 5,06364 + \omega(8,81715 T_r^{-1} - 8,10914).$$

Обозначим модификацию уравнения (1.13), использующую для вычисления коэффициентов a и b выражения (1.19), (1.28), по имени их авторов, PKSB.

Опыт применения для систем природных углеводородов

Уравнение состояния Редлиха–Квонга (1.13) с коэффициентами в форме (1.19) нашло применение в инженерной практике. В 1979 г. Ярборо использовал обобщенные зависимости для упругости паров, плотностей насыщенных пара и жидкости для получения зависимостей Ω_a и Ω_b от приведенной температуры и ацентрического фактора (рис. 1.2). Эти зависимости резко возрастают при приближении к критической точке. Для температур выше критической Ярборо принял значения ($\Omega_a = 0,42747$ и $\Omega_b = 0,08664$), в точности соответствующие уравнению RK.

В тестовых расчетах парожидкостного равновесия многокомпонентных систем были использованы коэффициенты парного взаимодействия, значительно улучшающие точность расчета составов паровой и жидкой фаз (об этих коэффициентах подробно написано ниже). Однако для каждой смеси подбирались "свои" коэффициенты парного взаимодействия, что значительно снижает ценность этих исследований.

В 1984 г. Турек с соавторами использовали описываемый подход к модификации уравнения Редлиха–Квонга для фазового равновесия смесей диоксида углерода со смесями, моделирующими пластовые нефти. Во-первых, они приняли, что Ω_a и Ω_b зависят от температуры и при ее значениях выше критического и, во-вторых, они применяли поправочные коэффициенты парного взаимодействия не только для расчета коэффициента a , но и b . В результате таких "подгонок" была значительно улучшена, в сравнении с работой Ярборо, точность расчета давления насыщения и составов равновесных паровой и жидкой фаз. Однако расчетные значения плотности жидкой фазы значительно расходились с экспериментальными.

Скаменка и Тассиос (1971 г.) анализировали характер изменения от температуры коэффициентов a и b уравнения (1.13). Значения коэффициентов для различных веществ определялись подстановкой в уравнение состояния экспериментальных pVT -данных. Исследование показало, что коэффициент a значительно меняется в широкой области изменения температуры, а коэффициент b существенно меняется лишь в критической области. Это находит подтверждение и на рис. 1.2, если

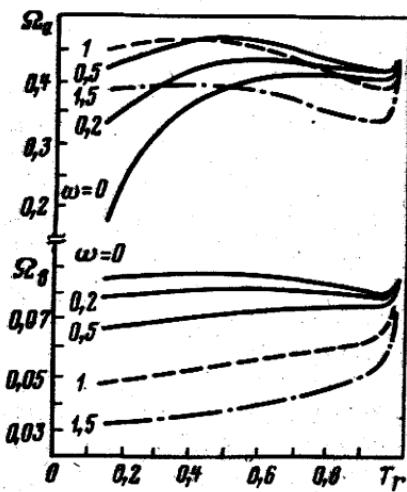


Рис. 1.2. Зависимости от приведенной температуры коэффициентов модифицированного уравнения состояния Редлиха–Квонга при различных значениях ацентрического фактора (по Ярборо)

рассматривать кривые для $\omega \leq 0.5$. Это может служить обоснованием того, что некоторые методы уточнения уравнения состояния RK касались лишь коэффициента a .

Самой значительной работой в этом направлении, несомненно, является модификация уравнения Редлиха–Квонга, выполненная в 1972 г. итальянским ученым Дж. Соаве. Поскольку эта модификация получила широкое распространение в инженерной практике, рассмотрим ее более подробно.

1.4. Уравнение Соаве–Редлиха–Квонга (SRK)

Форма уравнения

Соаве модифицировал уравнение Редлиха–Квонга, представив его в следующем виде:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}, \quad (1.29)$$

где a, b – коэффициенты, причем коэффициент a зависит от температуры.

Коэффициенты уравнения

Коэффициент a определяют следующим образом:

$$a = a_c(T_r, \omega), \quad (1.30)$$

где

$$a_c = 0,42747 R^2 T_c^2 / p_c, \quad (1.31)$$

$$a(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2, \quad (1.32)$$

$$m = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2. \quad (1.33)$$

Коэффициент b вычисляется согласно выражению (1.14).

Сравнивая уравнения состояния (1.13) и (1.29) с учетом записи коэффициентов a (1.14) и (1.30), a_c (1.31) и a (1.32), легко заметить, что Соаве вместо температурной функции $T_r^{-0,5}$ во втором члене правой части уравнения состояния Редлиха–Квонга записал температурную функцию в виде выражения (1.32). Поскольку коэффициент m в уравнении (1.32) зависит от ацентрического фактора, то, естественно, для различных веществ его значения отличаются и тем в большей степени, чем сильнее различие в строении молекул, косвенно характеризующееся значением ацентрического фактора.

В основу определения зависимости $a = a(T_r, \omega)$ Соаве было положено условие точного расчета по уравнению состояния (1.29) давления насыщенного пара вещества. В состоянии насыщения летучести сосуществующих жидкости f' и пара f'' равны. При фиксированной температуре $T < T_C$ условию $f' = f''$ соответствует единственное значение a . Рассчитав для девяти углеводородных веществ значения a при различных температурах, Соаве сделал вывод, что зависимости, построенные в координатах $a^{0,5} - T_r^{0,5}$, являются практически прямолинейными. Приняв форму зависимостей $a = a(T_r)$ в виде выражения (1.32), он определил значения коэффициента m по величине a при $T_r = 0,7$ (т.е. при значении температуры, соответствующем определению ацентрического фактора) и полученные значения m аппроксимировал полиномом второго порядка (1.33).

В 1978 г. Грабоски и Дауберт предложили использовать зависимость, полученную с учетом значений a в широком диапазоне изменения температуры насыщенного пара, а не только при $T_r = 0,7$. Их зависимость имеет вид

$$m = 0,48508 + 1,55171 \omega - 0,15613 \omega^2. \quad (1.34)$$

Отметим, что при $T_r = 1$ значение a равно 1, а при $T_r > 1$ также применяется функция (1.32), т.е. экстраполируются значения a , рассчитанные при $T_r < 1$.

Для расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных систем Соаве предложил коэффициенты a , b фазы определять по правилам смешения:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) y_i y_j (a_i a_j)^{0,5}, \quad (1.35)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (1.36)$$

где N – число компонентов в смеси; c_{ij} – поправочный коэффициент парного взаимодействия, призванный интегрально учесть особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси; y_i – молярная доля i -го компонента в фазе; a_i – коэффициент a для чистого i -го компонента ($a_i = a_{C,i} a_i$).

Опубликованные значения коэффициентов парного взаимодействия приведены в справочниках [8, 18].

Оценка точности

В 1972 г. Соаве оценивал только точность расчета давления насыщенного пара чистых веществ. Затем другие ученые более широко исследовали возможности уравнения состояния SRK. В частности, Вест и Эрбар (1974 г.), Ли, Д. Алиев (1975 г.), Маллен, Де Монтанелло и Пурон (1975 г.), Пенг, Д. Робинсон и П. Бишной (1975 г.) дали оценку точности вычисления парожидкостного равновесия многокомпонентных систем и плотностей паровой и жидкой фаз.

Среднее расхождение рассчитанных и экспериментально определенных значений коэффициентов распределения ($K_i = y_i/x_i$) составило 7 %, плотности жидкой фазы – 10 %. Анализ расчетов показал, что если в состав смеси входят ароматические и нафтеновые углеводороды, а также неуглеводородные компоненты, то использование коэффициентов парного взаимодействия значительно повышает точность расчетов составов равновесных фаз.

Модификация для полярных веществ

Для веществ с ярко выраженной полярностью (таких, как вода, спирты и т.п.) Соаве в 1979 г. предложил вычислять функцию a следующим образом:

$$a = 1 + (1 - T_r) (K + n T_r), \quad (1.37)$$

где K, n – параметры, которые следует вычислять на основе экспериментальных данных о давлении паров каждого вещества.

В случае присутствия в смеси полярных компонентов предлагается применять два вида коэффициентов парного взаимодействия: одни – при расчете коэффициента a и другие – при вычислении коэффициента b . Оценки некоторых коэффициентов парного взаимодействия были даны Эвейном и Муром (1979 г.).

В заключение отметим, что, несмотря на простоту, осуществленная Соаве модификация уравнения Редлиха – Квонга явилась очень эффективной и позволила улучшить моделирование pVT -свойств не только паровой (газовой) фазы, но и газированной жидкой фазы. И все

же, безусловно, свойства паровой фазы моделируются модификациями уравнения состояния Редлиха–Квонга значительно более точно, чем свойства жидкой фазы. Для точного описания фазового равновесия необходимо правильно определять свойства обеих существующих фаз.

1.5. Уравнение Пенга–Робинсона (PR)

В 1975–1976 гг. Робинсон и Пенг разработали модификацию уравнения Ван-дер-Ваальса. Цели, которые ставили перед собой учёные, сформулированы следующим образом.

1. Выразить коэффициенты уравнения состояния через p_c , T_c и ω .
2. Повысить точность расчета свойств жидкой фазы.
3. Повысить точность моделирования свойств вблизи критической точки.
4. Вводить не более одного параметра бинарного взаимодействия, который не должен зависеть от температуры, давления и состава.

Форма уравнения

Уравнение состояния Пенга – Робинсона (PR) имеет вид

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}, \quad (1.38)$$

где a , b – коэффициенты, причем коэффициент a зависит от температуры.

Коэффициенты уравнения

Структура коэффициента a аналогична приведенной в уравнении (1.30). Температурная функция $a(T_r, \omega)$ записывается согласно выражению (1.32), но при этом зависимость входящего в эту функцию коэффициента m от ацентрического фактора имеет следующий вид:

$$m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2. \quad (1.39)$$

Выражения для расчета коэффициентов a_c и b получаются в результате использования условий в критической точке (1.7):

$$a_c = 0,457235 R^2 T_c^2 / p_c, \quad (1.40)$$

$$b = 0,077796 R T_c / p_c. \quad (1.41)$$

Главное различие уравнений состояния RK и PR заключается в том, что Робинсон и Пенг изменили знаменатель члена уравнения, характеризующего действие сил притяжения. Ввод дополнительного члена

$b(v - b)$ привел к тому, что коэффициент сверхжимаемости в критической точке z_c стал равным 0,3074. Напомним, что для уравнения Редлиха–Конга и всех его описанных выше модификаций, включая уравнение SRK, $z_c = 0,333(3)$. Таким образом, z_c , определяемое по уравнению PR, ближе к реальному диапазону изменения z_c .

Значения температурной функции $a(T_r, \omega)$ были рассчитаны Пенном и Робинсоном по изложенной выше методике Соаве, но для аппроксимации коэффициента m были использованы значения a , полученные для серии температур, а не только для $T_r = 0,7$, как это было сделано Соаве.

При определении свойств смесей по уравнению состояния (1.38) коэффициенты a и b рассчитываются соответственно по правилам (1.35), (1.36).

Оценка точности

В 1980 г. А.И. Брусиловский провел сравнение точности расчета по различным уравнениям состояния свойств веществ, входящих в состав природных газоконденсатонефтяных систем. С этой целью рассчитывались давление насыщенного пара, молярные объемы насыщенных паровой и жидкой фаз, а также теплоты парообразования для таких компонентов, как метан, n -гексан, n -октан (n -алканы), циклопентан и циклогексан (нафтеновые углеводороды), бензол и толуол (арomaticкие углеводороды), азот, диоксид углерода и сероводород. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

Средние арифметические значения модулей относительных расхождений (%) расчетных и экспериментальных давлений насыщенного пара чистых веществ

Вещество	Уравнение состояния				
	RK	RKW	PKSB	SRK	PR
Метан	7,71	5,47	10,88	1,9	1,56
n -Гексан	27,48	1,08	17,96	2,22	1,08
n -Октан	40,42	2,7	24,13	1,15	0,92
Циклопентан	17,84	2,34	18,09	1,19	0,39
Циклогексан	18,86	0,54	15,34	3,31	2,4
Бензол	18,7	2,82	17,67	1,02	0,87
Толуол	18,74	10,2	29,7	7,2	8,14
Азот	2,83	4,69	11,14	0,68	0,27
Диоксид углерода	4,16	1,93	9,58	0,63	0,62
Сероводород	5,43	1,84	8,18	1,02	0,49
В среднем	16,22	3,36	16,27	2,03	1,67

Экспериментальные данные для сероводорода приведены в монографии Сэйджа и Лэси [53], остальные — в справочнике Н.Б. Варгафика [4]. При сравнении результатов расчетов с экспериментальными данными можно сделать следующие выводы:

1. Давление насыщенного пара наиболее точно рассчитывается по уравнению состояния Пенга—Робинсона (PR). Лишь для одного из десяти рассмотренных веществ — толуола — более точным является уравнение Соаве — Редлиха — Квонга (SRK).

Таблица 1.2

Средние арифметические значения модулей относительных расхождений (%) расчетных и экспериментальных плотностей жидкости, пара и теплоты парообразования на линии насыщения

Вещество	Уравнение состояния				
	RK	RKW	RKSБ	SRK	PR
Плотность насыщенной жидкости					
Метан	11,63	7,68	19,45	6,93	6,14
н-Гексан	56,3	14,77	24,56	19,31	5
н-Октан	81,72	16,76	33,57	21,57	6,38
Бензол	44,71	13,97	20,72	18,36	7,16
Азот	10,38	8,95	18	8,07	7,74
Сероводород	20,28	9,85	13,34	13,75	5,22
В среднем	37,50	12,00	21,61	14,66	6,27
Плотность насыщенного пара					
Метан	1,2	0,97	2,9	1,05	2,23
н-Гексан	2,46	3,21	13,26	2,31	1,07
н-Октан	3,56	4,52	16,9	3,69	2,13
Бензол	7,28	3,47	5,88	4,24	6,28
Азот	0,75	1,12	12,41	0,47	1,95
Сероводород	1,85	4,64	6,25	3,49	1,25
В среднем	2,85	2,99	9,6	2,54	2,48
Теплота парообразования					
Метан	16,68	9,08	—	3,53	2,63
н-Гексан	33,62	3,82	—	1,2	1,15
н-Октан	45,61	5,26	—	3,14	2,77
Бензол	33,76	7,36	—	9,63	8,86
Толуол	30,86	11,25	—	6,66	6,93
Циклопентан	26,2	4,16	—	2,61	2,19
Циклогексан	27,87	3,26	—	6,21	5,82
Азот	10,75	8,53	—	5,55	4,68
В среднем	28,17	6,59	—	4,82	4,38

2. Плотность насыщенного пара рассчитывается со средней погрешностью ниже 3 % по всем уравнениям состояния, кроме уравнения Симонэ–Бехара (RKSB). Из рассмотренных веществ для двух — метана и азота — более точным оказалось уравнение SRK, для бензола — уравнение Вильсона–Редлиха–Квонга (RKW), для остальных — уравнение PR.

3. Плотность насыщенной жидкости рассчитывается наиболее точно по уравнению PR. Среднее относительное отклонение от экспериментальных значений колеблется от 5 % для *n*-гексана до 7,7 % для азота. По другим рассмотренным уравнениям состояния точность расчета плотности насыщенной жидкости значительно ниже, чем по уравнению PR.

4. При расчете теплот парообразования наименьшая погрешность, в среднем, достигается при применении уравнения состояния PR.

Таким образом, разработанные в 60- и 70-е годы Вильсоном, Соаве, Робинсоном и Пенгом двухкоэффициентные уравнения состояния Вандер-Ваальсового вида позволили существенно улучшить моделирование термических и калорических свойств веществ, входящих в состав природных смесей. Более точным среди этих уравнений является уравнение состояния Пенга–Робинсона.

Эффективное применение уравнений состояния для моделирования фазового равновесия систем природных углеводородов возможно только при наличии полной матрицы коэффициентов парного взаимодействия компонентов смесей. В связи с этим А.И. Брусиловский (1980 г.) рассчитал значения этих коэффициентов для 66 бинарных систем, состоящих из различных углеводородов и таких неуглеводородных веществ, как азот, диоксид углерода и сероводород.

Оценка точности расчетов парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния Пенга–Робинсона проводилась как самими авторами уравнения, так и другими исследователями (например, Д. Катцем и А. Фирузабади [40]). Анализ показал, что точность расчета составов равновесных фаз по уравнениям PR и SRK практически одинакова.

Как следует из изложенного выше, главное преимущество уравнения PR перед уравнением SRK состоит в более точном расчете плотности жидкой фазы, а следовательно, и ее объема. Наглядной иллюстрацией этому служат результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных авторами изотерм парожидкостного равновесия (контактная конденсация) трех многокомпонентных систем, фазовое поведение которых экспериментально изучалось Л. Ярборо (1972 г.). Составы смесей приведены в табл. 1.3, а зависимости объемной доли (насыщенности в %) выпавшей жидкой фазы φ от давления (изотермы контактной конденсации) — на рис. 1.3. Видно, что погрешность расчета насыщенности жидкой фазой для всех трех смесей значительно ниже при использовании уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Таблица 1.3

Составы многокомпонентных систем

Компонент	Молярная доля, %, компонентов в смеси		
	I	II	III
Азот	—	—	3,023
Диоксид углерода	—	—	2,998
Сероводород	9,66	10,28	2,973
Метан	72,20	72,23	72,4
Этан	4,82	4,82	4,533
Пропан	2,93	2,9	2,453
н-Пентан	4,64	4,4	5,132
н-Гептан	3,23	3,06	3,596
н-Декан	2,52	2,31	2,892

(PR). Так, в точке максимальной конденсации относительное отклонение расчетных значений от экспериментальных при использовании уравнения PR составляет $-4,3\%$; $-2,5\%$; $-2,1\%$, а при использовании уравнения SRK – соответственно $-21,7\%$; $-10,5$ и $-28,6\%$.

Данные табл. 1.4 показывают, что и давление начала конденсации рассчитывается по уравнению PR более точно, чем по уравнению SRK.

Как отмечалось, в инженерной практике наряду с кубическими уравнениями состояния получило распространение 11-коэффициентное уравнение состояния Старлинга–Хана (SH). Расчеты парожидкостного равновесия по этому уравнению требуют на порядок больше машинного времени ЭВМ, чем расчеты по кубическому уравнению состояния. Однако некоторые специалисты, использующие уравнение SH, считают, что затраченное на расчеты время окупается точностью получаемых результатов.

Таблица 1.4

Результаты расчетов давления начала конденсации многокомпонентных систем по различным уравнениям состояния

Способ определения	Давление начала конденсации, МПа, для смеси			Относительное отклонение расчетных значений от экспериментальных, %, для смеси		
	I	II	III	I	II	III
Эксперимент	20,4	18,47	20,4	—	—	—
Расчет по уравнению:						
SRK	21,23	18,89	21,75	-4,1	-2,3	-6,6
PR	21,31	18,39	21,47	-4,5	0,5	-5,2

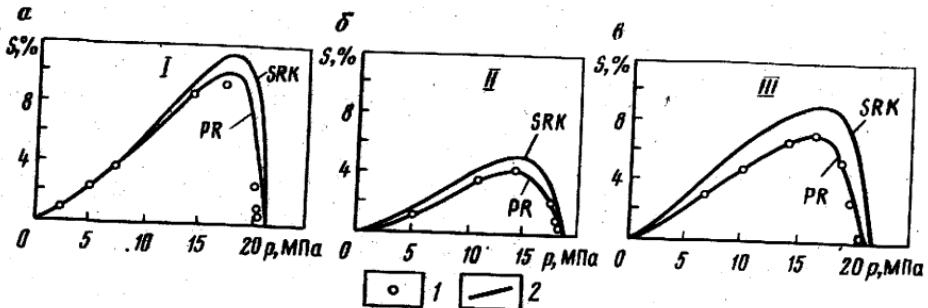


Рис. 1.3. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) изотермы контактной конденсации;
а, б, в – для смесей соответственно I ($T = 366,5$ К), II ($T = 394,3$ К) и III ($T = 394,3$ К)

Авторами был проведен сравнительный анализ точности расчетов парожидкостного равновесия многокомпонентных систем по уравнениям PR и SRK. Расчеты проводились для триадцати смесей, в том числе восьми трехкомпонентных и по одной – пяти-, шести-, семи-, десяти- и пятнадцатикомпонентной. Компонентная характеристика смесей представлена в табл. 1.5.

В среднем для всех рассмотренных систем относительное отклонение расчетных от экспериментальных данных по концентрации компонентов в жидкой фазе составляет для уравнения SRK 5,2 %, а для уравнения PR 4 %. Расхождение между рассчитанными и экспериментально определенными составами паровой фазы равно, соответственно, 5 и 4,2 %. Расчет составов жидкой и паровой фаз оказался более точным по уравнению PR для 11 из 13 систем.

Проведенный анализ показал, что из опубликованных к концу 70-х годов уравнений состояния наиболее точным является уравнение состояния Пенга–Робинсона. Это кубическое уравнение состояния – наиболее распространенное в мировой практике моделирования свойств природных газоконденсато нефтяных систем. Однако опыт использования данного уравнения состояния при давлениях, превышающих 30 МПа, показывает, что как при расчете фазового состояния, так и при моделировании pVT -свойств паровой (газовой) и жидкой фаз искусственных (т.е. специально созданных для исследовательских целей) и природных смесей появляются значительные погрешности. Обычно плотность паровой (газовой) фазы завышается, а жидкой – занижается. Это является следствием того, что расчетная плотность доминирующих компонентов газовой фазы – метана, этана и нередко присутствующих в значительных концентрациях сероводорода, диоксида углерода и азота – при увеличении давления выше 30 МПа монотонно завышается.

Таблица 1.5

Характеристика компонентного состава исследованных смесей

Компонент	Смесь												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Метан	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Этан	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+
Пропан	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+
изо-Бутан	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+
н-Бутан	-	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+
изо-Пентан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
н-Пентан	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
н-Гексан	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+
9-3-Метилпентан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
н-Гептан	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+
10-2-Метилгексан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
н-Октан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
н-Нонан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
н-Декан	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+
н-Ундекан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Азот	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Диоксид углерода	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
Сероводород	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-

При мечание. Знак "+" обозначает наличие компонентов в смеси, знак "-" — отсутствие.

При моделировании свойств жидкой фазы особое значение приобретает точность, с которой уравнение состояния описывает свойства высокомолекулярных углеводородов. Это влияет как на качество расчетов фазового равновесия, так и на вычисляемые значения плотности жидкой фазы. Уравнение состояния PR неудовлетворительно описывает, в частности, плотность высокомолекулярных н-алканов.

Модификация с шифт-параметром

С целью улучшить описание *pVT*-свойств как паровой (газовой), так и жидкой фаз в 1982 г. Пенелё, Рэзи и Фризи предложили использовать идею Мартина (1979 г.) о "расщеплении" расчета фазового равновесия и вычисления плотности фаз [49]. В качестве объекта упомянутые исследователи взяли уравнение SRK. В 1984 г. этот же подход, но уже для уравнения PR, реализовали Явери и Юнгрен [38]. Главная идея здесь заключается в "поправке" рассчитанного по уравнению состояния молярного объема фазы \tilde{v} на значение параметра *c*, т.е. более точный молярный объем фазы \tilde{v} рассчитывается следующим образом:

$$\tilde{v} = v - c. \quad (1.42)$$

Для смесей Пенелё с соавторами предложили вычислять параметр c по правилу аддитивности

$$c = \sum_{i=1}^N c_i y_i, \quad (1.43)$$

где N – число компонентов фазы; y_i – молярная доля i -го компонента в фазе; c_i – параметр для чистого i -го компонента.

При использовании уравнения PR Явери и Юнгрен рекомендуют вычислять величину c_i при помощи так называемого "шифт-параметра" (т.е. изменяющего параметра) s_i , который связан с c_i через коэффициент b_i , определяемый по выражению (1.41) при подстановке критических давления и температуры чистого i -го компонента:

$$c_i = s_i b_i. \quad (1.44)$$

Явери и Юнгрен рассчитали значения s_i для различных веществ. В частности, для метана $s_i = -0,154$, для этана $s_i = -0,1002$, а для n -алканов тяжелее $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ рекомендуется следующая зависимость:

$$s_i = 1 - 2,258/M^{0,1823}, \quad (1.45)$$

где M_i – молекулярная масса n -алкана.

Как показывают проверочные расчеты, значение плотности жидкой фазы становится ближе к истинному значению. Однако, на наш взгляд, описанный подход носит чисто "подгоночный" характер и находится несколько в стороне от пути, по которому совершенствуются уравнения состояния. В частности, нарушается термодинамическая совместимость значений летучести и других теплофизических свойств с плотностью фазы.

1.6. Другие уравнения состояния

Основным направлением развития кубических уравнений состояния, начиная с 1979 г., было увеличение числа коэффициентов в члене, характеризующем действие сил притяжения.

Отметим уравнения, вызвавшие наиболее заметное внимание специалистов.

Уравнение Мартина

Американский ученый Мартин в 1979 г. исследовал общий вид кубического уравнения состояния в форме [41]

$$p = \frac{R T}{v} - \frac{a(T) - \delta(T)/v}{(v + \beta)(v + \gamma)} \quad (1.46)$$

и, в результате анализа критической изотермы, отдал предпочтение форме уравнения, которую Клаузус предложил еще в 1880 г., но с той разницей, что в данной модификации коэффициент a зависит от температуры:

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)^2}. \quad (1.47)$$

Мартин предлагает использовать температурную зависимость следующего вида:

$$a(T) = a_c T_r^{-n}, \quad (1.48)$$

где значение n для каждого вещества выбирается из критерия наилучшего соответствия наклону кривой приведенного давления пара в критической точке (коэффициенту Риделя).

В приведенном виде уравнение записывается так:

$$p_r = \frac{T_r}{z_c v_r - B} - \frac{0,4219}{T_r^n (z_c v_r + 0,125 - B)}. \quad (1.49)$$

Для расчета B Мартин рекомендует следующие зависимости: если плотность в 2 раза и более превышает критическую, то

$$B = 0,857 z_c - 0,1674, \quad (1.50)$$

а для меньших значений плотности

$$B = 0,752 z_c - 0,152, \quad (1.51)$$

где z_c – коэффициент сжимаемости вещества в критической точке.

Остается, правда, неясным, как в общем случае заранее определить, превышает ли плотность критическую в 2 раза и более или нет.

Иоффе (1981 г.) анализировал уравнение Мартина и установил, что оно вполне применимо для некоторых бинарных систем, но не смесей вообще. Кроме того, он рекомендовал температурную функцию принимать в виде, предложенном Соаве.

Уравнение Шмидта – Венцеля (SW)

Немецкие исследователи Шмидт и Венцель в 1980 г. записали уравнение состояния в общем виде [54]

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + uv + wb^2}. \quad (1.52)$$

Затем, приняв $w = -3\omega$, $u = 1 + 3\omega$, где ω – ацентрический фактор, авторы пришли к следующему уравнению:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + (1 + 3\omega)bv - 3\omega b^2}. \quad (1.53)$$

Сопоставляя выражение (1.53) с уравнениями (1.29) и (1.38), легко увидеть, что форма уравнения SW совпадает с формой уравнения SRK при $\omega = 0$ и с формой уравнения PR при $\omega = 1/3$.

Коэффициенты a и b представлены в виде

$$a = a_c a(T_r, \omega), \quad (1.54)$$

$$b = \Omega_b(\omega) R T_c / p_c. \quad (1.55)$$

Входящая в уравнение (1.54) величина a_c вычисляется по формулам:

$$a_c = \Omega_a(\omega) \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (1.56)$$

$$\Omega_a = [1 - \frac{(1 - \beta_c)}{3(1 + \beta_c \omega)}]^3, \quad (1.57)$$

а для $\Omega_b(\omega)$ используется следующее выражение:

$$\Omega_b = \frac{\beta_c}{3(1 + \beta_c \omega)}. \quad (1.58)$$

Используемое в уравнениях (1.57) и (1.58) значение β_c определяется как наименьший положительный корень кубического уравнения

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0. \quad (1.59)$$

Зависимости (1.57), (1.58) и (1.59) получены в результате применения условий в критической точке (1.7).

Температурная функция $a(T_r, \omega)$ записывается в форме, предложенной Соаве (1.32), но при этом входящий в уравнение (1.32) коэффициент m здесь зависит не только от ацентрического фактора, но и от температуры:

$$m = \begin{cases} k_0 + (5T_r - 3k_0 - 1)^2/70, & T_r < 1, \\ k_0 + (4 - 3k_0)/70, & T_r > 1, \end{cases} \quad (1.60)$$

где $k_0 = 0,465 + 1,347\omega - 0,528\omega^2$.

Уравнение Шмидта–Венцеля (SW) описывает кривые упругости паров многих веществ при давлении, превышающем 0,1 МПа, с той же точностью, что и уравнение Пенга – Робинсона, но точнее моделирует плотность насыщенной жидкой фазы.

Фирузабади [35] сравнил результаты расчетов плотности и парожидкостного равновесия бинарных, тройных и многокомпонентных газоконденсатных и нефтяных систем по уравнениям состояния PR и SW. Уравнение SW более точно, чем уравнение PR, описывает плотность насыщенной жидкой фазы бинарных систем $\text{CH}_4 - n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ при $37,78^\circ\text{C}$ и $\text{CH}_4 - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 40°C . Кроме того, в работе [35] показано, что уравнение SW лучше, чем уравнение PR, рассчитывает коэффициенты сжимаемости газоконденсатных смесей при давлениях вы-

ше 24 МПа. В той же работе представлены результаты расчетов парожидкостного равновесия тройной смеси метан—*n*-бутан — *n*-декан. Для этой смеси более точным является уравнение PR. Очень близкие и точные результаты дают оба уравнения состояния при расчете плотности насыщенной нефти, в молярном составе которой находится 60,31 % CO₂. Практически одинаковые, но оставляющие желать много лучшего, результаты дают уравнения SW и PR при сравнении расчетных и экспериментальных изотерм контактной конденсации газоконденсатных систем со значительным содержанием углеводородов группы C₅ + высшие (пентаны + высокипящие).

В течение 80-х годов были опубликованы и другие кубические уравнения состояния. Можно отметить уравнение состояния Харменса – Кнаппа (1980 г.).

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + bcv + b^2(c - 1)}, \quad (1.61)$$

а также уравнения состояния Хейена (1980 г.), Пателя и Тейя (1981 и 1982 гг.), Валдеррама и Кистернаса (1986 и 1987 гг.), имеющие одинаковую форму,

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + c(v - b)}, \quad (1.62)$$

но различающиеся аппроксимациями для расчета коэффициентов Ω_a , Ω_b , m , входящих в формулы, аналогичные выражениям (1.56), (1.55), (1.32). Значения этих коэффициентов получены на основе данных о свойствах веществ на линии насыщения.

Уравнения (1.61), (1.62) в целом не более точны при определении свойств чистых веществ на линии насыщения, чем уравнение SW. Ни для одного из этих уравнений не опубликована достаточно полная матрица коэффициентов парного взаимодействия. Поэтому, учитывая и отечественный опыт, и описанные Фирузабади негативные результаты применения уравнений SW и PR при моделировании газоконденсатных систем, большую актуальность продолжают иметь исследования по совершенствованию кубических уравнений состояния с целью достоверного описания фазового равновесия и свойств природных многокомпонентных смесей в широком диапазоне термобарических условий.

Глава 2

ОБОБЩЕННОЕ КУБИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

С середины 70-х годов уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа являются основой моделирования фазового состояния и теплофизических свойств газовых, газоконденсатных и нефтяных смесей при проектировании разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов, процессов промысловой обработки и заводской переработки добываемого сырья.

Начиная с уравнения состояния Редлиха—Квонга (1949 г.), все модификации уравнений состояния данного типа проводились специалистами в области химической технологии, и уравнения состояния развивались прежде всего в связи с необходимостью прогнозирования технологических процессов, в которых давление не превышает 20 МПа.

Развитие методов композиционного моделирования фильтрации многокомпонентных систем привело к использованию уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа для описания фазового состояния и теплофизических свойств природных смесей при пластовых давлениях. Наиболее широкое применение получило уравнение состояния Пенга—Робинсона (PR). В глубокопогруженных залежах пластовое давление достигает многих десятков МПа и значительно превышает те давления, для которых изначально проводилась апробация уравнения состояния.

Моделирование pVT -свойств компонентов нефтегазоконденсатных систем с применением уравнения состояния PR показывает, что при давлениях выше 30 МПа погрешность в расчете, например, коэффициента сверхжимаемости метана, этана, пропана, *n*-бутана существенно возрастает. Высокой является погрешность при описании плотности *n*-алканов тяжелее *n*-нонана. Погрешности описания pVT -свойств чистых веществ приводят к большим ошибкам в описании свойств смесей этих веществ.

В связи с этим, была поставлена задача создания кубического уравнения состояния для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств природных нефтегазоконденсатных смесей при давлениях до 100 МПа и температурах до 200 °С. Наряду со значительным повышением точности моделирования pVT -свойств при высоких давлениях необходимо было, по крайней мере, не ухудшить описание pVT -свойств при давлениях до 20 МПа в диапазоне температур, соответствующих процессам промысловой обработки добываемого сырья.

Таким образом, перед авторами стояла задача получения уравнения состояния как универсальной термодинамической модели, описывающей фазовое равновесие и теплофизические свойства природных

углеводородных систем (нефтяных, газоконденсатных и газовых, в том числе содержащих сероводород, диоксид углерода и азот) в диапазоне термобарических условий, соответствующих системе "пласт–скважина–промышленное оборудование" при разработке и эксплуатации месторождений природных углеводородов.

В данной главе изложена методика получения авторами нового уравнения состояния природных углеводородов на основе обобщенной формы кубического уравнения состояния.

В подразделах 2.1, 2.2 и 2.3 в методических целях подробно рассматриваются способы расчета свойств чистых веществ и смесей при использовании уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа.

2.1. Форма уравнения и его коэффициенты

Форма уравнения

Практически все уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа, нашедшие широкое применение в задачах проектирования разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов, а также при моделировании процессов химической технологии, являются частными формами четырехкоэффициентного уравнения состояния следующего вида:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)(v + d)}, \quad (2.1)$$

где b , c , d – коэффициенты, постоянные для данного вещества; коэффициент a зависит от температуры ($a = a_c \varphi(T)$, где a_c – константа, φ – температурная функция, равная единице при критической температуре).

Уравнение состояния (2.1) можно записать также в кубическом относительно молярного объема виде:

$$v^3 + (c + d - b - \frac{RT}{p})v^2 + (\frac{a}{p} - bc + cd - bd - \frac{RTd}{p} - \frac{RTc}{p})v - (bcd + \frac{RTcd}{p} + \frac{ab}{p}) = 0. \quad (2.2)$$

Введя обозначения

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bp}{RT}, \quad C = \frac{cp}{RT},$$

$$D = \frac{dp}{RT}, \quad z = \frac{pv}{RT}, \quad (2.3)$$

представим уравнение состояния относительно коэффициента сверхсжимаемости z :

$$z^3 + (C + D - B - 1)z^2 + (A - BC + CD - BD - D - c)z - (BCD + CD + AB) = 0. \quad (2.4)$$

Структура коэффициентов

Структуру коэффициентов уравнения состояния определим следующим образом:

$$a_c = \alpha R^2 T_c^2 / p_c, \quad (2.5)$$

$$b = \beta R T_c / p_c, \quad (2.6)$$

$$c = \sigma R T_c / p_c, \quad (2.7)$$

$$d = \delta R T_c / p_c. \quad (2.8)$$

Получим выражения для расчета коэффициентов a , β , σ , δ на основе того, что уравнение состояния должно удовлетворять классическим условиям в критической точке (1.7). Эквивалентом этих условий является то, что в критической точке все три корня кубического уравнения состояния равны между собой:

$$(v - v_c)^3 \equiv v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0. \quad (2.9)$$

Принимая в уравнении (2.2) $T = T_c$, $p = p_c$, приравниваем коэффициенты в левых частях выражений (2.2) и (2.9) при одинаковых степенях v :

$$c + d - b - \frac{RT_c}{p_c} = -3v_c, \quad (2.10)$$

$$\frac{a_c}{p_c} - bc + cd - bd - \frac{RT_c}{p_c} d - \frac{RT_c}{p_c} c = 3v_c^2, \quad (2.11)$$

$$bcd + \frac{RT_c}{p_c} cd + \frac{a_c}{p_c} \delta = v_c^3. \quad (2.12)$$

Перепишем выражения (2.10), (2.11), (2.12) с учетом уравнений (2.5)–(2.8):

$$\alpha + \delta - \beta - 1 = -3z_c, \quad (2.13)$$

$$\alpha - \beta\sigma + \sigma\delta - \beta\delta - \delta - \sigma = 3z_c^2, \quad (2.14)$$

$$\beta\sigma\delta + \sigma\delta + \alpha\beta = z_c^3. \quad (2.15)$$

Обозначим $x = \sigma + \delta$, $y = \sigma\delta$. Перепишем выражения (2.13) – (2.15):

$$x - \beta - 1 = -3z_c^*, \quad (2.16)$$

$$y - \beta x - x = 3z_c^2 - a, \quad (2.17)$$

$$\beta y + y + a\beta = z_c^3. \quad (2.18)$$

Выразим из уравнения (2.16) β , подставим полученное выражение в формулу (2.17) и выразим y , а затем из формулы (2.18) с учетом выражений для β и y получим.

$$\sigma + \delta = -2z_c^* + a^{1/3}, \quad (2.19)$$

$$\sigma\delta = z_c^2 - z_c^* a^{1/3} + a^{2/3} (1 - a^{1/3}). \quad (2.20)$$

Из уравнений (2.13), (2.19), (2.20) с учетом обозначения $\Omega_c = a^{1/3}$ получаем окончательные выражения для расчета коэффициентов уравнения состояния:

$$\alpha = \Omega_c^3, \quad (2.21)$$

$$\beta = z_c^* + \Omega_c - 1, \quad (2.22)$$

$$\sigma = -z_c^* + \Omega_c [0,5 + (\Omega_c - 0,75)^{1/2}], \quad (2.23)$$

$$\delta = -z_c^* + \Omega_c [0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{1/2}]. \quad (2.24)$$

Здесь z_c^* , Ω_c – независимые параметры уравнения состояния. Их значения наряду с функцией $\varphi = \varphi(T)$ полностью определяют уравнение состояния чистого вещества. Следует отметить, что z_c^* – не истинное (экспериментальное) значение коэффициента сверхжидкости вещества в критической точке z_c , а параметр уравнения состояния, который в случае двухкоэффициентных уравнений (например, RK, SRK, PR) однозначно определяется заданной формой уравнения, а для трех- и четырехкоэффициентных уравнений подлежит определению (как, например, в трехкоэффициентных уравнениях состояния Юсдина и Мак Аулайфа, 1976; Пателя и Тейя, 1982; Валдеррама, Ремана и Кистернаса, 1987). В частном случае z_c^* можно принять равным экспериментальному значению z_c , однако исследования показывают, что это отрицательно сказывается на точности прогнозирования pVT -свойств вещества в широком диапазоне термобарических условий.

Переход к известным уравнениям состояния

В табл. 2.1 приведены значения параметров z_c^* , Ω_c и виды функции $\varphi = \varphi(T)$, приводящие обобщенное уравнение состояния (2.1) к уравнениям состояния Редлиха–Квонга (RK), Соаве–Редлиха–Квонга (SRK) и Пэнга–Робинсона (PR).

Значения параметров и вид температурных функций для двухкоэффициентных

Уравнение состояния	z_c^*	Ω_c	$\varphi = \varphi(T)$
RK	1/3	0.753307	$(T/T_c)^{-0.5}$
SRK	1/3	0.753307	$\{1 + \psi [1 - (T/T_c)^{0.5}]\}^{-2}$
PR	0.3074	0.770395	То же

Приведенная форма уравнения

Уравнение состояния (2.1) можно записать в приведенной форме. Для этого левую и правую части уравнения делим на критическое давление p_c , а также проводим в правой части элементарные алгебраические преобразования. В результате имеем

$$p_r = \frac{T_r}{z_c^* v_r - \beta} - \frac{\alpha \varphi(T_r)}{(z_c^* v_r + \sigma)(z_c^* v_r + \delta)}, \quad (2.25)$$

где $p_r = p/p_c$; $T_r = T/T_c$; $v_r = v/v_c$.

С учетом выражений (2.21)–(2.24) уравнение состояния в приведенной форме принимает следующий вид:

$$p_r = \frac{T_r}{z_c^* - (v_r - 1) - \Omega_c + 1} - \frac{\Omega_c^3 \varphi(T_r)}{\{z_c^*(v_r - 1) + \Omega_c [0.5 + (\Omega_c - 0.75)^{1/2}]\} \{z_c^*(v_r - 1) + \Omega_c [0.5 - (\Omega_c - 0.75)^{1/2}]\}} \quad (2.26)$$

Представленные в табл. 2.2 уравнения состояния RK, SRK, PR в приведенной форме получены на основе уравнения (2.26) с использованием значений параметров z_c^* , Ω_c (см. табл. 2.1).

Корни уравнения

Кубическое уравнение состояния имеет либо три действительных положительных корня (при $T_r < 1$), либо один действительный положительный корень (при $T_r > 1$). При $T_r = 1$ все три действительных корня равны между собой.

Таблица 2.1

уравнений состояния

$\frac{d\varphi}{dT}$	$\frac{d^2\varphi}{dT^2}$	ψ
$-0.5 T_c^{0.5} T^{-1.5}$ $-\psi (T_c T)^{-0.5} \{1 + \psi [1 - (T/T_c)^{0.5}]\}$	$0.75 T_c^{0.5} T^{-2.5}$ $0.5 \psi (1 + \psi) T_c^{-0.5} T^{-1.5}$	- $0.48 + 1.57 \omega - 0.176 \omega^2$
То же	То же	$0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$

Обычно при моделировании pVT -свойств как газовой (паровой), так и жидкой фаз решают уравнение состояния в форме (2.4). Значения $z = p v / (R T)$ реальных газов и жидкостей во всем достигаемом на практике диапазоне термобарических условий находятся в интервале $0 < z < 2$. При наличии трех действительных корней газовой фазе соответствует наибольший, а жидкой фазе – наименьший. Значение среднего корня физического смысла не имеет.

С инженерной точки зрения одно из преимуществ кубических уравнений состояния перед многокоэффициентными уравнениями (типа BWR или Старлинга–Хана) заключается в возможности аналитического определения корней и, следовательно, экономии машинного времени ЭВМ при проведении трудоемких научно-исследовательских и проектных расчетов.

Таблица 2.2

Приведенная форма двухкоэффициентных уравнений состояния

Уравнение состояния	Приведенная форма
RK	$p_r = \frac{T_r}{(v_r - 1)/3 + 0.24668} = \frac{0.4275 \varphi_{RK}}{[(v_r - 1)/3 + 0.08664][(v_r - 1)/3]}$
SRK	$p_r = \frac{T_r}{(v_r - 1)/3 + 0.24668} = \frac{0.4275 \varphi_{SRK}}{[(v_r - 1)/3 + 0.08664][(v_r - 1)/3]}$
PR	$p_r = \frac{T_r}{0.3074(v_r - 1) + 0.229605} = \frac{0.457235 \varphi_{PR}}{[0.3074(v_r - 1) + 0.495218][0.3074(v_r - 1) + 0.275177]}$

Корни кубического уравнения состояния определяются комбинированным методом, сочетающим применение формулы Кардано и тригонометрического решения. Приведем алгоритм решения уравнения (2.4), имеющего канонический вид.

1. Обозначаем коэффициенты при степенях z

$$r = C + D - B - 1,$$

$$s = A - BC + CD - BD - D - C,$$

$$t = -(BCD + CD + AB).$$

2. Вычисляем величины

$$p = \frac{3s - r^2}{3}, \quad q = \frac{2r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t$$

(p, q – коэффициенты приведенного уравнения $y^3 + py + q = 0$, которое получается после замены неизвестной $y = z + \frac{r}{3}$).

3. Рассчитываем дискриминант

$$D = (p/3)^3 + (q/2)^2.$$

4. Поскольку число действительных решений кубического уравнения зависит от знака дискриминанта, то при $D < 0$ идем к п. 5. Если $D \geq 0$, то имеем одно действительное решение

$$z = \sqrt[3]{-(q/2) + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-(q/2) - \sqrt{D}} - (r/3).$$

5. В случае $D < 0$ имеем три действительных корня, определяемых из тригонометрического решения. Полагаем $\rho = \sqrt{-p^3/27}$, $\cos \varphi = -q/(2\rho)$, тогда

$$z_1 = 2\sqrt[3]{\rho} \cos(\varphi/3) - (r/3),$$

$$z_2 = 2\sqrt[3]{\rho} \cos[(\varphi/3) + (2\pi/3)] - (r/3),$$

$$z_3 = 2\sqrt[3]{\rho} \cos[(\varphi/3) + (4\pi/3)] - (r/3).$$

Если при программировании среди встроенных функций алгоритмического языка нет \arccos , а имеется возможность использования только arctg , то при расчете величины $\varphi/3$ необходимо иметь в виду,

что если $\cos \varphi = x > 0$, то $\varphi = \arccos x = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-x^2}}{x}$; если $\cos \varphi = x < 0$, то $\varphi = \arccos x = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-x^2}}{x}$.

2.2. Формулы для чистых веществ

Вироильные коэффициенты

Один из критериев работоспособности уравнения состояния реальных газов — правильное описание температурной зависимости второго вироильного коэффициента. Данные о значениях второго вироильного коэффициента имеются практически для всех газовых компонентов пластовых нефтегазоконденсатных систем в широком интервале температур. Напомним, что уравнение состояния в вироильной форме имеет вид

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots, \quad (2.27)$$

где B , C — соответственно второй и третий вироильные коэффициенты.

Представим уравнение состояния (2.1) в следующем виде:

$$z = \frac{v}{v - b} - \frac{av}{RT(v + c)(v + d)}. \quad (2.28)$$

Разложив правую часть (2.28) в ряд по $1/v$ в окрестности 0, получим

$$z = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{v} + \frac{b^2 + \frac{a(c+d)}{RT}}{v^2} + \dots \quad (2.29)$$

Таким образом, второй вироильный коэффициент зависит только от коэффициентов a , b кубического уравнения состояния (2.1), а третий и более старшие вироильные коэффициенты являются уже функциями от всех коэффициентов уравнения состояния.

С учетом уравнений (2.5)–(2.8), (2.21)–(2.24) выражения для расчета второго B и третьего C вироильных коэффициентов на базе уравнения состояния (2.1) выглядят так:

$$B = b - \frac{a}{RT} = -\frac{RT_c}{p_c} (z_c^* + \Omega_c - 1 - \frac{\Omega_c^3 \varphi}{T_r}), \quad (2.30)$$

$$C = b^2 + \frac{a(c+d)}{RT} = \frac{R^2 T_c^2}{p_c^2} [(z_c^* + \Omega_c - 1)^2 + (\Omega_c - 2z_c^*) \frac{\Omega_c \varphi}{T_r}]. \quad (2.31)$$

В табл. 2.3 приведены выражения для расчета значений второго вироильного коэффициента на основе уравнений состояния RK, SRK, PR. Они получены из формулы (2.30) с учетом данных табл. 2.1.

Таблица 2.3

Выражения для расчета значений второго вирального коэффициента

Уравнение состояния	Выражение
RK	$B = \frac{RT}{p_c} (0.08664 - 0.42748 T_r^{-1.5})$
SRK	$B = \frac{RT}{p_c} \left\{ 0.08664 - \frac{0.42748}{T_r} [1 + \psi_{SRK} (1 - T_r^{0.5})]^2 \right\}$
PR	$B = \frac{RT}{p_c} \left\{ 0.077796 - \frac{0.457235}{T_r} [1 + \psi_{PR} (1 - T_r^{0.5})]^2 \right\}$

Летучесть

Для расчета летучести чистого вещества с помощью уравнения состояния (2.1) воспользуемся известным термодинамическим выражением

$$RT \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p}. \quad (2.32)$$

Представив правую часть формулы (2.32) как $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\epsilon}^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p}$ и проведя интегрирование по частям, получим

$$\int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [vp - RT - \int_{v(\epsilon)}^v \bar{p} dv + RT \ln \frac{\epsilon}{p}]. \quad (2.33)$$

Воспользуемся уравнением состояния (2.1), которое перепишем в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{(c-d)(v+c)} - \frac{a}{(c-d)(v+d)}. \quad (2.34)$$

Подставив уравнение (2.34) в формулу (2.33), получим

$$RT \ln \frac{f}{p} = vp - RT - RT \ln(v-b) \int_{v(\epsilon)}^v \frac{v(p)}{v+\epsilon} dv + \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v+d}{v+c} \int_{v(\epsilon)}^v \frac{v(p)}{v+\epsilon} dv + \\ + RT \ln \frac{\epsilon}{p}.$$

Учитывая, что

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} RT \ln \{ \epsilon [v(\epsilon) + b] \} = RT \ln RT; \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v(\epsilon) + c}{v(\epsilon) + d} = 0,$$

Таблица 2.4

Выражения для расчета значений коэффициента летучести чистого вещества

Уравнение состояния	Выражение
RK	$\exp \left[z - 1 - \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) - 4,934 \frac{\varphi_{RK}}{T_r} \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r}}{z} \right) \right]$
SRK	$\exp \left[z - 1 - \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) - 4,934 \frac{\varphi_{SRK}}{T_r} \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r}}{z} \right) \right]$
PR	$\exp \left[z - 1 - \ln \left(z - 0,07796 \frac{p_r}{T_r} \right) - 2,078 \frac{\varphi_{PR}}{T_r} \ln \left(\frac{z + 0,18782 \frac{T_r}{p_r}}{z - 0,03222 \frac{T_r}{p_r}} \right) \right]$

окончательно имеем

$$RT \ln \frac{f}{p} = vp - RT + RT \ln \frac{RT}{p(v-b)} - \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v+c}{v+d}. \quad (2.35)$$

С учетом обозначений (2.3) равенство (2.35) можно записать в виде

$$\ln \frac{f}{p} = z - 1 - \ln(z-B) - \frac{A}{(C-D)} \ln \left(\frac{z+C}{z+D} \right), \quad (2.36)$$

а в приведенной форме выражение для расчета логарифма коэффициента летучести выглядит следующим образом:

$$\ln \frac{f}{p} = z - 1 - \ln \left(z - \beta \frac{p_r}{T_r} \right) - \frac{a}{\sigma-\delta} \frac{\varphi}{T_r} \ln \left(\frac{z+\sigma \frac{p_r}{T_r}}{z+\delta \frac{p_r}{T_r}} \right). \quad (2.37)$$

Выражения (табл. 2.4) для расчета значений коэффициента летучести чистого вещества на основе уравнений состояния RK, SRK, PR получены из формулы (2.37) с учетом уравнений (2.21)–(2.24), а также значений параметров уравнений состояния z_c^*, Ω_c (см. табл. 2.1).

Расчет давления насыщенного пара

Термодинамические свойства существующих паровой и жидкой фаз чистого вещества можно вычислить на основе использования уравнения состояния и условий фазового равновесия:

$$T' = T'' = T, \quad (2.38)$$

$$p' = p'' = p_s, \quad (2.39)$$

$$\psi'(T, p_s) = \psi''(T, p_s), \quad (2.40)$$

где T – температура; p – давление; $\psi = f/p$ – коэффициент летучести; верхние индексы , относятся соответственно к насыщенным жидкой и паровой фазам. Очевидно, что из условий (2.38)–(2.40) вытекает зависимость

$$p_s = p_s(T). \quad (2.41)$$

Из выражений (2.32), (2.33), (2.40) следует, что

$$RT[\ln \psi''(T, v'') - \ln \psi'(T, v')] = p_s(v'' - v') - \int_v''_v p(T, v) dv = 0. \quad (2.42)$$

Условие (2.42) эквивалентно описанному выше правилу Максвелла, согласно которому давление насыщения и ортобарические объемы соответствуют равенству площадей BDE и EFG (см. рис. 1.1). Это является графической иллюстрацией равенства (2.42), полученного из классических условий фазового равновесия.

Опишем два метода расчета p_s .

Метод 1.

Из уравнения состояния (2.1) и условия (2.42) следует, что

$$p_s(v'' - v') - \int_v''_v \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+d)} \right] dv = 0.$$

После интегрирования имеем

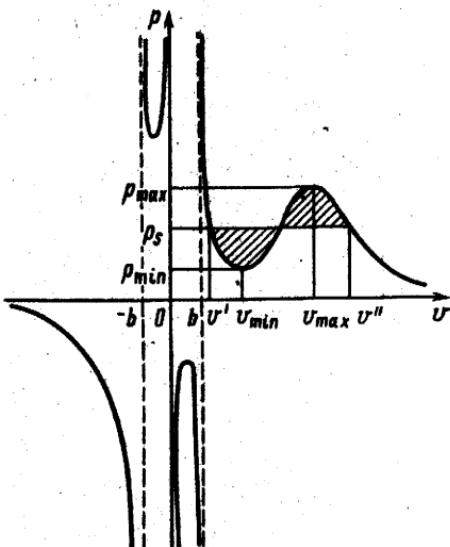
$$F = p_s(v'' - v') - RT \ln \frac{v'' - b}{v' - b} + \frac{a}{c-d} \ln \left[\frac{(v'+c)(v''+d)}{(v'+c)(v''+d)} \right] = 0. \quad (2.43)$$

Таким образом, для получения значения p_s необходимо одним из стандартных методов (например, половинным делением) решить трансцендентное уравнение (2.43).

Метод 2.

При температуре ниже критической уравнение состояния (2.1) описывает изотермическую зависимость $p = p(v)$ так, как это показано на рис. 2.1. График выполнен для уравнения состояния типа Редлиха – Квонга. Физический смысл зависимости $p = p(v)$ имеет лишь при значении аргумента $v > b$. В этой области имеются локальный минимум $p_{\min} = p(v_{\min})$ и локальный максимум $p_{\max} = p(v_{\max})$. Давление насыщения находится внутри интервала (p_{\min}, p_{\max}) . Очевидно, что если

Рис. 2.1. Зависимость $p = p(v)$ согласно уравнению состояния типа Редлиха–Конга при температуре ниже критической



$p_{\min} < 0$, то интервал сужается до $(0, p_{\max})$. Значения аргумента v_{\min} и v_{\max} находятся как два наибольших из четырех действительных корней уравнения

$$v^4 + C_3 v^3 + C_2 v^2 + C_1 v + C_0 = 0, \quad (2.44)$$

где

$$C_0 = c^2 d^2 - \frac{a b^2}{R T} (c - d),$$

$$C_1 = 2 [cd^2 + c^2 d - \frac{a b}{R T} (c + d - b)];$$

$$C_2 = c^2 + 4 c d + d^2 + \frac{a}{R T} (4 b - c - d),$$

$$C_3 = 2(c + d - \frac{a}{R T}).$$

Корни уравнения (2.44) определяют значения аргумента v , соответствующие четырем локальным экстремумам функции $p = p(v)$. Само уравнение (2.44) получено в результате применения условия $\frac{\partial p}{\partial v} |_T = 0$ к уравнению (2.1).

Итак, алгоритм расчета давления насыщенного пара и ортобарических объемов чистого вещества следующий.

1. Рассчитываем коэффициенты a, b, c, d уравнения состояния (2.1).
2. Решаем уравнение (2.44) и находим среди четырех действительных корней два наибольших. Меньший из этих двух корней соответствует v_{\min} , а больший – v_{\max} (см. рис. 2.1).
3. Из уравнения (2.1) находим $p_{\min} = p(v_{\min})$ и $p_{\max} = p(v_{\max})$. Если $p_{\min} \leq 0$, то принимаем $p_{\min} = 0,00001$.

4. Решаем уравнение (2.1) относительно v при $p = p_{\min}$. Наибольший и наименьший положительные корни подставляем в формулу (2.43) вместо соответственно v'' и v' и вычисляем F_{\min} .

5. Решаем уравнение (2.1) относительно v при $p = p_{\max}$. Вычисляем F_{\max} аналогично предыдущему пункту.

6. Значения F_{\max} и F_{\min} обязательно имеют различные знаки. Фиксируем эти знаки для реализации метода "деления отрезка пополам".

7. Для давления $p = 0,5(p_{\min} + p_{\max})$ решаем уравнение (2.1), а затем вычисляем значение F по формуле (2.43). Если $|F| < \epsilon$, где ϵ – заданная точность при вычислении корня уравнения (2.43), то полагаем $p_s = p$ и задача решена. Если $|F| > \epsilon$, то переходим к п. 8.

8. Если $\text{sign}(F) = \text{sign}(F(p_{\max}))$, то полагаем $p_{\max} = p$. Если $\text{sign}(F) = \text{sign}(F(p_{\min}))$, то полагаем $p_{\min} = p$. Возвращаемся к п. 7.

Авторами были проведены расчеты для определения значений давления насыщенного пара, плотностей насыщенных паровой и жидкой фаз компонентов газоконденсатонефтяных систем – метана, этана, пропана, изо-бутана, *n*-бутана, *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана (парафиновые углеводороды), циклопентана и циклогексана (нафтеновые углеводороды), бензола и толуола (ароматические углеводороды), азота, диоксида углерода и сероводорода. Данные сравнения результатов расчетов и экспериментальных значений приведены в табл. 1.1 и 1.2.

Энтальпия и теплота парообразования

Напомним, что при помощи уравнений состояния можно вычислить не абсолютное значение энтальпии, а ее отклонение от значения в идеально-газовом состоянии. Удобная форма для расчета отклонения энтальпии вещества $H_{p,T}$ при давлении p и температуре T от ее значения в идеально-газовом состоянии H_T^θ при той же температуре T имеет вид

$$H_{p,T} - H_T^\theta = p v - RT - \int_{\infty}^v [p - T(\frac{\partial p}{\partial T})_v] dv. \quad (2.45)$$

Из уравнения состояния (2.1), представленного в виде (2.34),

$$T = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_b = \frac{RT}{v-b} + \frac{T \frac{da}{dT}}{(c-d)(v+c)} - \frac{T \frac{da}{dT}}{(c-d)(v+d)}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} H_{p,T} - H_T^\theta &= p v - RT - \int_{\infty}^v \frac{RT}{v-b} dv - \frac{a}{(c-d)} \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v+c)} + \\ &+ \frac{a}{(c-d)} \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v+d)} + \int_{\infty}^v T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v dv = p v - RT - RT \ln(v-b) \Big|_{\infty}^v - \\ &- \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v+c}{v+d} \Big|_{\infty}^v + RT \ln(v-b) \Big|_{\infty}^v + \frac{T \frac{da}{dT}}{(c-d)} \ln \frac{v+c}{v+d} \Big|_{\infty}^v. \end{aligned}$$

Таблица 2.5

Выражения для расчета отклонения энталпии на основе уравнений состояния

Уравнение состояния	Выражение
RK	$RT \left\{ z - 1 - \frac{4,934}{T_r} [\varphi_{RK} - T \frac{d\varphi_{RK}}{dT}] \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r}}{z} \right) \right\}$
SRK	$RT \left\{ z - 1 - \frac{4,934}{T_r} [\varphi_{SRK} - T \frac{d\varphi_{SRK}}{dT}] \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r}}{z} \right) \right\}$
PR	$RT \left\{ z - 1 - \frac{2,078}{T_r} [\varphi_{PR} - T \frac{d\varphi_{PR}}{dT}] \ln \left(\frac{z + 0,18782 \frac{p_r}{T_r}}{z - 0,03222 \frac{p_r}{T_r}} \right) \right\}$

Окончательно имеем

$$H_{p,T} - H_T^\theta = p v - RT - \frac{a_c}{c-d} [\varphi(T) - T \frac{d\varphi}{dT}] \ln \left(\frac{v+c}{v+d} \right). \quad (2.46)$$

С учетом обозначений (2.3) выражение (2.46) можно переписать в виде

$$H_{p,T} - H_T^\theta = RT \left\{ z - 1 - \frac{\dot{A}_c}{C-D} [\varphi(T) - T \frac{d\varphi}{dT}] \ln \left(\frac{z+C}{z+D} \right) \right\}, \quad (2.47)$$

или в форме

$$\frac{H_{p,T} - H_T^\theta}{RT} = \left\{ z - 1 - \frac{a}{(\sigma-\delta)T_r} [\varphi(T) - T \frac{d\varphi}{dT}] \ln \left(\frac{z+\sigma \frac{p_r}{T_r}}{z+\delta \frac{p_r}{T_r}} \right) \right\}, \quad (2.48)$$

где a, σ, δ рассчитываются по формулам (2.21), (2.23), (2.24) при заданных параметрах уравнения состояния z_c^*, Ω_c .

Приведенные в табл. 2.5 выражения для расчета значений отклонения энталпии на основе различных уравнений состояния получены из уравнения (2.48) с учетом данных табл. 2.1.

Отметим, что правая часть уравнения (2.48) является функцией только p_r, T_r, ω , следовательно, выражение (2.48) — это приведенная форма, наглядно отражающая принцип соответственных состояний при расчете отклонения энталпии.Теплоту парообразования вещества r (см. табл. 1.2) при температуре T можно определить как разность значений энталпии (или их

отклонений от значений в идеально-газовом состоянии) насыщенных паровой и жидкой фаз этого вещества при данной температуре T :

$$r = H_T'' - H_T' = (H_T'' - H_T^{(\theta)}) - (H_T' - H_T^{(\theta)}). \quad (2.49)$$

Напомним, что в зависимости от вида процесса, связанного с передачей теплоты, различают изобарную C_p и изохорную C_v теплоемкости. По определению

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p, \quad C_v = (\partial U / \partial T)_v, \quad (2.50)$$

где U – внутренняя энергия.

Влияние давления на изменение теплоемкости определяется ее отклонением от значения $C^{(\theta)}$ в идеально-газовом состоянии вещества при той же температуре T .

Получим выражения для вычисления отклонения теплоемкости на основе уравнения состояния (2.1).

Отклонение изобарной теплоемкости

Из определения следует, что отклонение изобарной теплоемкости связано с отклонением энталпии соотношением

$$\Delta C_p = C_p - C_p^{(\theta)} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p - \frac{\partial H^{(\theta)}}{\partial T} = \frac{\partial (H_{p,T} - H_T^{(\theta)})}{\partial T} \Big|_p. \quad (2.51)$$

Поскольку $H_{p,T} - H_T^{(\theta)} = \Delta H(v, T)$, $v = v(p, T)$, то

$$d\Delta H = \frac{\partial \Delta H}{\partial v} \Big|_T \left[\frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T dp + \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p dT \right] + \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \Big|_v dT$$

и, полагая $p = \text{const}$, получаем

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \Big|_v + \frac{\partial \Delta H}{\partial v} \Big|_T \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p.$$

Так как $\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$, то окончательное выражение для расчета отклонения изобарной теплоемкости на базе уравнения состояния вида $p = p(v, T)$ выглядит так:

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \Big|_v - \frac{\partial \Delta H}{\partial v} \Big|_T \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}. \quad (2.52)$$

Применяя формулу (2.52) в совокупности с выражениями (2.1) и (2.46), получаем формулу для расчета отклонения изобарной теплоемкости при использовании уравнения состояния (2.1):

$$\Delta C_p = \frac{a_c}{c-d} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right) - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T} - R, \quad (2.53)$$

где

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a_c \frac{d\varphi}{dT}}{(v+c)(v+d)}; \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T = \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a_c \varphi}{(c-d)} \left[\frac{1}{(v+c)^2} - \frac{1}{(v+d)^2} \right]. \quad (2.55)$$

В частности, для уравнений состояния типа Редлиха – Квонга ($c = b, d = 0$)

$$\Delta C_p = \frac{a_c}{b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + T \frac{\left[\frac{R}{v-b} - \frac{a_c \frac{d\varphi}{dT}}{v(v+b)}\right]^2}{\left[\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a_c \varphi}{b} \left(\frac{1}{(v+b)^2} - \frac{1}{v^2}\right)\right]} - R, \quad (2.56)$$

а для уравнения состояния Пенга – Робинсона ($c = (1 + \sqrt{2})b, d = (1 - \sqrt{2})b$)

$$\begin{aligned} \Delta C_p = & \frac{a_c}{2\sqrt{2}b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right] + T \times \\ & \times \frac{\left\{ \frac{R}{v-b} - \frac{a_c \frac{d\varphi}{dT}}{[v + (1 + \sqrt{2})b][v + (1 - \sqrt{2})b]} \right\}^2}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a_c \varphi}{2\sqrt{2}b} \left\{ \frac{1}{[v + (1 + \sqrt{2})b]^2} + \frac{1}{[v + (1 - \sqrt{2})b]^2} \right\}} - R. \quad (2.57) \end{aligned}$$

Отклонение изохорной теплоемкости

Изотермическое изменение C_v определяется из следующего равенства:

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} \Big|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_v. \quad (2.58)$$

Интегрируя при $T = \text{const}$ от состояния v_1 до состояния v_2 , имеем

$$C_{v_2} - C_{v_1} = T \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_v dv. \quad (2.59)$$

Состояние "2" определяем как состояние реального флюида при некотором давлении p и температуре T , а состояние "1" считаем иде-

ально-газовым при нулевом давлении и той же температуре T . Тогда на основе уравнений (2.1) и (2.59) получаем

$$\Delta C_v = -T \int_{\infty}^v \frac{a_c \frac{d^2 \varphi}{dT^2}}{(v+c)(v+d)} dv = \frac{T a_c}{(c-d)} \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v+c} - \frac{1}{v+d} \right) dv = \\ = \frac{T a_c}{(c-d)} \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{v+c}{v+d} \right). \quad (2.60)$$

Для уравнений типа Редлиха – Квонга имеем

$$\Delta C_v = \frac{a_c}{b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right), \quad (2.61)$$

а при использовании уравнения состояния Пенга – Робинсона

$$\Delta C_v = \frac{a_c}{2\sqrt{2}b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right]. \quad (2.62)$$

С учетом обозначений (2.3) формулу (2.60) можно переписать в виде

$$\Delta C_v = R \frac{\frac{A_c}{(C-D)}}{\frac{d^2 \varphi}{dT^2}} \ln \left(\frac{z+C}{z+D} \right). \quad (2.63)$$

Отметим также, что согласно уравнениям (2.53) и (2.60) существует следующая связь между отклонениями изобарной и изохорной теплоемкостей:

$$\Delta C_p - \Delta C_v = -T \frac{\frac{(\partial p/\partial T)_v^2}{(dp/\partial v)_T}}{\frac{(\partial p/\partial v)_T}{(dp/\partial T)_v}} - R, \quad (2.64)$$

а поскольку $C_p^\theta - C_v^\theta = R$, то

$$C_p - C_v = -T \frac{\frac{(\partial p/\partial T)_v^2}{(dp/\partial v)_T}}{\frac{(\partial p/\partial v)_T}{(dp/\partial T)_v}}. \quad (2.65)$$

Энтропия

Известны термодинамические уравнения для расчета энтропии

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p dp, \quad (2.66)$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v dv. \quad (2.67)$$

Из выражения (2.67) при $T = \text{const}$ получим $dS = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v dv$. Отсюда

$$S_{p_2, T} - S_{p_1, T} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v dv. \text{ Примем } p_1 = 0, v_1 = \infty, p_2 = p, v_2 = v. \text{ Тогда}$$

$$S_{p, T} - S_{p=0, T} = \int_{\infty}^v \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v dv. \text{ Поскольку } \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = \frac{R}{v-b} + \frac{da/dT}{(c-d)(v+c)} -$$

$$-\frac{da/dT}{(c-d)(v+d)}, \text{ то } S_{p, T} = S_{p=0, T} + R \ln(v-b) - R \ln(v_{=\infty}-b) +$$

$$+ \frac{da}{dT} \frac{1}{(c-d)} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right). \quad (2.68)$$

Примем за стандартное состояние идеальный газ при $p = p_0$ и T . Используя уравнение (2.66), можно записать для идеального газа

$$S_2^\theta - S_1^\theta = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\theta}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Следовательно,

$$S_{p=0, T}^\theta - S_{p_0, T}^\theta = -R \ln \frac{p_0}{p_0}.$$

Произведем ряд замен в последнем равенстве на основании соотношений

$$p_0 v_{=\infty} = RT, \ln(v_{=\infty}-b) = \ln\left(\frac{RT}{p_0} - b\right).$$

Перепишем выражение (2.68)

$$S_{p, T} - S_{p_0, T}^\theta = S_{p_0, T}^\theta + R \ln[(v-b)p_0] - R \ln\left[\left(\frac{RT}{p_0} - b\right)p_0\right] +$$

$$+ \frac{da}{dT} \frac{1}{(c-d)} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right)$$

и после упрощений получим

$$S_{p, T} - S_{p_0, T}^\theta = R \ln\left[\frac{(v-b)p_0}{RT}\right] + \frac{a_c}{(c-d)} \frac{d\varphi}{dT} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right) \quad (2.69)$$

или с учетом обозначений (2.3)

$$S_{p, T} - S_{p_0, T}^\theta = R [\ln(z-B) + \frac{A_c}{(C-D)} T \frac{d\varphi}{dT} \ln\left(\frac{z+c}{z+d}\right) + \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)]. \quad (2.70)$$

Таблица 2.6

Выражения для расчета отклонения энтропии на основе уравнений состояния

Уравнение состояния	Выражение
RK	$R \left\{ \ln(z - 0.08664) \frac{p_r}{T_r} + \frac{4.934}{T_r} (T \frac{d\varphi_{RK}}{dT}) \ln(\frac{z + 0.08664}{z}) \frac{\frac{p_r}{T_r}}{+ \ln(\frac{p_{0,r}}{p_r})} \right\}$
SRK	$R \left\{ \ln(z - 0.08664) \frac{p_r}{T_r} + \frac{4.934}{T_r} (T \frac{d\varphi_{SRK}}{dT}) \ln(\frac{z + 0.08664}{z}) \frac{\frac{p_r}{T_r}}{+ \ln(\frac{p_{0,r}}{p_r})} \right\}$
PR	$R \left\{ \ln(z - 0.077796) \frac{p_r}{T_r} + \frac{2.078}{T_r} (T \frac{d\varphi_{PR}}{dT}) \ln(\frac{z + 0.18782}{z - 0.03222}) \frac{\frac{p_r}{T_r}}{+ \ln(\frac{p_{0,r}}{p_r})} \right\}$

Выражение (2.70) можно представить также в виде

$$\frac{s_{p,T} - s_{p_0,T}^\theta}{R} = \ln(z - \beta \frac{p_r}{T_r}) + \frac{\alpha}{(\sigma - \delta)} \frac{1}{T_r} (T \frac{d\varphi}{dT}) \ln(\frac{z + \sigma \frac{p_r}{T_r}}{z + \delta \frac{p_r}{T_r}}) + \ln(\frac{p_{0,r}}{p_r}). \quad (2.71)$$

Отметим еще раз, что произведение $T \frac{d\varphi}{dT}$ является безразмерным, и правая часть выражения (2.71) – это функция только p_r , T_r , ω , поэтому (2.71) является записью выражения для расчета отклонения энтропии в приведенной форме. Приведенные в табл. 2.6 выражения для расчета значений отклонения энтропии на основе различных уравнений состояния получены из выражения (2.71) с учетом данных табл. 2.1.

Эффект Джоуля–Томсона

По определению коэффициент Джоуля – Томсона

$$\epsilon = \frac{\partial T}{\partial p} |_H. \quad (2.72)$$

Следовательно, $\epsilon = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}$. По определению $\frac{\partial H}{\partial T} |_p = C_p$, а из основных дифференциальных уравнений термодинамики следует, что $\frac{\partial H}{\partial p} |_T = v - T \frac{\partial v}{\partial T} |_p$. В итоге получаем

$$\epsilon = - \frac{1}{C_p} [v + T \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}] . \quad (2.73)$$

При использовании уравнения состояния (2.1) величину C_p вычисляют на основе выражения (2.53) с учетом соответствующего значения C_p^θ , а производные $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial p / \partial v)_T$ рассчитывают соответственно по формулам (2.54) и (2.55).

Другие свойства

В табл. 2.7 приведены формулы для расчета некоторых применявшихся в инженерной практике термодинамических свойств флюидов. Формулы основаны на использовании уравнения состояния вида $p = p(v, T)$.

Таблица 2.7

Формулы для вычисления термодинамических свойств на основе уравнения состояния (2.1)

Свойство	Обозначение	Формула
Изотермический коэффициент сжимаемости	β	$-\frac{1}{v} \frac{1}{(\partial p / \partial v)_T}$
Температурный коэффициент объемного расширения	α	$-\frac{1}{v} \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$
Термический коэффициент давления	γ	$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} _v$
Показатель адиабаты (изоэнтропы)	k	$-\frac{v}{p} \frac{C_p}{C_v} \frac{\partial p}{\partial v} _T$
Скорость звука	a	$\sqrt{-v^2 \frac{C_p}{C_v} (\partial p / \partial v)_T}$

Примечание. Величины $\frac{\partial p}{\partial T} |_v$, $\frac{\partial p}{\partial v} |_T$, ΔC_p , ΔC_v вычисляются соответственно по формулам (2.54), (2.55), (2.53), (2.60).

2.3. Формулы для смесей

Вид уравнения и коэффициенты

Выше был рассмотрен принцип соответственных состояний для чистого вещества и получен обобщенный вид уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа в приведенной форме (2.25). Использование уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа для смесей также основано на применении принципа соответственных состояний. При этом уравнения состояния смесей имеют тот же вид, что и для чистых веществ. Но, если коэффициенты уравнения состояния чистого вещества определяются свойствами этого вещества, то коэффициенты уравнения состояния многокомпонентной системы определяются свойствами смеси, т.е. свойствами компонентов, образующих смесь, и долей каждого из них в смеси.

Идентичность вида уравнения состояния чистого вещества и смеси веществ означает, что pVT -соотношения смеси будут такими же, как у некоторого гипотетического чистого вещества, имеющего такие же значения коэффициентов уравнения состояния, как смесь. В этом заключается применимость принципа соответственных состояний к смесям.

Принцип соответственных состояний может выполняться для смесей только в гомогенной области, поскольку смесь в гетерогенном состоянии расплаивается на фазы (например, пар и жидкость), имеющие в общем случае разные составы. По этой причине не может быть такого даже гипотетического чистого вещества, поведение которого в гетерогенной области было бы таким же, как и поведение смеси. Таким образом, уравнение состояния многокомпонентной системы моделирует pVT -соотношения фазы заданного состава.

При использовании принципа соответственных состояний для смеси необходимо определить критические параметры гипотетического чистого вещества, эквивалентного смеси. Данные параметры называются псевдокритическими параметрами смеси. Такие псевдокритические параметры весьма существенно отличаются от истинных критических параметров смеси.

Таким образом, при использовании уравнений состояния для многокомпонентных систем важнейшим моментом является то, по каким правилам вычисляются коэффициенты уравнения состояния. Теоретические основы разработаны лишь для коэффициентов вириального уравнения (2.27). Второй вироильный коэффициент представляется следующим образом:

$$B_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j B_{ij}, \quad (2.74)$$

где N – число компонентов смеси; η_i – молярная доля i -го компонента в смеси.

Рассмотрим уравнение состояния Ван-дер-Ваальсова типа (2.1), второй вириальный коэффициент которого определяется по формуле (2.30). С учетом уравнения (2.74) второй вириальный коэффициент смеси

$$B_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j B_{ij} = a - \frac{b}{RT} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j a_{ij} - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j b_{ij}.$$

Следовательно, для N -компонентной системы

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j a_{ij}, \quad (2.75)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j b_{ij}, \quad (2.76)$$

где a_{ij} , b_{ij} — перекрестные коэффициенты.

Исходя из молекулярной теории газов, при вычислении перекрестных коэффициентов, отражающих взаимодействие молекул, используют среднее геометрическое правило смешения, а характеризующих собственный объем молекул, — среднее арифметическое правило смешения:

$$a_{ij} = a_i^{0.5} a_j^{0.5}, b_{ij} = 0.5(b_i + b_j). \quad (2.77)$$

Тогда получаем так называемые "правила Лоренца—Бертло"

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j a_i^{0.5} a_j^{0.5} = \left(\sum_{i=1}^N \eta_i a_i^{0.5} \right)^2, \quad (2.78)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N \eta_i b_i. \quad (2.79)$$

Очевидно, что при использовании уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова типа в обобщенной форме (2.1) коэффициенты c_m , d_m вычисляют аналогично выражению (2.79)

$$c_m = \sum_{i=1}^N \eta_i c_i, \quad (2.80)$$

$$d_m = \sum_{i=1}^N \eta_i d_i. \quad (2.81)$$

Отметим, что при использовании двухкоэффициентного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса с правилами (2.78), (2.79) псевдокритические давление и температуру определяют следующим образом.

Поскольку из выражений (2.5), (2.6), (2.78), (2.79) вытекает, что

$$\frac{T_{pc}^2}{p_{pc}} = \left(\sum_{i=1}^N \eta_i \frac{T_{ci}}{\sqrt{p_{ci}}} \right)^2, \quad \frac{T_{pc}}{p_{pc}} = \sum_{i=1}^N \eta_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}}, \text{ то}$$

$$T_{pc} = \frac{\left[\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/\sqrt{p_{ci}}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/p_{ci})}, \quad p_{pc} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/\sqrt{p_{ci}})}{\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/p_{ci})} \right]^2 \quad (2.82)$$

Для уравнения состояния Редлиха–Конга имеем следующие равенства:

$$\frac{T_{pc}^{2,5}}{p_{pc}} = \left(\sum_{i=1}^N \eta_i \frac{T_{ci}^{1,25}}{p_{ci}^{0,5}} \right)^2, \quad \frac{T_{pc}}{p_{pc}} = \sum_{i=1}^N \eta_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}}$$

и, следовательно,

$$T_{pc} = \frac{\left[\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}^{1,25}/p_{ci}^{0,5}) \right]^{4/3}}{\left[\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/p_{ci}) \right]^{2/3}}, \quad p_{pc} = \frac{\left[\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}^{1,25}/p_{ci}^{0,5}) \right]^{4/3}}{\left[\sum_{i=1}^N \eta_i (T_{ci}/p_{ci}) \right]^{5/3}} \quad (2.83)$$

Аналогичным путем можно получить псевдокритические давление и температуру, соответствующие другим уравнениям состояния, при использовании правил (2.78) и (2.79).

Коэффициенты парного взаимодействия

Вернемся к правилам (2.75), (2.77). Перекрестный коэффициент a_{ij} , отражающий влияние взаимодействия молекул, представляет собой среднюю геометрическую величину коэффициентов чистых компонентов i и j смеси. Однако среднее геометрическое правило смешения в общем случае является приближенным. Поэтому при проведении инженерных расчетов в выражение для вычисления коэффициента a для смеси вводят эмпирические коэффициенты c_{ij} , уточняющие влияние парного взаимодействия молекул компонентов i и j и получившие название коэффициентов парного взаимодействия. В этом случае перекрестный коэффициент

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) (a_i a_j)^{0,5}. \quad (2.84)$$

Этот способ был предложен Зудкевичем и Иоффе (1970 г.). Введение коэффициентов c_{ij} существенно повышает точность расчета парожидкостного равновесия с применением уравнений состояния.

Тройное взаимодействие и взаимодействие комбинаций более высокого порядка, как считается, обычно оказывают меньшее влияние, чем взаимодействие пар компонентов. Кроме того, причина неучета тройного взаимодействия в практических расчетах — отсутствие необходимых экспериментальных данных для получения соответствующих коэффициентов взаимодействия.

Таким образом, введение в уравнение состояния данных о бинарных взаимодействиях в дополнение к данным о чистых компонентах приводит к максимально возможному повышению точности уравнения состояния. Очевидно, что наибольший эффект от использования коэффициентов парного взаимодействия при расчете парожидкостного равновесия может быть достигнут лишь в том случае, если значения этих коэффициентов определены для всех пар веществ, составляющих многокомпонентную систему.

Как известно, в состав природных смесей, кроме углеводородов различного строения, входят азот, углекислый газ и сероводород. В 1980 г. А.И. Брусиловским были получены значения c_{ij} для всевозможных пар указанных веществ применительно к уравнению состояния Пенга—Робинсона. Оптимальным считалось такое значение c_{ij} , которое соответствует минимуму функционала

$$\Phi = \sum_{K=1}^N [(x_i^{\text{расч}} - x_i^{\text{эксп}})_K^2 + (y_i^{\text{расч}} - y_i^{\text{эксп}})_K^2], \quad (2.85)$$

где N — число экспериментальных точек для исследуемой бинарной смеси компонентов i и j ; y_i , x_i — молярная доля i -го компонента в существующих паровой и жидкой фазах. Индекс "расч" соответствует расчетным значениям состава фаз, "эксп" — экспериментальным значениям. Необходимо было найти такое значение коэффициента c_{ij} , при котором данное уравнение состояния наилучшим образом в смысле метода наименьших квадратов описывает составы равновесных фаз бинарной смеси компонентов i и j .

Оптимальные значения коэффициентов c_{ij} определяли следующим образом. Для выбранной бинарной смеси рассчитывали ее парожидкостное равновесие, последовательно задаваясь значениями коэффициента c_{ij} от $-0,05$ до $0,2$ с шагом $0,005$. Затем по выражению (2.85) вычисляли функционал Φ для каждого из значений c_{ij} . Значение c_{ij} , при котором достигается минимум функционала Φ , является искомым оптимальным значением.

В качестве примера рассмотрим зависимость $\Phi = \Phi(c_{ij})$ для бинарной смеси этан—сероводород (рис. 2.2). Минимуму функционала Φ для этой пары веществ соответствует значение c_{ij} , равное $0,085$.

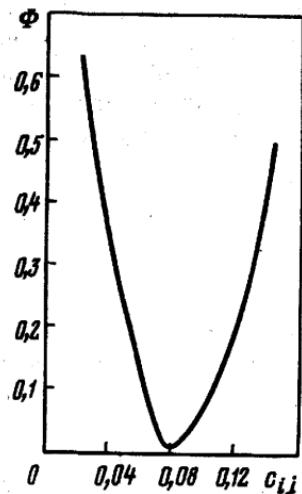


Рис. 2.2. Зависимость $\Phi = \Phi(c_{ij})$ для бинарной смеси этан - сероводород

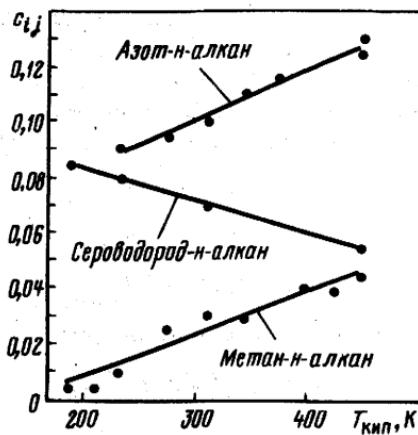


Рис. 2.3. Зависимости коэффициентов парного взаимодействия c_{ij} для систем метан-*n*-алкан, сероводород-*n*-алкан, азот-*n*-алкан от температуры кипения $T_{\text{кип}}$ (*n*-алкана)

Расчет проводился по 1940 точкам 66 бинарных систем. Значения c_{ij} для каждой пары веществ были приняты постоянными.

Значения коэффициента c_{ij} *n*-алканов тяжелее *n*-пентана с углеводородами газом равны 0,115, с этаном – 0,02, с пропаном – 0,005 и с

Значения коэффициентов парного взаимодействия c_{ij} в выражении (2.84).

Компонент <i>i</i>	Компонент <i>j</i>					
	N ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
N ₂	0	0	0.13	0,025	0.01	0.09
CO ₂		0	0.135	0,105	0.13	0,125
H ₂ S			0	0.07	0.085	0.08
CH ₄				0	0.005	0.01
C ₂ H ₆					0	0,005
C ₃ H ₈						0
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀						
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂						
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄						
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆						
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈						
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀						
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂						

n-бутаном – 0,005. Для пар *n*-алканов значения коэффициентов c_{ij} равны нулю, если каждый из *n*-алканов тяжелее *n*-бутана. Как видно из рис. 2.3, для систем метан – *n*-алкан, сероводород – *n*-алкан и азот – *n*-алкан значения c_{ij} коррелируются с температурой кипения *n*-алканов. Эти корреляционные зависимости имеют следующий вид: для пары метан (*i*) – *n*-алкан (*j*)

$$c_{ij} = -0,02 + 0,00015 T_{\text{кип}_j}, \quad (2.86)$$

для пары азот (*i*) – *n*-алкан (*j*)

$$c_{ij} = 0,05 + 0,00017 T_{\text{кип}_j}, \quad (2.87)$$

для пары сероводород (*i*) – *n*-алкан (*j*)

$$c_{ij} = 0,106 - 0,00011 T_{\text{кип}_j}, \quad (2.88)$$

где $T_{\text{кип}_j}$ – температура кипения *n*-алкана, К.

В табл. 2.8 приведена матрица вычисленных значений c_{ij} для азота, сероводорода, углекислого газа и *n*-алканов от метана до *n*-декана включительно. Эта матрица является симметричной, так как $c_{ij} = c_{ji}$. Кроме того, $c_{ii} = 0$. Поэтому в табл. 2.8 приведены значения c_{ij} при $i \leq j$.

Авторы исследовали влияние значений коэффициентов парного взаимодействия на точность расчета парожидкостного равновесия бинарных смесей. Для этого проведены два варианта расчетов. В первом

Уравнение состояния Пенга – Робинсона

Таблица 2.8

Компонент <i>j</i>						
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂
0,095	0,1	0,11	0,115	0,12	0,120	0,125
0,115	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115
0,075	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,055
0,025	0,03	0,03	0,035	0,04	0,04	0,045
0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
0	0,02	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
0	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
			0	0	0	0
				0	0	0
					0	0
						0

варианте коэффициентам взаимодействия присваивались значения, приведенные в табл. 2.8. Во втором варианте значения коэффициентов взаимодействия приравнивались к нулю, т.е. в расчетах использовалось обычное среднее геометрическое правило при вычислении коэффициентов уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Результаты расчетов показали, что использование рассчитанных по критерию (2.85) значений коэффициентов парного взаимодействия позволяет существенно повысить точность расчетов парожидкостного равновесия бинарных смесей, в особенности, если они содержат сероводород, диоксид углерода и азот. Отклонение расчетного значения от экспериментального при содержании сероводорода в жидкой фазе уменьшается в среднем с 28,5 до 6 %, а в паровой фазе – с 23,1 до 5 %.

Для диоксида углерода эти показатели составляют соответственно для жидкой фазы 67,1 и 4 %, а для паровой – 16,9 и 3 %.

Для бинарных систем метана с некоторыми более тяжелыми углеводородами значения коэффициентов взаимодействия получены Д. Катцем и А. Фирузабади [40]. При определении значений коэффициентов взаимодействия критерием являлось достижение минимума функцио-

нала $\sum_{i=1}^N (p_{\text{ик},i}^{\text{p}} - p_{\text{ик},i}^{\text{e}})^2$, где N – общее число экспериментальных изо-

терм для бинарной смеси; $p_{\text{ик},i}^{\text{p}}$, $p_{\text{ик},i}^{\text{e}}$ – соответственно расчетное и экспериментальное значение давления начала конденсации бинарной смеси при температуре T_i .

Следует отметить, что значения c_{ij} , полученные для бинарных систем метана с углеводородами от *n*-бутана до *n*-декана, отличаются от значений коэффициентов парного взаимодействия, рассчитанных Д. Катцем и А. Фирузабади, максимум на 0,005, т.е. на величину принятого в расчетах шага дискретного изменения c_{ij} . Поэтому определенные по критерию (2.85) значения c_{ij} наилучшим образом описывают не только составы равновесных фаз, но и кривые точек росы.

В течение 80-х годов многими авторами уточнялись значения c_{ij} для уравнения состояния Пенга–Робинсона. В частности, значения коэффициентов парного взаимодействия получены Ольрихом, Плёнкером, Кнаппом и Прауснитцем [18, 43]. Эти значения весьма близки к данным табл. 2.8.

Летучесть

Напомним, что использование уравнений состояния для расчета фазового равновесия (в частности, парожидкостного равновесия) основано на применении фундаментального положения о равенстве летучестей компонентов смеси в сосуществующих равновесных фазах и строгих термодинамических соотношений для вычисления летучести *i*-го компонента смеси f_i . Учитывая важность данной темы, вначале по-

кажем вывод общего выражения, на основе которого получают формулы для расчета летучести i -го компонента смеси при использовании конкретных уравнений состояния вида $p = p(v, T)$.

По определению

$$RT \ln f_i(p, T) \equiv \mu_i(p, T) - \mu_i^\theta(T), \quad (2.89)$$

где $f_i(p, T)$, $\mu_i(p, T)$ – соответственно летучесть и химический потенциал i -го компонента смеси при давлении p и температуре T ; $\mu_i^\theta(T)$ – химический потенциал идеального газа при температуре T и давлении, равном единице в принятой системе физических величин.

Из формулы (2.89) следует, что при постоянной температуре

$$RT d \ln f_i = d \mu_i. \quad (2.90)$$

Одно из важных термодинамических соотношений – выражение для производной химического потенциала i -го компонента смеси по давлению

$$(\partial \mu_i / \partial p)_{T, n_j} = (\partial v / \partial n_i)_{T, p, n_j (j \neq i)}, \quad (2.91)$$

где v – объем, занимаемый n молями смеси ($n = \sum_{k=1}^N n_k$ – сумма молей компонентов смеси).

По определению производная в правой части уравнения (2.91) – это парциальный молярный объем \bar{v}_i i -го компонента смеси.

Из выражений (2.90), (2.91) следует, что

$$RT d \ln f_i = \frac{\partial v}{\partial n_i} d p. \quad (2.92)$$

Поскольку $(\partial v / \partial n_i)_{T, p, n_j (j \neq i)} = -(\partial p / \partial n_i) / (\partial p / \partial v)$, то перепишем выражение (2.92) в следующем виде:

$$RT d \ln f_i = -\frac{\partial p}{\partial n_i} d v. \quad (2.93)$$

Прибавим к левой и правой частям выражения (2.93) $RT d \ln (v/RT)$ и получим

$$RT d \ln \frac{f_i v}{RT} = -\frac{\partial p}{\partial n_i} d v + RT d \ln \frac{v}{RT}. \quad (2.94)$$

Так как $d \ln \frac{v}{RT} = d \ln v = \frac{1}{v} d v$, то уравнение (2.94) равносильно следующему равенству:

$$RT d \ln \frac{f_i v}{RT} = \left(-\frac{\partial p}{\partial n_i} + \frac{RT}{v} \right) d v. \quad (2.95)$$

Учитывая, что $\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{RT} = \frac{n}{p}$, а также то, что $\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{f_i}{p} = \frac{n_i}{n}$, в результате интегрирования уравнения (2.95) от v до ∞ получаем искомое выражение

$$RT \ln f_i = RT \ln \frac{n_i RT}{v} + \int_v^\infty \left[\frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T, v, n_j \neq i} - \frac{RT}{v} \right] dv. \quad (2.96)$$

Получим формулу для расчета летучести i -го компонента смеси на основе обобщенной формы уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова типа (2.1).

Поскольку уравнение состояния имеет функциональную зависимость вида $p = p(v, T)$, то для достижения поставленной цели следует применить термодинамическое соотношение (2.96).

Запишем уравнение состояния (2.1) в форме (2.34) для $\sum_{k=1}^N n_k$ молей N -компонентной смеси. С учетом правил (2.79)–(2.81) расчета коэффициентов уравнения состояния имеем

$$p = \frac{RT \sum_{k=1}^N n_k}{v - b_m} + \frac{a_m}{(c_m - d_m)(v + c_m)} - \frac{a_m}{(c_m - d_m)(v + d_m)}, \quad (2.97)$$

где v – объем, занимаемый $\sum_{k=1}^N n_k$ молями смеси при давлении p и температуре T ;

$$b_m = \sum_{k=1}^N n_k b_k; c_m = \sum_{k=1}^N n_k c_k; d_m = \sum_{k=1}^N n_k d_k. \quad (2.98)$$

Из выражений (2.97), (2.98) следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T, v, n_j \neq i} &= \frac{RT}{v - b_m} + \frac{RT \sum_{k=1}^N n_k}{(v - b_m)^2} b_i + \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{(c_m - d_m)(v + c_m)} - \\ &\quad - \frac{a_m [c_i (c_m - d_m) + (v + c_m) (c_i - d_i)]}{(c_m - d_m)^2 (v + c_m)^2} + \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{(c_m - d_m)(v + d_m)} + \\ &\quad + \frac{a_m [d_i (c_m - d_m) + (v + d_m) (c_i - d_i)]}{(c_m - d_m)^2 (v + d_m)^2} \end{aligned} \quad (2.99)$$

И

$$\int_v^\infty \frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T, v, n_j \neq i} dv = RT \ln(v - b_m) \Big|_v^\infty - \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{(v - b_m)} \Big|_v^\infty +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{(c_m - d_m)} \ln(v + c_m) \Big|_v^\infty + \frac{a_m c_i}{(c_m - d_m)} \frac{1}{(v + c_m)} \Big|_v^\infty - \\
& - \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln(v + c_m) \Big|_v^\infty - \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{(c_m - d_m)} \ln(v + d_m) \Big|_v^\infty - \\
& - \frac{a_m d_i}{(c_m - d_m)} \frac{1}{(v + d_m)} \Big|_v^\infty + \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln(v + d_m) \Big|_v^\infty = \\
& = RT \ln(v - b_m) \Big|_v^\infty + \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{(c_m - d_m)} \ln\left(\frac{v + c_m}{v + d_m}\right) \right] \Big|_v^\infty - \\
& - \left[\frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln\left(\frac{v + c_m}{v + d_m}\right) \right] \Big|_v^\infty - \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{(v - b_m)} \Big|_v^\infty + \\
& + \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(v + c_m)} - \frac{d_i}{(v + d_m)} \right] \Big|_v^\infty.
\end{aligned}$$

Учтем, что $\lim_{v \rightarrow \infty} \ln\left(\frac{v + \text{const}_1}{v + \text{const}_2}\right) = 0$. Тогда

$$\begin{aligned}
& \int_v^\infty \frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T, v, n_j \neq i} dv = RT \ln(v - b_m) \Big|_v^\infty - \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{c_m - d_m} \times \right. \\
& \times \ln\left(\frac{v + c_m}{v + d_m}\right) \left. + \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln\left(\frac{v + c_m}{v + d_m}\right) + \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{v - b_m} \right. - \\
& - \left. \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(v + c_m)} - \frac{d_i}{(v + d_m)} \right] \right]. \quad (2.100)
\end{aligned}$$

Запишем уравнение для логарифма летучести с учетом формул (2.96), (2.99), (2.100) и пределов

$$\begin{aligned}
RT \ln f_i & = RT \ln n_i + RT \ln RT - RT \ln(v - b_m) - \\
& - \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_j \neq i}}{c_m - d_m} - \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \right] \ln\left(\frac{v + c_m}{v + d_m}\right) + \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{v - b_m} - \\
& - \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(v + c_m)} - \frac{d_i}{(v + d_m)} \right].
\end{aligned}$$

Введя обозначения $z = \frac{pv}{RT}$, $A_m = \frac{a_m p}{R^2 T^2}$, $B_m = \frac{b_m p}{RT}$, $C_m = \frac{c_m p}{RT}$,

$$D_m = \frac{d_m p}{RT}, C_i = \frac{c_i p}{RT}, D_i = \frac{d_i p}{RT},$$

получим

$$\ln f_i = \ln(n_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left[\frac{\frac{\partial a_m / \partial n_i}{T, n_j \neq i}}{a_m} - \right. \\ \left. - \frac{(C_i - D_i)}{(C_m - D_m)} \right] \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \frac{B_i \sum_{k=1}^N n_k}{z - B_m} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \times \\ \times \left[\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right]. \quad (2.101)$$

Если коэффициент a_m вычисляется по правилу (2.75), то

$$\frac{\partial a}{\partial n_i} |_{T, n_l \neq i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N n_j n_k a_{jk} \right) = \sum_{j \neq i}^N n_j \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{k=1}^N n_k a_{jk} + \\ + \frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_i \sum_{k=1}^N n_k a_{ik} \right) = \sum_{j \neq i}^N n_j a_{ji} + \sum_{k=1}^N n_k a_{ik} + n_i a_{ii} = 2 \sum_{j=1}^N n_j a_{ji}. \quad (2.102)$$

Окончательное выражение для расчета логарифма летучести i -го компонента смеси получим, приняв $\sum_{k=1}^N n_k = 1$ (т.е. $\eta_i = n_i$, поскольку $\eta_i = n_i / \sum_{k=1}^N n_k$) и учитя равенство (2.102)

$$\ln f_i = \ln(\eta_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N \eta_j a_{ij}}{a_m} - \right. \\ \left. - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \right. \\ \left. - \frac{D_i}{z + D_m} \right). \quad (2.103)$$

В частности, для уравнения состояния Соаве – Редлиха – Квонга (SRK) ($C_m = B_m$, $D_m = 0$, $a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j a_{ij}$)

$$\ln f_i = \ln(\eta_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N \eta_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln(1 + \frac{B_m}{z}) + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{B_m} \frac{B_i}{z + B_m}.$$

Учитывая, что $\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{B_m} \frac{B_i}{z + B_m} = \frac{b_i}{b_m} \left(\frac{B_m}{z - B_m} - \frac{A_m}{z + B_m} \right)$ и то,

что из уравнения состояния следует $z - 1 = \frac{B_m}{z - B_m} - \frac{A_m}{z + B_m}$, несколько упростим выражение (2.103)

$$\begin{aligned} \ln f_i &= \ln(\eta_i p) - \ln(z - B_m) + \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \frac{A_m}{B_m} \times \\ &\times \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N \eta_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{z} \right). \end{aligned} \quad (2.104)$$

При использовании уравнения состояния Пенга–Робинсона (PR)

$$(C_m = (1 + \sqrt{2})B_m, D_m = (1 - \sqrt{2})B_m, a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \eta_i \eta_j a_{ij})$$

из выражения (2.103) получаем

$$\begin{aligned} \ln f_i &= \ln(\eta_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2} B_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N \eta_j a_{ij}}{a_m} - \right. \\ &- \left. \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2})B_m}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{2\sqrt{2} B_m} \times \\ &\times \left[\frac{(1 + \sqrt{2})B_i}{z + (1 + \sqrt{2})B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2})B_i}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right]. \end{aligned} \quad (2.105)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \frac{A_m}{2\sqrt{2} B_m} \left[\frac{(1 + \sqrt{2})B_i}{z + (1 + \sqrt{2})B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2})B_i}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] &= \\ = \frac{B_i}{B_m} z \frac{A_m}{(z^2 + 2B_m z - B_m^2)}, \end{aligned}$$

а из уравнения состояния PR

$$\frac{A_m}{z^2 + 2B_m z - B_m^2} = \left(\frac{RT}{v - b_m} - p \right) \frac{1}{p} = \frac{1}{z - B_m} - 1,$$

$$\text{т.о. } \frac{B_i}{z - B_m} = \frac{A_m}{2\sqrt{2} B_m} \left[\frac{(1 + \sqrt{2}) B_i}{z + (1 + \sqrt{2}) B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2}) B_i}{z + (1 - \sqrt{2}) B_m} \right] = \\ = \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{B_i}{B_m} z \left(\frac{1}{z - B_m} - 1 \right) = \frac{B_i}{B_m} (z - 1)$$

и, следовательно, после упрощения выражения (2.105) имеем

$$\ln f_i = \ln(\eta_i p) - \ln(z - B_m) + \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \frac{A_m}{2\sqrt{2} B_m} \times \\ \times \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N \eta_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2}) B_m}{z + (1 - \sqrt{2}) B_m} \right]. \quad (2.106)$$

Энталпия

Выше была получена формула (2.47) для расчета отклонения энталпии вещества при использовании уравнения состояния (2.1). В случае смеси веществ, находящейся в однофазном состоянии, выражение для расчета энталпии принимает вид

$$H_{p,T} = \sum_{i=1}^N H_{i,T}^\theta \eta_i + RT(z-1) - \left(\frac{\frac{da_m}{dT} - T \frac{da_m}{dT}}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right), \quad (2.107)$$

$$\text{где } a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) \eta_i \eta_j (a_i a_j)^{0.5}; \quad a_i = a_{c_i} \varphi_i(T); \quad a_{c_i} = a_i \frac{R^2 T^{c_i}}{p_{c_i}};$$

$$a_i = \Omega_{c_i}^3 [\text{см. формулу (2.21)}]; \quad (2.108)$$

$$\frac{da_m}{dT} = 0.5 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) \eta_i \eta_j (a_i a_j)^{-0.5} \left(\frac{da_i}{dT} a_j + a_i \frac{da_j}{dT} \right);$$

$$\frac{da_i}{dT} = a_{c_i} \frac{d\varphi_i}{dT}.$$

Температурная функция $\varphi_i(T)$ имеет вид, принятый в уравнениях состояния Соаве – Редлиха – Квонга и Пенга – Робинсона (см. табл. 2.1), т.е. $\varphi_i(T) = \{1 + \psi_i [1 - (T/T_{c_i})^{0.5}]\}^2$;

$$\frac{d\varphi_i}{dT} = -\psi_i (T_{c_i}/T)^{-0.5} \{1 + \psi_i [1 - (T/T_{c_i})^{0.5}]\},$$

где ψ_i – константа i -го компонента;

$$\begin{aligned}
b_m &= \sum_{i=1}^N \eta_i b_i; \quad c_m = \sum_{i=1}^N \eta_i c_i; \quad d_m = \sum_{i=1}^N \eta_i d_i; \\
C_m &= \frac{c_m p}{RT}; \quad D_m = \frac{d_m p}{RT}; \quad b_i = \beta_i \frac{RT c_i}{p c_i}; \\
c_i &= \sigma_i \frac{RT c_i}{p c_i}; \quad d_i = \delta_i \frac{RT c_i}{p c_i}, \tag{2.109}
\end{aligned}$$

причем $\beta_i, \sigma_i, \delta_i$ вычисляют согласно выражениям (2.22)–(2.24).

В двухкоэффициентных уравнениях состояния Соаве–Редлиха–Конга и Пенга–Робинсона значения z_c^* и Ω_c одинаковы для любых компонентов (см. табл. 2.1) и, следовательно, $a_i, \beta_i, \sigma_i, \delta_i$ также не отличаются для различных веществ.

Для расчета значений энталпии i -го компонента в идеально-газовом состоянии $H_{i,T}^\theta$, входящей в уравнение (2.107), можно воспользоваться корреляциями Пассата и Даннера [8].

Энталпия многофазной системы аддитивна и в случае, например, парожидкостного равновесия

$$H_m = H' L + H'' V, \tag{2.110}$$

где H', H'' – соответственно энталпия жидкой и паровой фаз; L, V – молярные доли соответственно жидкой и паровой фаз смеси.

Теплоемкость

На основе формул (2.53)–(2.55) имеем следующее выражение для расчета изобарной теплоемкости смеси веществ:

$$C_p = c_p^\theta + \frac{T}{(c_m - d_m)} \frac{d^2 a_m}{dT^2} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R, \tag{2.111}$$

где

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = \frac{p}{T} \left[\frac{1}{(z - B_m)} - \frac{\frac{d a_m}{dT}}{(z + C_m)(z + D_m)} \cdot \frac{1}{R} \right], \tag{2.112}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T &= - \frac{p^2}{R^2 T^2} \left\{ \frac{RT}{(z - B_m)^2} + \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{1}{(z + C_m)^2} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1}{(z + D_m)^2} \right] \right\}. \tag{2.113}
\end{aligned}$$

Поскольку C_p^θ обладает свойством аддитивности, то $C_p^\theta = \sum_{i=1}^N \eta_i C_{p_i}^\theta$. Величины b_m, c_m, d_m, C_m, D_m рассчитываются по формулам (2.109),

$\frac{d a_m}{dT}$ – в соответствии с выражением (2.108). Учитывая выражение (2.108), получаем также

$$\begin{aligned} \frac{d^2 a_m}{dT^2} = & 0,5 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) \eta_i \eta_j \left\{ \left(\frac{a_j}{a_i} \right)^{0,5} \frac{d^2 a_i}{dT^2} + \left(\frac{a_i}{a_j} \right)^{0,5} \frac{d^2 a_j}{dT^2} + \right. \\ & + 0,5 \left(\frac{a_i}{a_j} \right)^{0,5} \frac{d a_i}{dT} \left[\frac{\frac{d a_j}{dT} a_i - a_j \frac{d a_i}{dT}}{a_i^2} \right] + 0,5 \left(\frac{a_j}{a_i} \right)^{0,5} \frac{d a_j}{dT} \times \\ & \times \left. \left[\frac{\frac{d a_i}{dT} a_j - \frac{d a_j}{dT} a_i}{a_j^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Изохорная теплоемкость C_v вычисляется на основе выражений (2.65), (2.111)–(2.114), либо по эквивалентной формуле [см. выражение (2.63)]

$$C_v = \sum_{i=1}^N \eta_i C_{p_i}^\theta - R + \frac{d^2 a_m}{dT^2} T \frac{1}{(c_m - d_m)} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right). \quad (2.115)$$

Энтропия

Формулу для расчета энтропии смеси веществ можно получить аналогично тому, как это было сделано для чистого вещества [см. формулы (2.69)–(2.71)]. Соответствующее выражение имеет вид

$$\begin{aligned} S_{m,p,T} = & S_{m,p_0,T}^\theta + R \ln(z - B_m) + \frac{d a_m}{dT} \frac{1}{(c_m - d_m)} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \\ & + R \ln \left(\frac{p_0}{p} \right), \end{aligned} \quad (2.116)$$

где $B_m = \frac{b_m p}{R T}$; b_m , c_m , d_m , C_m , D_m , $d a_m / d T$ вычисляются так же, как при расчете энтальпии [см. формулы (2.108), (2.109)].

Однако расчет энтропии для смеси веществ в идеально-газовом состоянии $S_{m,p_0,T}^\theta$ при давлении p_0 и температуре T имеет существенные особенности (в отличие, например, от расчета энтальпии, где $H_T^\theta = \sum_{i=1}^N \eta_i H_{i,T}^\theta$). Связано это с тем, что энтропия идеального газа зависит от давления.

Примем, что до смешения каждый из входящих в смесь газов находился под давлением p_0 , а в результате изотермического расширения его давление стало равным парциальному p_i . При этом после сме-

шения общее давление системы равно p_0 . Тогда в соответствии с выражением (2.66) имеем

$$S_{i, p_i, T}^\theta - S_{i, p_0, T}^\theta = -R \ln \frac{p_i}{p_0} = -R \ln \eta_i \quad (2.117)$$

и, следовательно,

$$S_m |_{p_0, T} = \sum_{i=1}^N \eta_i S_{i, p_i, T}^\theta = \sum_{i=1}^N \eta_i S_{i, p_0, T}^\theta - R \sum_{i=1}^N \eta_i \ln \eta_i. \quad (2.118)$$

Для расчета значений $S_{i, p_0, T}^\theta$ можно воспользоваться корреляциями Пассата и Даннера [8].

Энтропия многофазной системы аддитивна по отношению к энтропии фаз и в случае парожидкостного равновесия

$$S_m = S'L + S''V, \quad (2.119)$$

где S' , S'' – соответственно энтропия жидкой и паровой фаз; L , V – молярные доли соответственно жидкой и паровой фаз в смеси.

Эффект Джоуля–Томсона и другие свойства

Для расчета таких свойств смесей веществ, находящихся в однофазном состоянии, как коэффициент Джоуля–Томсона, изотермический коэффициент сжимаемости, коэффициент объемного расширения и т.п., справедливы формула (2.73) и выражения, приведенные в табл. 2.7. Входящие в них величины вычисляются по приведенным ранее выражениям:

$$C_p = (2.111); \quad C_v = (2.115);$$

$$(\partial p / \partial T)_v = (2.112); \quad (\partial p / \partial v)_T = (2.113).$$

Далее изложена методика разработки авторами нового уравнения состояния природных нефтегазоконденсатных систем.

Построение уравнения состояния включает четыре основных этапа:

1. Выбор вида и формы уравнения состояния.

2. Определение значений параметров уравнения для чистых веществ.

3. Введение правил смешения при расчете коэффициентов уравнения состояния для смеси веществ.

4. Получение значений параметров (коэффициентов) парного взаимодействия компонентов смесей.

Рассмотрим последовательно все этапы.

За основу примем обобщенную форму кубического уравнения состояния (2.1). Напомним, что данная форма уравнения состояния включает, как частный случай, практически все уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового вида, нашедшие применение в инженерной практике.

2.4! Определение параметров уравнения для чистых веществ

Оптимизируемые параметры

Структура коэффициентов уравнения состояния определяется выражениями (2.5)–(2.8), (2.21)–(2.24). Температурная функция $\varphi(T)$ принимается в таком же виде, как в уравнениях состояния SRK и PR (см. табл. 2.1).

Метод расчета значений параметров уравнения для чистых веществ является основополагающим в данной задаче и в основном определяет возможности уравнения состояния при описании свойств веществ.

В соответствии с принятой формой уравнения состояния, структурой его коэффициентов и видом температурной зависимости уравнение состояния для любого вещества полностью определяется значениями трех величин — z_c^* , Ω_c , ψ . Следовательно, на данном этапе должна рассматриваться задача получения значений z_c^* , Ω_c , ψ для каждого вещества — компонента природных нефтегазоконденсатных систем. Такими веществами являются метан, этан, пропан, изо-бутан, н-бутан, углеводороды группы $C_5 +$ высшие, а также сероводород, диоксид углерода, азот. Для других компонентов, входящих в нефтегазоконденсатные системы в очень малых концентрациях (например, гелий, меркаптаны и другие), могут приниматься значения z_c^* , Ω_c , ψ , соответствующие уравнению состояния PR ($z^* = 0,3074$; $\Omega_c = 0,7703944$; $\psi = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$).

Метод получения оптимальных значений параметров

Поскольку уравнение состояния является функциональной зависимостью между p , T и v , то главным критерием при определении значений параметров уравнения состояния должно быть наиболее точное описание pVT -свойств вещества.

О точности описания pVT -зависимости можно судить не только при прямом сравнении расчетных и экспериментальных значений объемов (плотностей, коэффициентов сверхжимаемости) при заданных p и T , но и косвенно, например, по результатам расчета летучести.

Из анализа зависимости (2.32) следует, что для точного расчета летучести вещества необходимо, чтобы уравнение состояния надежно описывало pVT -зависимость во всем диапазоне изменения давления от 0 до заданного p . Следовательно, если уравнение состояния точно описывает pVT -данные вещества при невысоких значениях давления, а также летучести при высоких значениях давления, то это может служить доказательством того, что и при повышенных давлениях уравнение состояния вещества достаточно точное. Аналогично, если уравне-

ние состояния справедливо при высоких значениях давления, то точный расчет летучести свидетельствует о том, что и при невысоких давлениях pVT -зависимость описывается удовлетворительно.

Дополнительным критерием правильного описания pVT -свойств газовой фазы при невысоких давлениях (молярный объем газа не должен быть меньше удвоенного молярного объема вещества в критической точке) служит точность, с которой рассчитывается значение второго вириального коэффициента.

Высказанные соображения послужили основой постановки задачи об определении оптимальных значений параметров уравнения состояния z_c^* , Ω_c , ψ для компонентов нефтегазоконденсатных смесей.

Оптимальными значениями z_c^* , Ω_c , ψ для данного вещества считаются те, при которых достигается минимум функционала

$$F = w_1 \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{z_{ij}^p}{z_{ij}^3} \right)^2 + \\ + w_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}^p}{f_{ij}^3} \right)^2 + \\ + w_3 \sum_{i=1}^{N_B} \left(1 - \frac{B_i^p}{B_i^3} \right)^2, \quad (2.120)$$

где w_1 , w_2 , w_3 – весовые коэффициенты каждой составляющей функционала; N_z , N_f , N_B – число изотерм с экспериментальными данными по коэффициенту сжимаемости, летучести и второму вириальному коэффициенту; M_i – число точек с разными значениями давления на i -й изотерме; z_{ij} , f_{ij} – соответственно коэффициент сверхсжимаемости и летучесть вещества при давлении p_j и температуре T_i ; B_i – второй вириальный коэффициент при температуре T_i ; индексы "р", "з" обозначают соответственно расчетные и экспериментальные значения.

Для определения значений z_c^* , Ω_c , ψ решается система из трех трансцендентных алгебраических уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial \psi} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial z_c^*} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \Omega_c} = 0. \quad (2.121)$$

С учетом выражения (2.120) система (2.121) переписывается следующим образом (индекс "р" опущен):

$$\Phi_1 = w_1 \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{M_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{z_{ij}}{z_{ij}^3} \right) \frac{1}{z_{ij}^3} \frac{\partial z_{ij}}{\partial \varphi_i} +$$

$$\begin{aligned}
& + w_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_{ij}^3} \right) \frac{1}{f_{ij}^3} \frac{\partial f_{ij}}{\partial \varphi_i} + \\
& + w_3 \sum_{i=1}^{N_B} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^3} \right) \frac{1}{B_i^3} \frac{\partial B_i}{\partial \varphi_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} = 0, \\
\Phi_2 = & w_1 \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{z_{ij}}{z_{ij}^3} \right) \frac{1}{z_{ij}^3} \frac{\partial z_{ij}}{\partial z_c^*} + \\
& + w_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_{ij}^3} \right) \frac{1}{f_{ij}^3} \frac{\partial f_{ij}}{\partial z_c^*} + \\
& + w_3 \sum_{i=1}^{N_B} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^3} \right) \frac{1}{B_i^3} \frac{\partial B_i}{\partial z_c^*} = 0, \\
\Phi_3 = & w_1 \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{z_{ij}}{z_{ij}^3} \right) \frac{1}{z_{ij}^3} \frac{\partial z_{ij}}{\partial \Omega_c} + \\
& + w_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_{ij}^3} \right) \frac{1}{f_{ij}^3} \frac{\partial f_{ij}}{\partial \Omega_c} + \\
& + w_3 \sum_{i=1}^{N_B} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^3} \right) \frac{1}{B_i^3} \frac{\partial B_i}{\partial \Omega_c} = 0. \tag{2.122}
\end{aligned}$$

Система (2.122) решается методом Ньютона. Соответствующие производные ($\partial \Phi_i / \partial \psi$, $\partial \Phi_i / \partial z_c^*$, $\partial \Phi_i / \partial \Omega_c$) вычисляются аналитически. Техника их вычисления является стандартной и ввиду громоздкости выражения для производных здесь не приводятся. Начальными приближениями для z_c^* , Ω_c , ψ принимались их значения, соответствующие уравнению состояния PR.

Классификация веществ при расчете параметров

При определении значений параметров уравнения состояния экспериментальные значения свойств веществ брались в диапазоне температур от 220 до 460 К. Вещества, входящие в состав природных углеводородных систем, были классифицированы на три группы.

Группа 1 включает азот и метан. Их критическая температура меньше минимальной рассматриваемой температуры, и во всем диапазоне термобарических условий вещество находится в газовой фазе. При

Таблица 2.9

Данные для вычисления значений параметров
уравнения состояния

Группа веществ	Вещество	Значения весовых коэффициентов при вычислении функционала (2.120)			Литературные источники экспериментальных данных		
		w_1	w_2	w_3	z	f	B
1	Азот	0,4	0,5	0,1	[4]	[4]	[14]
	Метан	0,4	0,5	0,1	[4]	[4]	[14]
2	Этан	0,4	0,5	0,1	[23]	[23]	[14]
	Пропан	0,8	0	0,2	[4]	-	[14]
	изо-Бутан	0,8	0	0,2	[4]	-	[14]
	<i>n</i> -Бутан	0,8	0	0,2	[4]	-	[14]
3	Диоксид углерода	0,4	0,5	0,1	[4]	[4]	[14]
	Сероводород	1	0	0	[53]	-	-
	$C_5 +$ высшие	1	0	0	[4]	-	-

расчете параметров z_c^* , Ω_c , ψ использовались экспериментальные данные и по z , и по f , и по B .

Группа 2 состоит из этана, пропана, изо-бутана, *n*-бутана, сероводорода и диоксида углерода. Критическая температура данных веществ находится внутри рассматриваемого температурного интервала. Поэтому температурная область разбита на две подобласти: $T < T_c$ и $T \geq T_c$. В первой при давлениях меньше давления насыщенных паров вещество находится в газовой фазе, а при более высоких давлениях — в жидкой.

В данной подобласти в качестве экспериментальной базы для газовой фазы использовались, ввиду небольших значений давления, только данные по второму вириальному коэффициенту, а в случае их отсутствия (например, для сероводорода) — экспериментальные значения коэффициента сверхжидкимости. Для жидкой фазы использовались данные о ее плотности, которые пересчитывались в соответствующие значения коэффициента сверхжидкимости.

Во второй подобласти вещество при любых давлениях находится в газовой фазе, поэтому здесь подход аналогичен применяемому для веществ 1-й группы, т.е. используются экспериментальные данные и по z , и по f , и по B . Однако следует отметить, что для веществ данной группы значения летучести, полученные по экспериментальным данным, известны только для этана и диоксида углерода.

Группа 3 включает углеводороды с числом атомов углерода более четырех. Их критическая температура выше 460 К, поэтому данная группа веществ характеризуется так же, как вещества группы 2 при $T < T_c$. Ввиду отсутствия значений второго вириального коэффициента и летучести, небольших значений упругости паров (а следова-

тельно, близости газовой фазы к идеально-газовому состоянию), для данной группы веществ использовались только экспериментальные pVT -данные в жидком состоянии.

В табл. 2.9 приведены весовые коэффициенты и источники экспериментальных данных о свойствах веществ, которые были использованы при вычислении значений параметров уравнения состояния.

Расчет летучести по экспериментальным данным

Прежде чем перейти к описанию результатов расчета оптимальных значений параметров уравнения состояния и анализу точности описания свойств чистых веществ по обобщенному уравнению состояния, остановимся на способе расчета летучести по экспериментальным данным. В таблицах термодинамических свойств веществ в большинстве случаев приводят энталпию H и энтропию S , а не летучесть. Поскольку летучесть f определяется через химический потенциал $\mu(\mu_{p,T} - \mu_{p=1,T} = RT \ln f)$, а химический потенциал по определению является парциальной (для чистого вещества — молярной) величиной изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии) Гиббса

$$(\mu_{p,T} = H_{p,T} - TS_{p,T}), \text{ то}$$

$$f = \exp \left\{ [\Delta H_{p,T} - T \Delta S_{p,T}] / (RT) \right\}, \quad (2.123)$$

где $\Delta H_{p,T} = H_{p,T} - H_{T}^{\theta}$; $\Delta S_{p,T} = S_{p,T} - S_{p=1,T}^{\theta}$.

На практике при расчете летучести полагают, что при наиболее низком табулированном значении давления p_{\min} состояние вещества подчиняется законам идеального газа и с учетом соблюдения размерностей физических единиц для расчета ΔH , ΔS используют следующие соотношения:

$$\Delta H_{p,T} = (H_{p,T} - H_{p_{\min},T})M, \quad (2.124)$$

$$\Delta S_{p,T} = (S_{p,T} - S_{p_{\min},T})M - R \ln (p_{\min}/1). \quad (2.125)$$

Здесь H измеряется в кДж/кг; S — в кДж/(кг · К); $R = 8,31441$; M — молекулярная масса вещества.

Рассмотрим, в качестве примера, расчет летучести метана при давлении 100 МПа и температуре 400 К. При этих условиях энталпия метана равна 1753,8 кДж/кг, а энтропия — 8,319 кДж/(кг · К). Минимальное табулированное значение давления 0,02 МПа. При этом давлении энталпия составляет 1869,6 кДж/кг, энтропия 13,157 кДж/(кг · К). Молекулярная масса метана 16,042. Следовательно, $\Delta H_{p,T} = (1753,8 - 1869,6)16,042 = -1857,6636$ кДж/кг; $\Delta S_{p,T} = (8,319 - 13,157)16,042 - 8,31441 \ln 0,02 = -45,085$ кДж/(кг · К); $f = \exp [(-1857,6636 + 400 \cdot 45,085) / (8,31441 \cdot 400)] = 129,53$ МПа.

Оптимальные значения параметров

В табл. 2.10 показаны рассчитанные оптимальные значения параметров уравнений состояния (2.1), (2.5)–(2.8), (2.21)–(2.24) для компонентов природных углеводородных систем, содержащих в том числе сероводород, диоксид углерода и азот.

Отличительная особенность нефтегазоконденсатных систем – присутствие в их составе множества углеводородов различного строения (парафиновых, нафтеновых, ароматических), каждый из которых имеет в молекуле более четырех атомов углерода. Совокупность этих углеводородов принято называть "группа $C_5 +$ высшие".

Учитывая количество и разнообразие углеводородов данной группы, значения параметров уравнения состояния для этих веществ представлены не в виде табличных значений, а рассчитываются по универсальным корреляционным зависимостям. В этих зависимостях в качестве параметра, характеризующего индивидуальные свойства вещества, принимают ацентрический фактор Питцера. Значения z_c^* и ψ вычисляются следующим образом:

$$z_c^* = 0,3357 - 0,0294 \omega, \quad (2.126)$$

$$\psi = \begin{cases} 1,050 + 0,105 \omega + 0,482 \omega^2 & \omega < 0,4489, \\ 0,429 + 1,004 \omega + 1,561 \omega^2 & \omega \geq 0,4489. \end{cases} \quad (2.127)$$

Отметим, что при $\omega = 0,4489$ оба выражения в формуле (2.127) дают значение ψ , равное 1,194.

Для парафиновых углеводородов от *n*-пентана до *n*-эйкозана оптимальные значения Ω_c составляют от 0,755 (для *n*-пентана) до 0,75 (для *n*-нонана и высших). На основе этих результатов значение Ω_c было принято равным 0,75001 для всех веществ группы $C_5 +$ высшие.

Таблица 2.10

Значения параметров уравнения состояния для компонентов нефтегазоконденсатных систем

Вещество	Ω_c	z_c^*	ψ
Азот	0,75001	0,34626	0,37182
Диоксид углерода	0,75282	0,31933	0,74212
Сероводород	0,78524	0,30418	0,38203
Метан	0,7563	0,33294	0,37447
Этан	0,77698	0,31274	0,4955
Пропан	0,76974	0,31508	0,53248
<i>изо</i> -Бутан	0,78017	0,30663	0,63875
<i>n</i> -Бутан	0,76921	0,31232	0,57594
$C_5 +$ высшие	0,75001	см. (2.126)	см. (2.127)

Оценка точности уравнения для чистых веществ

В табл. 2.11–2.15 и на рис. 2.4–2.6 представлены результаты расчета плотности (коэффициента сверхсжимаемости), летучести, второго вириального коэффициента, приращения энталпии веществ, входящих в состав нефтегазоконденсатных систем, по уравнению состояния с полученными выше параметрами [см. табл. 2.10] и зависимости

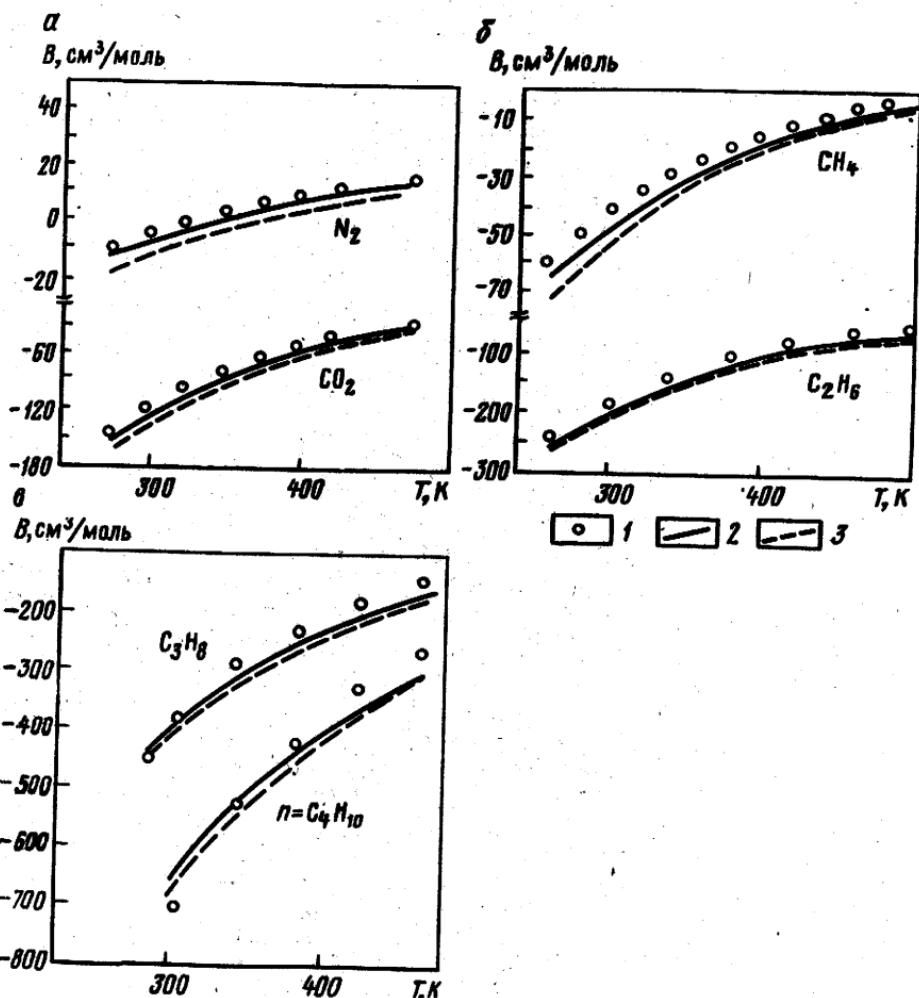


Рис. 2.4. График сравнения расчетных и опубликованных [14] значений второго вириального коэффициента B азота и диоксида углерода (а), метана и этана (б) и пропана и н-бутана (в):

1 – эксперимент; 2 – новое уравнение состояния; 3 – уравнение состояния PR

(2.126), (2.127)], которое для краткости в таблицах и на рисунках обозначено как "новое", а также по уравнению состояния Пенга–Робинсона (PR). Анализ результатов расчетов позволяет сделать следующие выводы.

1. Для азота, сероводорода, диоксида углерода, легких углеводородов $C_1 - C_4$, а также для углеводородов различного строения группы $C_5 +$ высшие (за исключением толуола и *n*-гексана при стандарт-

Таблица 2.11

Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности и летучести диоксида углерода, сероводорода и азота

Вещество	Темпера- тура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значе- ние модуля относительного от- клонения, %, при расчете по урав- нению состояния			
			PR	новому	PR	новому
			Плотность		Летучесть	
Диоксид углерода	240	2–60	4,1	2,8	2,9	0,4
	260	2–60	4,5	3,1	3,1	0,6
	280	2–60	4,9	3,3	3,4	0,8
	300	2–60	5,3	4,5	4,2	1,4
	320	2–60	3,9	3,9	2	0,7
	340	2–60	3,3	3,1	2	0,8
	360	2–60	2,5	2,1	1,6	0,6
	380	2–60	1,9	1,5	1,7	0,5
	400	2–60	1,5	1,2	1,1	0,4
	420	2–60	1,1	0,9	1	0,4
	440	2–60	1	0,8	0,9	0,5
	460	2–60	0,9	0,7	0,8	0,4
Сероводород	277,6	0,1–13,8	4	0,4	—	—
	310,9	0,1–34,5	3,5	0,3	—	—
	344,3	0,1–68,9	2,9	0,9	—	—
	377,6	0,1–68,9	2,7	2	—	—
	410,9	0,1–68,9	2,2	1,9	—	—
	444,3	0,1–68,9	1,7	1,7	—	—
Азот	220	2–20	6,9	0,5	8,2	0,9
	240	2–20	6,4	0,3	8	0,9
	260	2–20	6,1	0,2	7,6	0,7
	280	2–20	6	0,1	7,2	0,6
	300	2–20	5,8	0,1	6,7	0,6
	320	10–90	7,7	0,3	9,8	0,9
	340	10–90	7	0,2	9,3	0,9
	375	10–90	6,6	0,05	8,9	0,8
	400	10–90	6,1	0,1	8,5	0,8
	425	10–90	5,8	0,2	8,1	0,7
	450	10–90	5,5	0,3	7,8	0,6
	475	10–90	5,1	0,3	7,3	0,6

Таблица 2.1.2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплофизических свойств метана и этана

Вещество	Темпера- тура, К	Давле- ние, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения, %, при расчете по уравнению состояния					
			PR	ново- му	PR	ново- му	PR	ново- му
			Плотность		Летучесть		Отклонение энталпии*	
Метан	220	1-100	8,4	1,2	13,5	1,4	7,9	3,5
	240	1-100	8,1	0,9	12,3	1	8,1	3,2
	260	1-100	7,9	0,9	11,2	0,7	9,2	2,8
	280	1-100	7,1	0,8	10,2	0,5	9,9	2,1
	300	1-100	6,6	0,8	9,3	0,4	10,4	2
	320	1-100	6,2	0,7	8,7	0,4	10,7	2,2
	340	1-100	5,9	0,6	8,2	0,4	10,8	2,6
	360	1-100	5,6	0,5	7,9	0,5	10,8	3
	380	1-100	5	0,4	7	0,7	10,2	3,5
	400	1-100	5,1	0,4	6,8	0,5	10,7	4,2
	450	1-100	4,8	0,5	6,3	0,8	10,8	5,8
Этан	220	1-15	8,9	0,2	1,1	0,05	1	0,2
	240	1-15	8	0,3	1	0,1	0,8	0,3
	260	2-16	6,7	0,7	0,9	0,1	0,5	0,3
	280	4-18	5,1	1,5	1,4	0,2	0,8	0,4
	300	5-19	6,2	1,9	2,3	0,4	1,9	0,8
	320	1-80	6,8	2,5	7,2	1,4	3,3	1,7
	340	1-80	6,2	2,1	6,1	1	3,9	1,9
	360	1-80	5,5	1,7	5,8	0,9	4,1	2,1
	380	1-80	5,1	1,4	5,5	0,9	4,4	2,2
	400	1-80	4,8	1,3	5,1	0,8	4,8	2,4
	420	1-80	4,4	1,2	4,8	0,7	5,1	2,6
	440	1-80	4,2	1,1	4,5	0,6	5,3	2,7
	460	1-80	4	1	4,3	0,6	5,5	2,9

$$^* \text{Отклонение энталпии } \Delta H = H_{p,T} - H_T^{(0)}.$$

ных условиях) новое уравнение дает более близкие к экспериментальным данным значения свойств веществ.

2. Свойства сероводорода и диоксида углерода (табл. 2.11, рис. 2.4,а) при пластовых термобарических условиях достаточно точно описываются как новым уравнением, так и уравнением PR; при условиях, соответствующих промысловой обработке добываемой продукции, преимущества нового уравнения становятся более заметными.

3. Свойства азота во всем диапазоне термобарических условий моделируются новым уравнением более точно (табл. 2.11, рис. 2.4,а).

4. Новое уравнение состояния описывает свойства метана при вы-

Таблица 2.13

Сравнение расчетных и экспериментальных значений
плотности пропана, изо- и н-бутана

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое давление модуля относитель- ного отклонения, %, при рас- чете по уравнению состояния	
			PR	новому
Пропан	240–300	1–20	5,8	1,5
	300–360	5–60	6,7	1,6
	380–480	5–60	4,5	2,2
изо-Бутан	293–343	2–20	5,8	0,4
	353–393	2–20	4,0	1
	423–473	2–9	3,3	2,6
н-Бутан	310,9	4–68	3,5	0,7
	344,3	4–68	3,9	1,2
	377,6	4–68	3,8	1,9
	410,9	4–68	4,2	2,8
	444,3	4–68	4,2	2,9
	477,6	4–68	3,9	2,8

Таблица 2.14

Сравнение расчетных и экспериментальных значений
плотности углеводородов $C_5 +$ высшие

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относитель- ного отклонения, %, при рас- чете по уравнению состояния	
			PR	новому
Парафиновые				
н-Пентан	293–393	1–20	3,55	0,99
н-Гексан	343–413	1–30	2,31	1,95
н-Гептан	303–473	5–100	1,06	1,02
н-Октан	373–473	2–20	1,98	1,81
н-Нонан	303–473	5–100	2,8	1,17
н-Декан	313–393	2–20	6,47	1,25
н-Тридекан	303–493	5–100	10,71	1,71
н-Гептадекан	323–473	5–100	19,7	1,78
н-Эйкозан	373–473	5–100	24,86	3,59
Нафтеновые				
Циклопентан	263–313	0,1	5,65	2,42
Метилцикlopентан	263–313	0,1	4,11	1,84
Циклогексан	283–353	0,1	4,96	2
Метилциклогексан	383–443	0,13–0,5	3,26	0,68
Этилцикlopентан	283–313	0,1	2,31	1,07

Продолжение табл. 2.14

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения, %, при расчете по уравнению состояния	
			PR	новому
Ароматические				
Бензол	280—400	1—50	2,37	0,88
Толуол	273—383	0,1	0,53	1,9
<i>o</i> -Ксиол	298—473	0,1—40	1,07	1,05
<i>m</i> -Ксиол	293—473	0,1—40	1,90	1,82
<i>n</i> -Ксиол	323—423	0,1—40	1,89	1,78

Таблица 2.15

Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности углеводородов $C_5 +$ высшие при стандартных условиях (20°C и 0,1 МПа)

Вещество	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$			Относительное отклонение, %, при расчете по уравнению состояния	
	Эксперимент	Расчет по уравнению состояния			
		PR	новому	PR	новому
Парафиновые					
<i>n</i> -Пентан	0,626	0,647	0,63	-3,34	-0,65
<i>n</i> -Гексан	0,659	0,653	0,644	0,9	2,25
<i>n</i> -Гектан	0,684	0,675	0,677	1,32	1,07
<i>n</i> -Октан	0,703	0,675	0,687	3,94	2,31
<i>n</i> -Нонан	0,718	0,685	0,709	4,59	1,29
<i>n</i> -Декан	0,73	0,675	0,714	7,52	2,17
<i>n</i> -Тридекан	0,756	0,668	0,755	11,66	0,1
<i>n</i> -Гептадекан	0,778	0,626	0,763	19,54	1,91
<i>n</i> -Эйкоzan (40°C)	0,775	0,596	0,780	23,05	-0,67
Нафтеноевые					
Циклопентан	0,7454	0,7912	0,7648	-6,15	-2,6
Метилцикlopентан	0,7476	0,7822	0,7637	-4,49	-2,02
Циклогексан	0,7786	0,8159	0,7932	-4,79	-1,87
Метилциклогексан	0,774	0,295	0,7768	-2,71	-0,36
Этилцикlopентан	0,7665	0,7837	0,7745	-2,25	-1,04
Ароматические					
Бензол	0,885	0,9	0,875	-1,65	1,16
Толуол	0,867	0,864	0,849	0,39	2,05
<i>o</i> -Ксиол	0,88	0,864	0,863	1,83	1,81
<i>m</i> -Ксиол	0,864	0,837	0,84	3,13	2,81
<i>n</i> -Ксиол	0,861	0,830	0,831	3,6	3,46

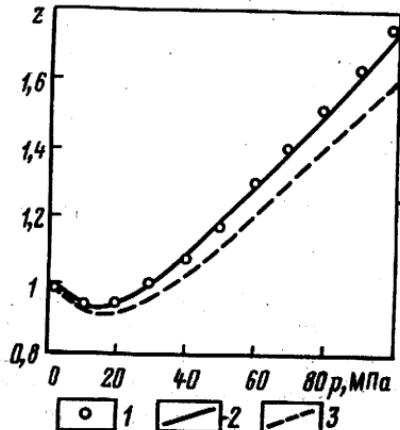


Рис. 2.5. Экспериментальные [4] и расчетные значения коэффициента сверхжимаемости z метана при 360 К
Обозначения см. рис. 2.4

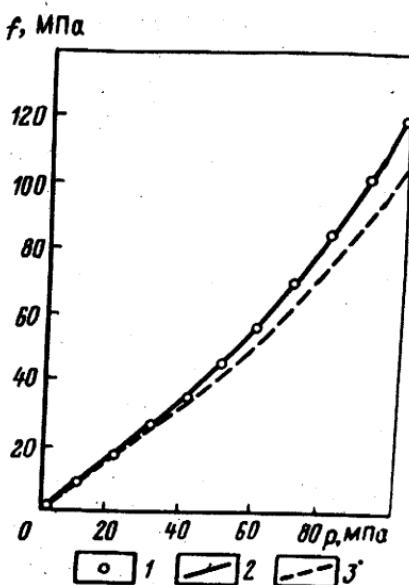


Рис. 2.6. Экспериментальные [4] и расчетные значения летучести f метана при 360 К
Обозначения см. рис. 2.4

соких давлениях (более 30 МПа) на порядок точнее уравнения PR (табл. 2.12, рис. 2.5, 2.6). Это имеет принципиальное значение для описания pVT -свойств нефтегазоконденсатных смесей глубокопогруженных залежей.

5. Плотность жидкой фазы этана рассчитывается на порядок точнее, чем по уравнению PR. Точность расчета плотности газовой фазы при повышенных термобарических условиях в закритической области возрастает кратно.

6. Во всем диапазоне рассмотренных термобарических условий плотность жидкой фазы пропана, *n*-бутана, *изо*-бутана рассчитывается точнее, чем по уравнению PR. При температурах до 350 К погрешности в расчете pVT - зависимостей снижаются в среднем в 4–5 раз.

7. В целом для углеводородов группы $C_5 +$ высшие (табл. 2.14, 2.15) новое уравнение состояния является значительно более точным, чем уравнение PR. Наиболее существенно то, что значительно повышается точность моделирования плотности высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Так, для $nC_{13}H_{28}$ погрешность уменьшается в среднем в 6 раз, для $nC_{20}H_{42}$ – в 7 раз. Что касается более легких парафиновых углеводородов группы $C_5 +$ высшие, то pVT -свойства *n*-пентана описываются новым уравнением состояния заметно точнее, а погрешность в описании плотности nC_6H_{14} , nC_7H_{16} , nC_8H_{18}

весьма близка и составляет в среднем 1,8 % для уравнения PR и 1,6 % для нового уравнения. Начиная с $n\text{C}_6\text{H}_{20}$, преимущества использования нового уравнения состояния становятся несомненными.

Для всех исследованных нафтеновых углеводородов новое уравнение состояния является более точным, чем уравнение PR. Средняя погрешность в описании плотности вещества снижается с 4,1 % при использовании уравнения PR до 1,6 % при расчётах по новому уравнению. Для ароматических углеводородов одинаково приемлемы как уравнение PR, так и новое уравнение состояния.

2.5. Определение параметров уравнения для смесей

Параметры парного взаимодействия

Расчет значений параметров (коэффициентов) парного взаимодействия – завершающий этап в создании уравнения состояния, описывающего теплофизические свойства и фазовое равновесие систем природных углеводородов, а именно нефтегазоконденсатных смесей, в том числе содержащих неуглеводородные компоненты – азот, диоксид углерода и сероводород.

Метод определения c_{ij} по данным парожидкостного равновесия

Авторы поставили задачу получить значения c_{ij} для нового уравнения состояния с учетом их зависимости от температуры. Коэффициент c_{12} для каждой пары веществ 1 и 2 рассчитывался из условия наилучшего описания парожидкостного равновесия данной бинарной системы. Для фиксированной температуры определялось значение c_{12} , при котором достигается минимум функционала

$$\Phi = w_1 \sum_{k=1}^N \left| 1 - \frac{x_{1,k}^{\text{расч}}}{x_{1,k}^{\text{эксп}}} \right| + w_2 \sum_{k=1}^N \left| 1 - \frac{y_{2,k}^{\text{расч}}}{y_{2,k}^{\text{эксп}}} \right|, \quad (2.128)$$

где N – число экспериментальных точек для исследуемой бинарной смеси компонентов 1 и 2 при данной температуре; x_1, y_2 – молярные доли компонентов 1 и 2 в существующих жидкой и паровой фазах соответственно; индекс "расч" соответствует расчетным значениям составов фаз, "эксп" – экспериментальным значениям; w_1, w_2 – весовые коэффициенты. Под компонентом 1 для каждой пары веществ принимается то из них, у которого меньше критическая температура.

Результаты расчетов

Расчеты проведены для 89 бинарных систем, состоящих из углеводородных и неуглеводородных компонентов.

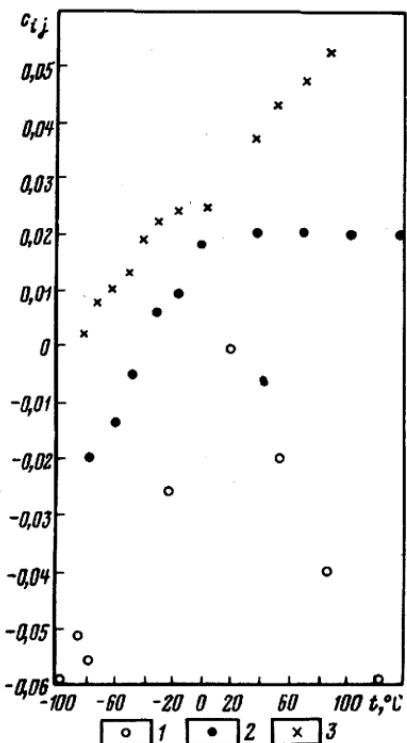


Рис. 2.7. Значения коэффициентов взаимодействия c_{ij} для бинарных смесей при различных температурах t :
1 – метан–этан; 2 – этан–пропан;
3 – метан–н-бутан.

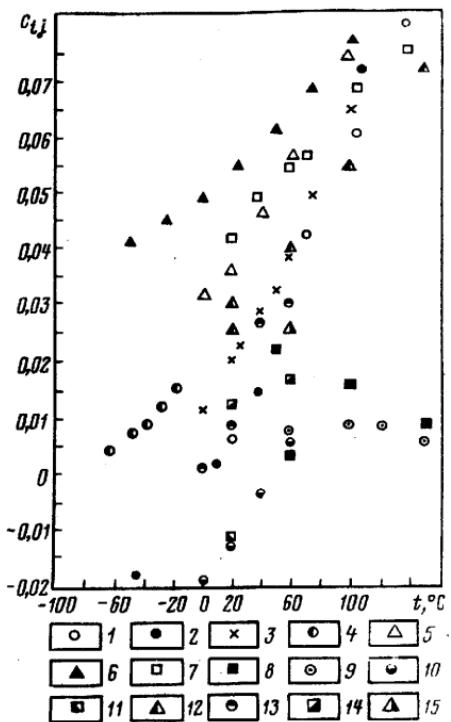


Рис. 2.8. Значения коэффициентов взаимодействия c_{ij} для бинарных смесей метана с углеводородами группы $C_5 +$ высшие при различных температурах t :
1 – изо-пентаном; 2 – н-пентаном;
3 – н-гексаном; 4 – н-гептаном; 5 – н-октаном; 6 – н-нонаном; 7 – н-деканом; 8 – тридеканом; 9 – гексадеканом; 10 – циклогексаном; 11 – метилциклогексаном; 12 – декалином; 13 – бензолом; 14 – метаксилолом; 15 – 1-метилнафталином.

Необходимо отметить, что для систем, состоящих из азота либо метана с высококипящими углеводородами, концентрация последних в паровой фазе чрезвычайно мала, что оказывается на точности соответствующих экспериментальных данных. Поэтому для таких систем как определение значений c_{ij} , так и оценка точности расчетов проводились только по экспериментальным данным о составах жидкой равновесной фазы. Это равносильно тому, что в функционале (2.128) $w_2 = 0$.

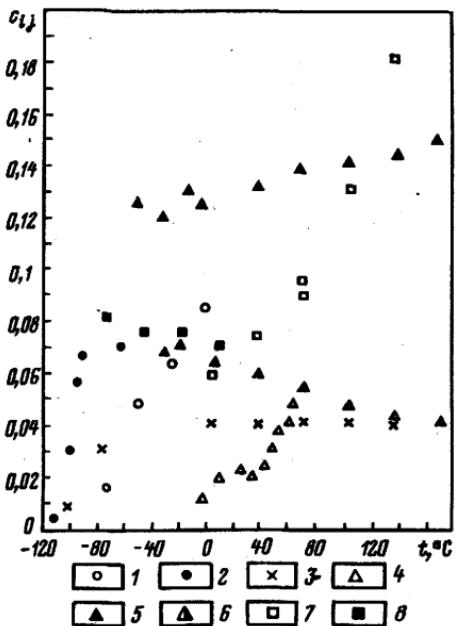


Рис. 2.9. Значения коэффициентов взаимодействия c_{ij} для бинарных смесей при различных температурах:
 1 – азот–диоксид углерода; 2 – азот–метан; 3 – азот–этан; 4 – диоксид углерода–сероводород; 5 – диоксид углерода–метан; 6 – диоксид углерода–этан; 7 – сероводород–метан; 8 – сероводород–этан

Отметим, что для таких систем эквивалентным является получение значений коэффициентов парного взаимодействия по критерию минимума отклонения расчетных значений давления насыщения от их экспериментальных значений для заданных составов равновесной жидкой фазы. По этому критерию получены значения c_{12} для системы азот – цетан, диоксид углерода – *n*-нанодекан, метан – эйкозан, этан – эйкозан.

На рис. 2.7, 2.8 и 2.9 в качестве примеров показаны значения коэффициентов парного взаимодействия для 26 бинарных систем, состоящих из углеводородов различного строения, а также азота, диоксида углерода и сероводорода. На этих рисунках для некоторых систем (метан – этан, метан – пропан, метан – диоксид углерода, метан – сероводород, этан – азот, этан – диоксид углерода) представлены коэффициенты парного взаимодействия и при значениях температуры, находящихся за пределами термобарических условий двухфазного парожидкостного равновесия. Остановимся на методе получения этих значений c_{ij} .

Метод определения c_{ij} по pVT -данным в гомогенной области

Существующие методы расчета коэффициентов парного взаимодействия основаны исключительно на использовании данных по фазовому равновесию бинарных систем, но для систем, содержащих азот, метан, этан, диоксид углерода, температура, при которой возможно

двуихфазное парожидкостное равновесие и для которой рассчитываются значения c_{ij} , зачастую значительно меньше температуры моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, содержащих указанные вещества. Следовательно, приходится экстраполировать значения c_{ij} . Это, в свою очередь, может приводить к существенным ошибкам в их значениях. Например, парожидкостное равновесие в системе азот – метан существует только при криогенных температурах, а значения c_{ij} , получаемые для этих условий, используют при моделировании фазового состояния природных систем при шахтовых условиях, т.е. при температуре, доходящей до 100 °С и выше. Напротив, для систем, состоящих из бутанов и вышекипящих углеводородов, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию, используемые в расчетах c_{ij} , соответствуют весьма высоким температурам, а полученные значения c_{ij} используются для моделирования технологических процессов при значительно более низких температурах.

Ниже предлагается подход к расчету коэффициентов парного взаимодействия компонентов 1 и 2 по pVT -данным их смесей в гомогенной области. Метод применим как для газообразных, так и для жидких смесей. Значение коэффициента c_{12} определяется как то, при котором достигается минимум функционала

$$\Phi = \sum_{l=1}^M \sum_{k=1}^{N_l} |1 - \frac{z_{l,k}^{\text{расч}}}{z_{l,k}^{\text{эксп}}}| + |1 - \frac{f_{1,l,k}^{\text{расч}}}{f_{1,l,k}^{\text{эксп}}}| + |1 - \frac{f_{2,l,k}^{\text{расч}}}{f_{2,l,k}^{\text{эксп}}}|, \quad (2.129)$$

где M – число смесей с различными молярными долями компонентов 1 и 2; N_l – число значений давления, для которых имеются экспериментальные значения коэффициента сверхсжимаемости z (или молярного объема v); $f_{1,l,k}, f_{2,l,k}$ – соответственно летучести компонентов 1 и 2 в их смеси с молярной долей компонента 1 $y_{1,l}$ при давлении p_k .

Отметим, что если в формуле (2.129) летучести заменить на коэффициенты летучести $\psi_{1,l,k} = f_{1,l,k}/(y_{1,l} p_k)$ и $\psi_{2,l,k} = f_{2,l,k}/(y_{2,l} p_k)$, то значение c_{12} не изменится.

Расчет летучести компонентов смеси по экспериментальным pVT -данным

Остановимся на расчете значения летучести компонента многокомпонентной системы по экспериментальным pVT -данным. Напомним фундаментальное термодинамическое выражение

$$\psi_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dP \right], \quad (2.130)$$

где ψ_i , \bar{v}_i – соответственно коэффициент летучести и парциальный молярный объем i -го компонента при давлении p .

Для любых $p_2 > p_1$ из выражения (2.130) следует

$$\ln \psi_{i,p_2} = \ln \psi_{i,p_1} + \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp. \quad (2.131)$$

Если при давлении p_1 смесь подчиняется законам идеальных газов, то $\int_0^{p_1} (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp = 0$, т.е. $\ln \psi_{i,p_1} = 0$.

Таким образом, последовательность расчетов летучести i -го компонента следующая.

1. Выбирается давление p_1 , при котором можно полагать, что смесь подчиняется законам идеальных газов. Для этого давления $\ln \psi_{i,p_1} = 0$ ($f_{i,p_1} = y_i p_1$).

2. При давлении $p > p_1$ логарифм коэффициента летучести определяется по формуле (2.131) и затем уже рассчитывается значение летучести $f_i = y_i p \exp [\ln \psi_{i,p}]$.

В подынтегральном выражении (2.131) присутствует парциальный молярный объем i -го компонента $\bar{v}_i = \partial v / \partial n_i |_{p,T,n_j \neq i}$, где n_i – число молей i -го компонента. Для двухкомпонентных смесей справедливы следующие выражения для расчета парциальных молярных объемов компонентов 1 и 2:

$$\bar{v}_1 = \frac{RT}{p} [z + (1 - y_1) \frac{\partial z}{\partial y_1}], \quad (2.132)$$

$$\bar{v}_2 = \frac{RT}{p} [z - y_1 \frac{\partial z}{\partial y_1}], \quad (2.133)$$

где z – коэффициент сверхжимаемости смеси при давлении p и температуре T ; y_1 – молярная доля в смеси компонента 1.

Таким образом, имея экспериментальные данные о коэффициенте сверхжимаемости бинарной смеси при различных давлениях и молярных долях компонентов, можно численным дифференцированием вычислить производную $\partial z / \partial y_1$ и получить значения \bar{v}_1 , \bar{v}_2 для различных давлений, а затем использовать полученные величины при численном интегрировании согласно выражению (2.131).

Численное дифференцирование и интегрирование можно осуществлять, например, по соответствующим формулам Лангранжа.

Результаты расчетов c_{ij}

Изложенный подход реализован при расчете коэффициентов парного взаимодействия шести бинарных смесей. В табл. 2.16 приведе-

Таблица 2.1.6

Экспериментальные данные [53] для расчета коэффициентов парного взаимодействия

Система	Интервал изменения		Молярная доля первого компонента в системе, %
	давления, МПа	температуры, °C	
Метан (1) – этан (2)	1,4–20,6	21,1–121,1	0,1–0,9
Метан (1) – пропан (2)	1,4–68,9	71,1 104,4 137,8–171,1	0,4–0,9 0,2–0,9 0,1–0,9
Метан (1) – диоксид углерода (2)	1,4–68,9	37,8–204,4	0,2–0,8
Метан (1) – сероводород (2)	1,4–68,9	71,1 104,4–171,1	0,3–0,9 0,1–0,9
Этан (1) – диоксид углерода (2)	1,4–68,9	37,8–171,1	0,1–0,9
Этан (1) – азот (2)	1,4–68,9	4,4 37,8 71,1–171,1	0,1–0,4 0,1–0,7 0,1–0,9

Таблица 2.1.7

Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента сверхжимаемости бинарных смесей, летучестей компонентов 1 и 2

Бинарная система	Температура, °C	Уравнение состояния	Коэффициент взаимодействия	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения, %			
				z	f ₁	f ₂	Суммарное
Метан (1) – этан (2)	21,1	Новое	0	3,02	2,27	4,28	9,57
		PR	0,005	3,36	3,38	5,6	12,34
	54,4	Новое	-0,02	1,98	0,82	3,4	6,2
		PR	0,005	1,39	1,51	3,92	6,82
	87,8	Новое	-0,04	1,4	0,53	2,51	4,44
		PR	0,005	0,87	1,18	2,69	4,74
	121,1	Новое	-0,06	0,81	0,67	1,95	3,43
		PR	0,005	0,49	1,1	2,11	3,7
	Метан (1) – пропан (2)	Новое	0,02	1,43	0,96	2,37	4,77
		PR	0,01	3,31	4,01	8,01	15,33
		Новое	0,02	0,96	0,66	2,21	3,83
		PR	0,01	2,88	3,23	6,17	12,28
Метан (1) – диоксид углерода (2)	137,8	Новое	0,02	0,59	0,56	1,3	2,44
		PR	0,01	2,55	2,68	4,41	9,64
	37,8	Новое	0,131	1,89	1,42	2,15	5,46
		PR	0,105	3,1	5,8	4,64	13,54
	71,1	Новое	0,136	1,28	0,75	1,4	3,43
		PR	0,105	2,37	4,67	3,27	10,31

Продолжение табл. 2.17

Бинарная сис- тема	Темпе- ратура, °C	Уравне- ние состо- яния	Коэффи- циент вза- имодействия	Среднее арифметическое значе- ние модуля относительного от- клонения, %			
				z	f_1	f_2	Суммар- ное
Метан (1) – сероводород (2)	104,4	Новое	0,141	0,94	0,62	0,88	2,44
		PR	0,105	1,93	3,75	2,37	8,05
	137,8	Новое	0,145	0,75	0,66	0,81	2,22
		PR	0,105	1,65	3,22	1,75	6,62
	171,1	Новое	0,15	0,6	0,77	0,72	2,09
		PR	0,105	1,43	2,84	1,27	5,54
	204,4	Новое	0,155	0,49	0,68	0,57	1,74
		PR	0,105	1,27	2,66	0,86	4,79
	71,1	Новое	0,09	1,53	3,13	4,86	9,52
		PR	0,07	4,05	6,73	7,99	18,77
Этан (1) – азот (2)	104,4	Новое	0,13	1,51	2,22	3,98	7,71
		PR	0,07	3,39	6,28	7,15	16,83
	137,8	Новое	0,18	1,54	1,17	3,19	5,90
		PR	0,07	2,99	5,2	6,78	14,97
	4,4	Новое	0,04	1,65	2,84	5,29	9,73
		PR	0,01	3,89	2,12	11,62	17,63
	37,8	Новое	0,04	1,68	2,10	3,63	7,41
		PR	0,01	3,74	2,88	8,18	14,80
	71,1	Новое	0,04	1,44	2,88	3,27	7,59
		PR	0,01	3,59	4,61	6,79	14,99
Этан (1) – диоксид уг- лерода (2)	104,4	Новое	0,04	1,04	2,14	3,10	6,28
		PR	0,01	3,05	3,29	6,10	12,44
	137,8	Новое	0,04	0,76	2,27	2,85	5,88
		PR	0,01	2,79	2,92	5,28	10,99
	171,1	Новое	0,04	0,62	2,02	2,51	5,15
		PR	0,01	2,53	2,62	4,47	9,83
	37,8	Новое	0,11	3,86	4,30	1,86	10,02
		PR	0,13	4,29	8,29	3,63	16,21
	71,1	Новое	0,11	2,9	3,36	1,5	7,76
		PR	0,13	3,32	6,62	2,67	12,61
	104,4	Новое	0,11	2,03	2,07	0,97	5,07
		PR	0,13	2,46	4,72	1,2	8,38
	137,8	Новое	0,11	1,49	1,53	0,97	3,99
		PR	0,13	1,84	3,75	1,06	6,65
	171,1	Новое	0,11	0,92	1,03	0,62	2,57
		PR	0,13	1,38	2,81	0,88	5,07

ны сведения об экспериментальных данных, а в табл. 2.17 и на рис. 2.10 – результаты расчетов по новому уравнению состояния и по уравнению состояния PR. Следует отметить, что для пяти бинарных систем имелись экспериментальные pVT -данные до весьма высоких давлений. Как следует из изложенного выше, новое уравнение состояния более точно, чем уравнение PR, описывает свойства газов именно при

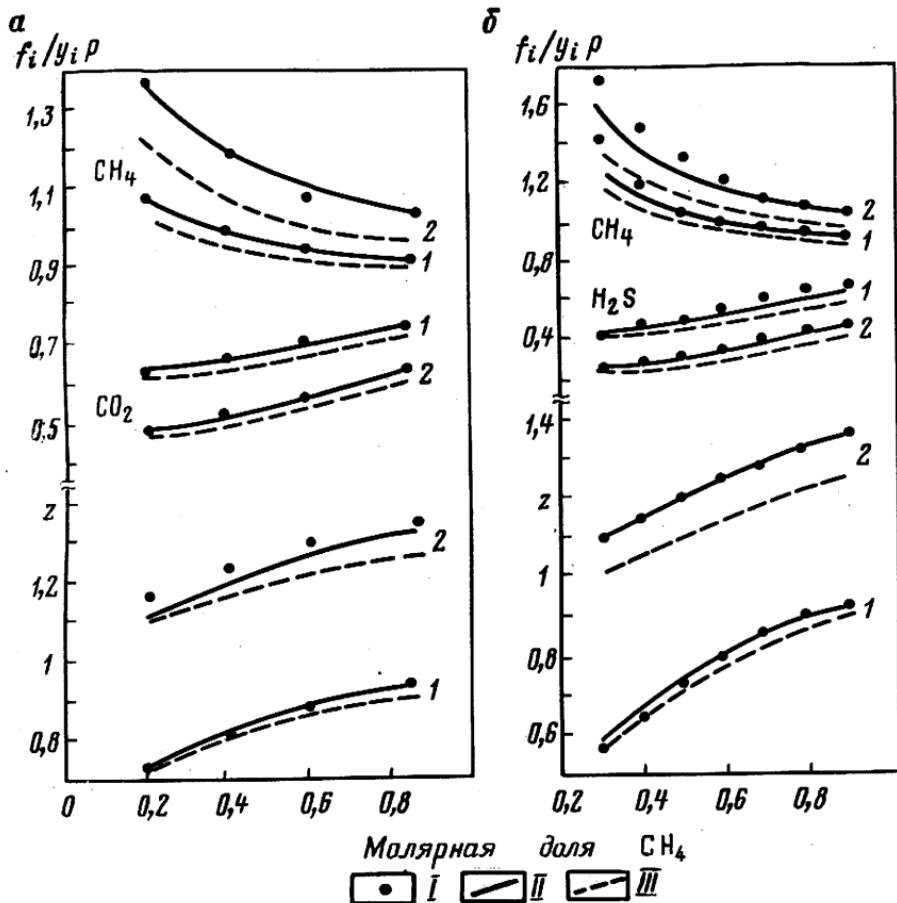


Рис. 2.10. Экспериментальные и рассчитанные значения коэффициентов сверхсжимаемости и летучести компонентов в смесях $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ (*a*) и $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ (*b*) при температуре $104,4^\circ\text{C}$.

p , МПа: 1 – 20,7; 2 – 68,9; I – эксперимент; II – новое уравнение состояния; III – уравнение состояния PR

высоких давлениях. Это подтверждают результаты расчетов, приведенные в табл. 2.17 и на рис. 2.10.

Для смеси метан – этан экспериментальные данные опубликованы лишь для давления до 20,6 МПа и поэтому результаты расчетов по новому уравнению состояния и по уравнению PR весьма близки: летучести компонентов более точно рассчитываются по новому уравнению, а коэффициент сверхсжимаемости смесей при температурах 54,4; 87,8; 121,1 $^\circ\text{C}$ – по уравнению PR. На рис. 2.11 на примере системы $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ показаны зависимости функционала (2.129) и его

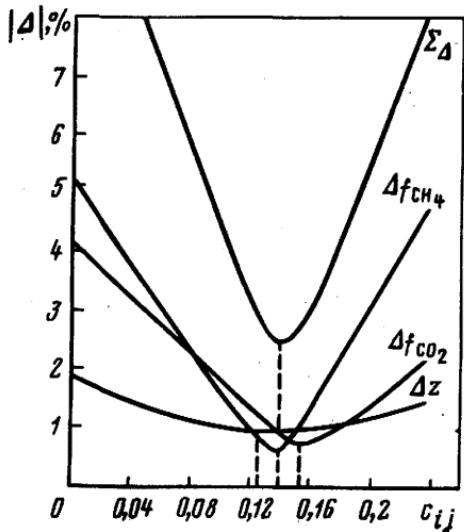


Рис. 2.11. Зависимость от коэффициента взаимодействия средних арифметических значений модуля относительного отклонения расчетных значений коэффициента сверхжимаемости смесей метан–диоксид углерода, летучестей метана и диоксида углерода от их экспериментальных значений при температуре 104,4 °С.
 Σ – сумма относительных отклонений по z , f_{CH_4} , f_{CO_2}

отдельных составляющих от значений коэффициента взаимодействия. Как и для других систем, летучести значительно сильнее зависят от значений c_{ij} , чем коэффициент сверхжимаемости. Минимумы для отклонений f_1 , f_2 и z от их экспериментальных значений достигаются при различных значениях c_{ij} . В данном примере минимальному значению функционала (2.129) соответствует то же значение c_{ij} , при котором достигается минимум отклонения по летучести метана.

Вернемся к рис. 2.7, 2.8 и 2.9, где нанесены значения коэффициентов парного взаимодействия различных систем, в том числе и полученные по результатам расчетов для гомогенной области.

При анализе результатов можно сделать вывод о том, что экстраполяции значений коэффициентов парного взаимодействия, рассчитанных по данным парожидкостного равновесия, в область более высоких температур, где во всем диапазоне давлений существует однородная газовая система, могут приводить к неправильным результатам. Проведем анализ для шести систем, указанных в табл. 2.16 и 2.17.

Система метан – этан

Согласно значениям c_{ij} , полученным по данным парожидкостного равновесия в области температур от $-101,1$ до $-23,2$ °С, зависимость c_{ij} от температуры является возрастающей и экстраполяция соответствующей линейной зависимости в область положительных температур привела бы к монотонному увеличению значения c_{ij} . Например, при температуре $87,8$ °С величина c_{ij} составила бы $0,037$. Однако значения c_{ij} , вычисленные по критерию минимизации функционала (2.129) на базе pVT -данных в области температур $21,1 - 88$

121,1 °C, монотонно убывают с увеличением температуры и при 87,8 °C c_{ij} равно –0,04.

Таким образом, экстраполяция значений c_{ij} , полученных по данным фазового равновесия, привела бы к принципиально неверным значениям c_{ij} . В связи с этим, коэффициент взаимодействия системы метан – этан аппроксимируется либо двумя линейными зависимостями

$$c_{ij} = \begin{cases} 0,013 + 0,879 \cdot 10^{-3} t, & t < 0^\circ\text{C}, \\ 0,013 - 0,600 \cdot 10^{-3} t, & t \geq 0^\circ\text{C}, \end{cases} \quad (2.134)$$

либо полиномом второго порядка, описывающим c_{ij} во всем диапазоне изменения температуры:

$$c_{ij} = -0,015 + 0,123 \cdot 10^{-3} t - 0,41 \cdot 10^{-5} t^2. \quad (2.135)$$

Система метан – пропан

Для данной системы характерно то, что в области отрицательных температур зависимость c_{ij} от температуры является монотонно возрастающей и описывается линейной функцией $c_{ij} = 0,020 + 0,502 \times 10^{-3} t$, а при $t > 0^\circ\text{C}$ значения c_{ij} не изменяются и равны 0,02. Причем значения c_{ij} , полученные двумя разными способами: в одном случае минимизацией функционала (2.128), а в другом – функционала (2.129), полностью согласуются. Так, значение c_{ij} , рассчитанное по данным о парожидкостном равновесии при $t = 71,1^\circ\text{C}$, равно 0,02.

Значение c_{ij} , определенное для этой же температуры по pVT -данным в гомогенной области (пределы изменения концентрации метана 0,4–0,9), также равно 0,02.

Система метан – диоксид углерода

Данные о парожидкостном равновесии этой системы, использованные при расчетах значений c_{ij} , охватывают область температур от –49,4 до –3,1 °C. Значения c_{ij} , соответствующие этой температурной области, имеют разброс точек и в отсутствие других данных значение c_{ij} следовало бы принимать постоянным и равным 0,125.

Однако применение описанного выше способа расчета значений c_{ij} по pVT -данным в гомогенной области позволило определить значения коэффициентов взаимодействия в области положительных температур до 171,1 °C. Соответствующие значения c_{ij} представлены на рис. 2.9. Здесь четко прослеживается монотонно возрастающая температурная зависимость, причем значения c_{ij} , вычисленные по данным о фазовом равновесии и по pVT -данным газовых смесей, вполне согла-

суются между собой. В целом зависимость c_{ij} от температуры можно описать линейной функцией

$$c_{ij} = 0,126 + 0,136 \cdot 10^{-3} t. \quad (2.136)$$

Система метан – сероводород

Результаты расчетов для этой системы говорят о нелинейном возрастании c_{ij} при температурах выше 100 °C. В то же время значения коэффициента взаимодействия, рассчитанные по данным о парожидкостном равновесии, практически линейно возрастают в области температур 4,4–71,1 °C. Однако значение c_{ij} , полученное минимизацией функционала (2.129) по pVT -данным в гомогенной области при температуре 71,1 °C, превышает значение этого параметра, рассчитанного в результате минимизации функционала (2.128) по данным о парожидкостном равновесии при той же температуре 71,1 °C. С увеличением температуры значения c_{ij} резко возрастают. Зависимость c_{ij} от температуры системы можно аппроксимировать полиномом второго порядка

$$c_{ij} = 0,059 + 0,893 \cdot 10^{-4} t + 0,578 \cdot 10^{-5} t^2. \quad (2.137)$$

Система этан – диоксид углерода

Данные о парожидкостном равновесии рассматриваемой системы опубликованы для нескольких изотерм в диапазоне от -51,1 до 15,6 °C, а значения молярного объема (коэффициента сверхжимаемости) смесей этана и диоксида углерода в гомогенной области – начиная с температуры 37,8 °C и выше. Разброс значений c_{ij} , полученных по данным о фазовом равновесии, наблюдается в диапазоне 0,08–0,11. Отметим, что максимальное давление, при котором для данной системы существует парожидкостное равновесие при 15,6 °C, равно 5,42 МПа. Значения c_{ij} , рассчитанные по pVT -данным в диапазоне температур 37,8–171,1 °C и давлений до 68,9 МПа, неизменны и с точностью до 0,005 равны 0,11. Поэтому в инженерных расчетах рекомендуется значение коэффициента взаимодействия системы этан – диоксид углерода принимать равным 0,11 для любой температуры.

Система этан – азот

На примере данной системы особенно четко проявляется необходимость комплексного применения как данных о парожидкостном равновесии, так и pVT -данных при расчете коэффициентов парного взаимодействия. Экспериментальные данные о парожидкостном равновесии этой системы опубликованы лишь для температур ниже -78 °C. На рис. 2.9 этому диапазону температур соответствуют два

значения: при $-101,1^{\circ}\text{C}$ $c_{ij} = 0,008$ и при $-78,9^{\circ}\text{C}$ $c_{ij} = 0,03$. Экстраполяция линейной зависимости, построенной на этих двух значениях, привела бы в области положительных температур к весьма большим значениям c_{ij} . Так, например, при $4,4^{\circ}\text{C}$ c_{ij} составил бы 0,113, а при $104,4^{\circ}\text{C}$ он был бы равным 0,212. Однако результаты расчетов c_{ij} по pVT -данным в области положительных температур свидетельствуют о совершенно иной закономерности для значений коэффициента парного взаимодействия. Во всем диапазоне изменения температуры от $4,4$ до $171,1^{\circ}\text{C}$ значение c_{ij} практически не меняется и очень близко к 0,04. Учитывая, что при температуре $-78,9^{\circ}\text{C}$ $c_{ij} = 0,03$, т.е. незначительно отличается от 0,04, целесообразно коэффициент парного взаимодействия для системы этан – азот считать величиной постоянной и равной 0,04. При моделировании криогенных процессов можно применить более точное значение c_{ij} .

Зависимости c_{ij} от температуры

Таким образом, анализ значений коэффициентов парного взаимодействия показывает их существенную зависимость от температуры для многих пар веществ. Практически для всех этих пар веществ значения c_{ij} могут быть удовлетворительно аппроксимированы линейной функцией либо, более точно, полиномом второго порядка.

Поскольку конечной целью построения уравнения состояния является описание свойств многокомпонентных систем при проектировании и анализе разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа, то авторы стремились к разумному упрощению и единобразию температурных зависимостей. В связи с этим для инженерных расчетов рекомендуется следующая общая форма зависимости коэффициента парного взаимодействия от температуры:

$$c_{ij} = e_{ij} + g_{ij} t + h_{ij} t^2, \quad (2.138)$$

где e_{ij}, g_{ij}, h_{ij} – константы; t – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Очевидно, что если $h_{ij} = 0$, то имеем линейную зависимость, а если также $g_{ij} = 0$, то значение c_{ij} не зависит от температуры (как, например, принято выше для системы этан – азот).

Значения e_{ij} , g_{ij} , h_{ij} , полученные в результате аппроксимации коэффициентов парного взаимодействия для 89 пар веществ, приведены в табл. 2.18.

Параметры парного взаимодействия для фракций группы $C_5 +$ высшие

В заключение данной темы остановимся на вопросах, связанных с расчетом значений коэффициентов парного взаимодействия при использовании уравнения состояния для описания фазового равновесия и свойств систем природных углеводородов.

Таблица 2.18

Значения коэффициентов полинома (2.138) для расчета
параметра бинарного взаимодействия

Бинарная система	e_{ij}	$g_{ij} \cdot 10^3$	$h_{ij} \cdot 10^5$
Азот – сероводород	-0,06	2,06	0,659
Азот – диоксид углерода	0,084	0,76	0
Азот – метан	0,03	0	0
Азот – этан	0,04	0	0
Азот – пропан	0,131	0	0
Азот – изо-бутан	-0,041	1,081	0
Азот – н-бутан	0,105	0,771	0
Азот – изо-пентан	0,104	1,202	0
Азот – н-пентан	0,111	1,048	0
Азот – н-гексан	0,155	0,99	0
Азот – н-гептан	0,168	0,558	0
Азот – н-декан	0,119	1,096	0
Азот – цетан	0,138	0,92	0
Азот – бензол	0,138	0,92	0
Сероводород – диоксид углерода	0,012	0,453	0
Сероводород – метан	0,059	0,089	0,578
Сероводород – этан	0,07	-0,13	0
Сероводород – пропан	0,057	0	0
Сероводород – изо-бутан	0,035	0,225	0
Сероводород – н-бутан	0,064	0,116	0
Сероводород – н-пентан	-0,023	0,431	0,442
Сероводород – н-гептан	-0,024	0,272	0,383
Сероводород – н-декан	-0,029	-0,105	0,455
Сероводород – толуол	-0,023	0,414	0,444
Диоксид углерода – метан	0,127	0,137	0
Диоксид углерода – этан	0,11	0	0
Диоксид углерода – пропан	0,08	0,588	0
Диоксид углерода – изо-бутан	0,054	0,418	0
Диоксид углерода – н-бутан	0,095	0,383	0
Диоксид углерода – изо-пентан	0,108	0,48	0
Диоксид углерода – н-пентан	0,098	0,54	0
Диоксид углерода – н-гексан	0,099	0,346	0
Диоксид углерода – н-гептан	0,10	0,12	0
Диоксид углерода – н-декан	0,109	0,201	0
Диоксид углерода – н-гексадекан	0,102	0,3	0
Диоксид углерода – н-нонацадекан	0,102	0,3	0
Диоксид углерода – бензол	0,105	0,283	0
Диоксид углерода – толуол	0,097	0,361	0
Диоксид углерода – циклогексан	0,104	0,255	0
Метан – этан	-0,015	0,123	-0,41
Метан – пропан	0,019	0,502	0
Метан – изо-бутан	-0,065	1,081	0
Метан – н-бутан	0,031	0,502	0
Метан – изо-пентан	0,001	0,57	0
Метан – н-пентан	0,001	0,604	0
Метан – н-гексан	-0,004	0,599	0
Метан – н-гептан	0,019	0,243	0
Метан – н-октан	0,029	0,447	0

Продолжение табл. 2.18

Бинарная система	e_{ij}	$g_{ij} \cdot 10^3$	$h_{ij} \cdot 10^5$
Метан – <i>n</i> -нонан	0,051	0,233	0
Метан – <i>n</i> -декан	0,037	0,28	0
Метан – тридекан	0,029	-0,13	0
Метан – гексадекан	0,008	-0,014	0
Метан – эйкозан	-0,048	-0,237	0
Метан – циклогексан	-0,021	0,42	0
Метан – метилциклогексан	-0,02	0,375	0
Метан – декалин	0,018	0,363	0
Метан – бензол	0	0,05	0
Метан – толуол	0,002	0,035	0
Метан – ксилолы	0,01	0,1	0
Метан – цимол	0,012	0,017	0
Метан – 1-метилнафталин	0,03	0,000	0
Этан – пропан	-0,015	0	0
Этан – <i>изо</i> -бутан	-0,025	0,302	0
Этан – <i>n</i> -бутан	0,004	0,05	0
Этан – <i>n</i> -пентан	-0,077	0,744	0
Этан – <i>n</i> -гексан	-0,08	0,667	0
Этан – <i>n</i> -гептан	-0,082	0,792	0
Этан – <i>n</i> -октан	-0,055	0,378	0
Этан – <i>n</i> -декан	-0,06	0,36	0
Этан – эйкозан	-0,06	-0,31	0
Этан – циклогексан	-0,06	0,807	0
Этан – бензол	-0,06	0,808	0
Пропан – <i>n</i> -бутан	-0,063	0,559	0
Пропан – <i>изо</i> -пентан	-0,067	0,844	0
Пропан – <i>n</i> -пентан	-0,074	0,9	0
Пропан – <i>n</i> -гексан	-0,068	0,5	0
Пропан – <i>n</i> -гептан	-0,069	0,5	0
Пропан – <i>n</i> -октан	-0,07	0,5	0
Пропан – <i>n</i> -декан	-0,073	0,495	0
Пропан – цетан	-0,071	0,5	0
Пропан – циклогексан	-0,069	0,5	0
Пропан – бензол	-0,071	0,5	0
Пропан – толуол	-0,071	0,5	0
Пропан – метаксилол	-0,071	0,5	0
<i>n</i> -Бутан – <i>n</i> -пентан	0	0	0
<i>n</i> -Бутан – <i>n</i> -гексан	0	0	0
<i>n</i> -Бутан – <i>n</i> -гептан	0	0	0
<i>n</i> -Бутан – <i>n</i> -октан	0	0	0
<i>n</i> -Бутан – <i>n</i> -декан	0	0	0

Существенной особенностью является то, что реальная смесь, состоящая из многих десятков веществ, заменяется модельной системой. В модели пластовой смеси реальными компонентами являются метан, этан, пропан, *изо*- и *n*-бутан, а также неуглеводородные компоненты – азот, диоксид углерода, сероводород. Остальные углеводороды объединяются в группу $C_5 +$ высшие (или $C_7 +$ высшие, тогда к ре-

альным веществам добавляются углеводороды C_5 и C_6), которая расчленяется на 5–10 фракций.

Каждая фракция состоит из многих углеводородов различного строения и интегрально характеризуется начальной и конечной температурой выкипания при атмосферном давлении, плотностью при стандартных условиях ($0,1 \text{ МПа}, 20^\circ\text{C}$), молекулярной массой. В практике применения уравнений состояния в качестве параметра, характеризующего фракцию, широко используется ацентрический фактор (см. гл. 5).

Кроме того, применяется также такой параметр, как характеристический фактор Ватсона,

$$\hat{K} = \sqrt[3]{1,8 T / \rho_{15,5^\circ\text{C}}^{15,5^\circ\text{C}}}, \quad (2.139)$$

где T – температура кипения, К; $\rho_{15,5^\circ\text{C}}^{15,5^\circ\text{C}}$ – относительная плотность углеводорода (фракции). Характеристический фактор отражает как принадлежность углеводородов к определенной группе (метановой, нафтено-вой и ароматической), так и их строение. Более подробно о характеристическом факторе можно прочесть в монографии Г.С. Степановой [21].

На основе описанных выше результатов вычисления коэффициентов парного взаимодействия различных веществ с углеводородами, в молекуле которых содержится более четырех атомов углерода, рекомендуется при расчете c_{ij} для пар компонентов, включающих фракции группы C_5 + высшие природных нефтегазоконденсатных систем, использовать данные табл. 2.19.

Поскольку коэффициенты парного взаимодействия пропана с углеводородами группы C_5 + высшие получены по данным о парожидкостном равновесии соответствующих бинарных систем при температурах не ниже 50°C , при проведении инженерных расчетов для более низких температур значения c_{ij} пропана с выше-кипящими углеводородами рекомендуется принимать равными нулю.

Значения c_{ij} изо- и n -бутана с выше-кипящими углеводородами рассчитывались для температур, превышающих 140°C . Для этих условий абсолютные величины c_{ij} весьма близки к нулю, но экстраполяция соответствующих зависимостей в сторону меньших значений температуры может привести к неверным значениям c_{ij} , значительно отличающимся от нуля. Следовательно, значения коэффициентов парного взаимодействия бутанов с выше-кипящими углеводородами всегда равны нулю.

Если фиксировать температуру, то для углеводородов до n -декана включительно наблюдается рост значений c_{ij} , а для более тяжелых углеводородов – их уменьшение. Это отражает зависимость коэффициента c_{ij} от ацентрического фактора, которая имеет максимум при $\omega = 0,509$ (acentрический фактор $C_{10}H_{24}$ равен 0,49).

Таблица 2.19

Данные для вычисления коэффициентов парного взаимодействия фракций группы C_5 + высшие с компонентами смеси

Компонент	Значения коэффициентов выражения (2.138)		
	e_{ij}	$g_{ij} \cdot 10^3$	$h_{ij} \cdot 10^5$
Азот	0,138	0,92	0
Диоксид углерода	0,102	0,3	0
Сероводород	-0,017 - 0,025 ω	0,99 - 2,24 ω	0,43 + 0,054 ω
Метан			
$K \geq 12,4$	$-0,102 + 0,54 \omega$ $-0,53 \omega^2$	$0,96 - 1,32 \omega$	0
$10,6 \leq K < 12,4$	То же	$0,75 - 1,54 \omega$	0
$K < 10,6$	"	$0,14 - 0,41 \omega$	0
Этан	-0,06	$1,15 - 1,61 \omega$	0
Пропан	-0,071	0,50	0
Бутаны	0	0	0
Фракция группы C_5 +	0	0	0

Примечание. K и ω – характеристический и ацентрический факторы фракции.

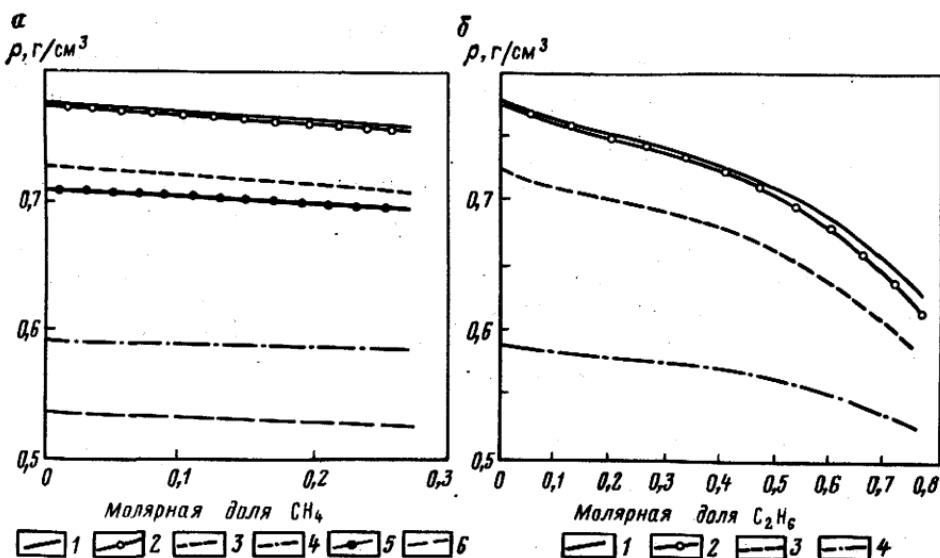


Рис. 2.12. Экспериментальные и рассчитанные значения плотности насыщенной жидкой фазы системы $CH_4 - C_{20}H_{42}$ при $40^\circ C$ (a) и системы $C_2H_6 - C_{20}H_{43}$ при $60^\circ C$ (б):

1 – эксперимент; 2 – новое уравнение состояния; 3 – уравнение состояния PR с шифт-параметром; 4 – уравнение состояния PR; 5 – уравнение Шмидта–Венделля; 6 – уравнение Соаве–Редлихса–Квонга

Приведенные в табл. 2.19 корреляционные зависимости $c_{ij} = c_{ij}(\omega)$, $g_{ij} = g_{ij}(\omega)$ получены на базе их значений для углеводородов от $n\text{-C}_5\text{H}_{22}$ до $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$. Проверка надежности применения этих зависимостей для расчета коэффициентов парного взаимодействия метана с более тяжелыми углеводородами проведена для системы метан – эйкозан.

Точное значение c_{ij} при температуре 40 °С равно –0,08, а полученное по корреляциям – 0,079. Аналогично проверены и зависимости для расчета c_{ij} систем этан – тяжелый углеводород, которые получены на базе данных для *n*-алканов от $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ до $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$. Для системы этан – эйкозан определенное по корреляции значение коэффициента парного взаимодействия для температуры 60 °С полностью совпадает с его точным значением и равно –0,058.

Точные значения c_{ij} для систем $\text{CH}_4 - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 40 °С и $\text{C}_2\text{H}_6 - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 60 °С получены на основе экспериментальных данных С. Пури и Д. Кона (1970 г.) о давлении насыщения данных смесей в диапазоне изменения молярного содержания метана от 0 до 0,2677 и этана – от 0 до 0,77. В этой же работе приведены замеренные величины плотности насыщенных жидкких фаз. На рис. 2.12 представлены экспериментальные данные и результаты расчетов с использованием различных уравнений состояния, которые являются еще одним подтверждением весьма высокой точности описанного в данной главе нового уравнения состояния.

Глава 3

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПАР – ЖИДКОСТЬ

Фазовые диаграммы используются для графического представления физических свойств и составов (для систем с числом компонентов более одного) равновесных фаз чистых веществ и их смесей при различных значениях давления и температуры. Эти диаграммы полезны для лучшего понимания закономерностей парожидкостного равновесия в системах природных углеводородов.

Существуют отличия между особенностями фазового равновесия чистых веществ и систем, состоящих из двух и более компонентов. Важнейшее отличие заключается в том, что при фазовом равновесии однокомпонентной системы она расслаивается на фазы, состоящие только из данного чистого вещества, а если система состоит из двух и более компонентов, то в общем случае доли компонентов в равновесных фазах не совпадают, т.е. фазы имеют различные составы. Это обуславливает возникновение уже для двухкомпонентных систем таких физических явлений, которые не наблюдаются для чистых веществ.

Для систем с числом компонентов больше двух характерны те же физические явления, что и для бинарных систем. Поэтому на основе фазовых диаграмм бинарных смесей иллюстрируются закономерности, присущие парожидкостному равновесию многокомпонентных систем, а также поясняется используемая терминология.

Напомним правило фаз Гиббса. Если N -компонентная система находится в состоянии термодинамического равновесия под воздействием двух интенсивных параметров – давления и температуры, и число фаз равно m , то число независимых переменных, характеризующих эту систему,

$$r = N + 2 - m.$$

Переменными, характеризующими систему, являются молярные доли компонентов в фазах, давление и температура.

Параметр r называется числом термодинамических степеней свободы. В зависимости от значения r системы делятся на инвариантные ($r = 0$), одновариантные ($r = 1$), двухвариантные ($r = 2$) и т.д.

Рассмотрим случаи парожидкостного равновесия ($m = 2$) для систем с различным числом компонентов.

Для однокомпонентной системы (чистое вещество) $r = 1$. Это означает, что существует взаимооднозначное соответствие между температурой и давлением, при котором вещество находится в состоянии парожидкостного равновесия. Такое давление называется давлени-

ем насыщенного пара вещества. Зависимость между давлением насыщенного пара и температурой изображается линией на фазовой диаграмме в координатах "давление – температура".

Для двухкомпонентной системы $r = 2$. Значит, если заданы давление и температура, то определены и составы существующих паровой и жидкой фаз. Следовательно, для заданного значения температуры можно изобразить фазовую диаграмму в координатах "давление – составы равновесных фаз". Либо, если задан состав смеси, то на фазовой диаграмме в координатах "давление – температура" можно отобразить термобарические условия, при которых заданный состав смеси равен составу насыщенных паровой или жидкой фаз.

Для трехкомпонентной системы $r = 3$. Следовательно, при фиксированной температуре зависимости "давление – состав равновесных фаз" являются двухпараметрическими и представляют собой уже не линии на плоскости, а поверхности в трехмерном пространстве.

Объемными диаграммами пользуются крайне редко. В практике построения фазовых диаграмм для трехкомпонентных систем фиксируют температуру и давление и для этих термобарических условий строят плоские изображения составов равновесных паровой и жидкой фаз (т.е. строят сечения объемных фигур).

Для систем с числом компонентов более трех в инженерной практике используются, в основном, только диаграммы "давление – температура", которые можно изобразить для смесей с любым числом компонентов.

3.1. Чистые вещества

Зависимость давления насыщенного пара чистого вещества от температуры начинается в тройной точке H и оканчивается в критической точке C (рис. 3.1). Точка H называется тройной точкой, так как она соответствует единственным для данного вещества значениям давления и температуры, при которых оно одновременно может находиться в трехфазном равновесии пар – жидкость – твердое тело.

Критическая точка для однокомпонентной системы определяется наивысшими значениями давления p_c и температуры T_c , при которых могут существовать паровая и жидкая фазы.

В области, ограниченной слева линией равновесия жидкость – твердое тело, а снизу – кривой HC равновесия жидкость – пар, при любых давлениях вещество находится в однофазном жидком состоянии.

При любых давлениях ниже давления насыщенного пара и заданной температуре вещество находится в однофазном газовом состоянии.

Отметим, что термины "пар" и "газ" являются синонимами. Слово "пар" наиболее часто употребляется для обозначения газовой фазы, находящейся в равновесии с жидкой фазой.

При любой температуре выше критической и любых давлениях вещество находится в однофазном состоянии. Принимая условно, что

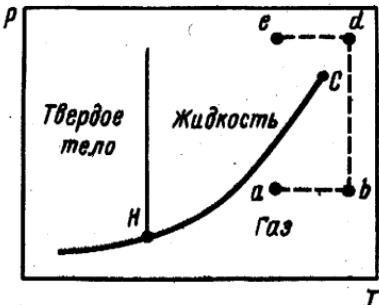
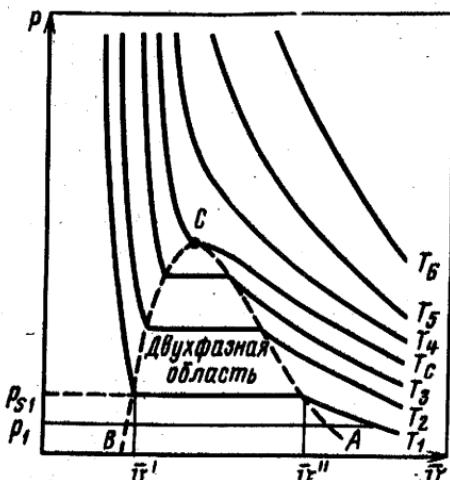


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма "давление-температура" чистого вещества

Рис. 3.2. Фазовая диаграмма "давление-удельный объем" чистого вещества



во всей этой области состояние вещества является газовым, получаем, что при любых давлениях выше критического ($p > p_c$) критическая изотерма является условной границей, разделяющей жидкое и газовое состояния вещества.

Поскольку при этих термобарических условиях не существует поверхностей раздела между фазами, то переход из жидкой фазы в газовую (и наоборот) происходит при непрерывном изменении свойств вещества. Это означает, что любое вещество можно перевести из газообразного состояния в жидкое (и наоборот), минуя двухфазную область. Например, газ, характеризующийся параметрами в точке a (см. рис. 3.1), можно в процессе изобарического нагрева привести в состояние, соответствующее точке b ; затем, повысив давление выше критического при постоянной температуре, перевести вещество в закритическое состояние в точке d и, изобарически уменьшив температуру ниже критической, — в жидкое состояние в точке e .

Рассмотрим диаграмму состояния чистого вещества в координатах "давление – удельный объем" (рис. 3.2). Проведем анализ нескольких изотерм.

Если температура ниже критической, то любая изотерма имеет три характерных участка. На рис. 3.2 данному случаю соответствуют изотермы $T_1 < T_2 < T_3 < T$.

Рассмотрим изотерму T . Пусть начальное давление p_1 ниже давления насыщенного пара. При изотермическом сжатии происходит рост давления газовой фазы вплоть до давления насыщенного пара p_s . При этом удельный объем вещества равен удельному объему насыщенного пара \bar{v}'' . Затем, при дальнейшем сжатии системы, начинается процесс конденсации. Давление остается постоянным и равным давлению насыщенного пара вплоть до момента, пока весь пар не скон-

денсируется. Удельный объем насыщенных паровой и жидккой фаз не меняется и равен соответственно \bar{v}'' и \bar{v}' . Удельный объем двухфазной системы непрерывно уменьшается от \bar{v}'' (100 % насыщенного пара) до \bar{v}' (100 % насыщенной жидкости).

При дальнейшем сжатии давление в системе резко увеличивается, поскольку вещество находится в жидкком состоянии и обладает малой сжимаемостью. Очевидно, что при расширении системы происходит обратный процесс перехода вещества из жидкого состояния в газовое через двухфазное парожидкостное равновесие.

Таким образом, любая изотерма, относящаяся к температуре ниже критической, имеет три характерные зависимости давления от удельного объема вещества:

1. При $\bar{v} > \bar{v}''$ (вещество в газовом состоянии, давление меньше давления насыщенного пара p_s);

2. При $\bar{v}' < \bar{v} < \bar{v}''$ (вещество в двухфазном парожидкостном состоянии, давление равно p_s);

3. При $\bar{v} < \bar{v}'$ (вещество в жидкком состоянии, давление больше p_s).

С приближением температуры к критической двухфазная область сужается, поскольку удельные объемы равновесных паровой и жидккой фаз сближаются. При температуре, равной критической ($T = T_c$), горизонтальный участок превращается в точку, поскольку плотности паровой и жидккой фаз становятся равными, поверхность раздела между фазами исчезает.

На рис. 3.2 пунктирная линия AC проходит через точки росы вещества. Они соответствуют условиям, при которых из пара выделяется первая капля жидкости (начало конденсации). Пунктирная линия BC проходит через точки кипения. Они соответствуют условиям образования первого пузырька пара из жидккой фазы (начало парообразования). В критической точке C кривые точек росы и кипения сливаются.

Поскольку при фиксированной температуре $T < T_c$ давления точек росы и кипения одинаковы, то на диаграмме "давление – температура" кривые точек росы и кипения не отличаются друг от друга и совпадают с кривой насыщенного пара (см. рис. 3.1).

Если температура выше критической, то смесь находится в однородном состоянии, и при сжатии системы происходит непрерывное повышение давления: Этому случаю на рис. 3.2 соответствуют изотермы $T_c < T_4 < T_5 < T_6$.

3.2. Двухкомпонентные системы

Двухкомпонентные системы при парожидкостном равновесии имеют свои особенности, существенно отличающие эти системы от однокомпонентных.

Для систем, содержащих более одного компонента, используется такая характеристика фазы, как ее состав. Состав фазы определяется долями каждого компонента в смеси, составляющей фазу. В термодинамике многокомпонентных систем применяется понятие молярной доли компонента в смеси, представляющей отношение числа молей компонента к общему числу молей всех компонентов смеси.

Диаграмма "давление – удельный объем"

Диаграмма "давление – удельный объем" характеризует pVT -свойства бинарной смеси постоянного состава (рис. 3.3).

Рассмотрим изотерму T_1 . Пусть при начальном давлении p_1 смесь находится в газовом состоянии. При изотермическом сжатии давление газовой фазы растет. При давлении p'' газовая фаза становится насыщенным паром с удельным объемом \bar{v}'' . Состав насыщенного пара в точке A равен составу смеси. Давление p'' является давлением начала конденсации смеси заданного состава, так как при этом давлении из пара конденсируется первая капля равновесной с этим паром жидкой фазы. Состав этой капли жидкой фазы отличается от состава пара. Точка A называется точкой росы.

При дальнейшем сжатии системы давление монотонно возрастает (в отличие от чистого вещества), непрерывно изменяются составы существующих пара и жидкости. Масса пара уменьшается, а масса жидкости увеличивается. При этом состав и масса системы в целом остаются неизменными.

В точке B вся система находится в жидком насыщенном состоянии с удельным объемом \bar{v}' . В ней условно остался лишь один пузырек пара, состав которого отличается от состава смеси. Если рассматривать не процесс сжатия, а процесс расширения, то при давлении p' из жидкости выделится первый пузырек пара. Поэтому давление p' называется давлением начала кипения или парообразования. Точка B называется точкой кипения. При дальнейшем сжатии давление резко возрастает, так как сжимаемость жидкости мала.

С увеличением температуры давление начала конденсации и давление начала кипения растут. При этом давление начала конденсации всегда меньше давления начала кипения. Однако по мере увеличения температуры различия их значений, а также удельных объемов насыщенных паров и жидкости становятся все меньше.

В точке C при температуре T_c и давлении p_c различие в составах и свойствах равновесных фаз исчезает. Составы и паровой, и жидкой фаз становятся идентичными составу системы в целом. Температура T_c и давление p_c , при которых исчезает различие в составах и свойствах равновесных фаз смеси заданного состава, называются критическими температурой и давлением, а сама точка C – критической точкой. Для любой смеси заданного состава в области парожидкостного равновесия существует только одна критическая точка.

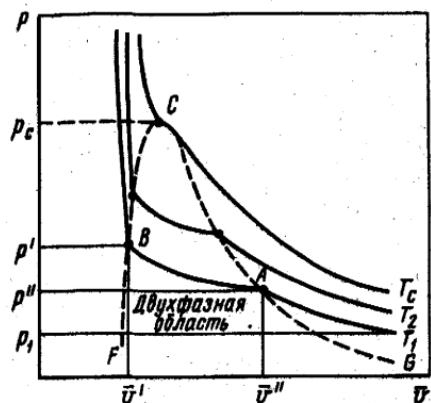


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма "давление–удельный объем" бинарной системы при $T_1 < T_2 \ll T_c$

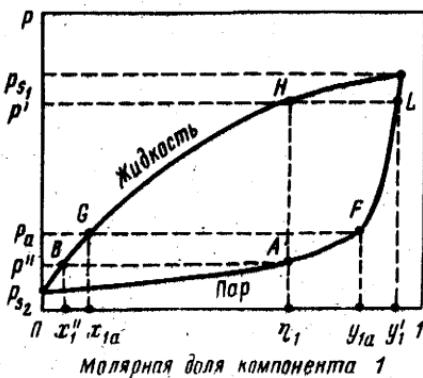


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма "давление–состав" бинарной системы при $T < T_{c_1} < T_{c_2}$

В критической точке C смыкаются кривые точек росы AC и точек кипения BC . Эти кривые являются границами области возможного существования бинарной смеси заданного состава в состоянии двухфазного парожидкостного равновесия.

Закономерности, присущие парожидкостному равновесию бинарных и многокомпонентных систем, значительно сложнее, чем у чистых веществ. Продолжим их рассмотрение с помощью диаграмм "давление – состав".

Диаграмма "давление – состав"

Диаграммы данного вида позволяют графически проиллюстрировать зависимости от давления составов равновесных паровой и жидкой фаз бинарных систем при постоянной температуре.

Типичные диаграммы "давление–состав" двухкомпонентных систем изображены на рис. 3.4, 3.6. Поскольку сумма молярных долей 1-го и 2-го компонентов фазы равна 1, то на оси абсцисс откладывается молярная доля одного из двух компонентов. Под компонентом 1 будем подразумевать вещество с меньшей, чем у компонента 2, критической температурой (т.е. компонент 1 более летучий, чем компонент 2).

Рис. 3.4 отвечает случаю, когда рабочая температура ниже критической температуры обоих компонентов. Верхняя кривая является кривой кипения, нижняя – точек росы. Они смыкаются в точках, соответствующих давлениям насыщенных паров 1-го компонента p_{s_1} (молярная доля компонента 1 равна 1) и 2-го компонента p_{s_2} (молярная доля компонента 1 равна 0) при данной температуре T .

Рассмотрим изотермическое увеличение давления смеси с молярной долей 1-го компонента η_1 . При давлении в системе, меньшем p'' , смесь находится в газовом состоянии. При достижении давления p'' из смеси выделяется первая капля жидкости. Следовательно, давление p'' равно давлению начала конденсации рассматриваемой смеси при заданной температуре T . Состав насыщенного пара равен составу смеси (точка A), а состав равновесной капли жидкости определяется абсциссой точки B .

При дальнейшем сжатии системы происходят увеличение доли жидкой фазы и непрерывное изменение составов равновесных паровой и жидкой фаз. Так, при давлении p_a состав равновесной паровой фазы определяется абсциссой точки F , а жидкой фазы — абсциссой точки G . При давлении p' вся смесь переходит в состояние насыщенной жидкости, состав которой совпадает с составом смеси. При более высоких давлениях смесь состава η_1 находится в жидкому состоянии. Если рассматривать процесс понижения давления, то при давлении p' из смеси, находящейся в жидкому состоянии, выделится первый пузырек пара. Его состав определяется абсциссой точки L . Давление p' — давление начала кипения (парообразования).

На рис. 3.5, в качестве примера, приведены диаграммы описанного типа для системы этан — пропан при различных температурах. Поскольку с уменьшением температуры давление насыщенных паров компонентов падает, то и области двухфазного состояния смеси при более низкой температуре соответствуют более низкие давления.

Рассмотрим случай, когда температура превышает критическую температуру более летучего компонента, но ниже критической температуры менее летучего компонента. Этот вариант схематически изображен на рис. 3.6. В отличие от предыдущего случая, область двухфазного парожидкостного состояния смеси ограничивается петлеобразной кривой, имеющей три характерные точки A, B, C .

Точка A соответствует упругости паров чистого компонента 2 p_{s_2} . При давлении, превышающем p_{s_2} , чистый компонент 2 находится в жидкому состоянии. Чистый компонент 1 при любом давлении находится в газовом состоянии, так как рабочая температура превышает критическую температуру этого компонента. Поскольку чистые компоненты при данной температуре и давлении, превышающем p_{s_2} , находятся в различных агрегатных состояниях, то, увеличивая давление и вводя в смесь компонент 1, попадаем в двухфазную область. Ее размеры ограничены, т.е. парожидкостное равновесие бинарной смеси при данной температуре возможно лишь в определенном диапазоне изменения давления и состава.

Если молярная доля в смеси компонента 1 превышает некоторую максимальную величину, то бинарная смесь при любых давлениях будет находиться только в газовом состоянии. Эта молярная доля ком-

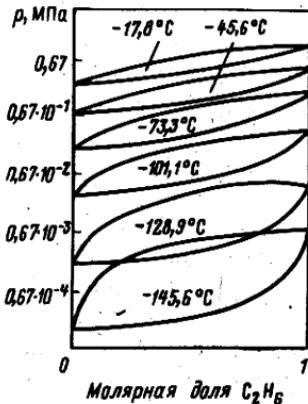


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма "давление–состав" бинарной системы этан–пропан при температурах ниже критической температуры этана (по Л. Джорджевичу и А. Буденхользер, 1970 г.)

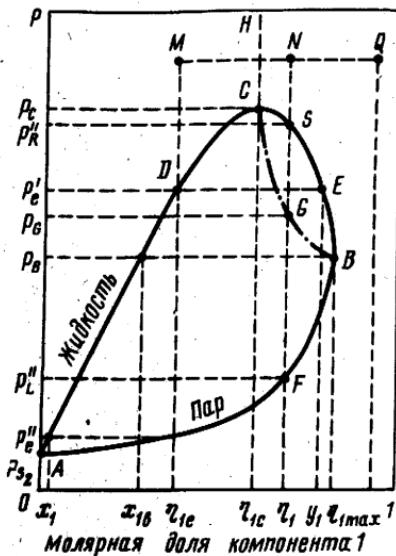


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма "давление–состав" бинарной системы при $T_{c_1} < T < T_{c_2}$

компонент 1 обозначена на рис. 3.6 $\eta_{1\max}$. Если в смеси молярная доля компонента 1 равна $\eta_{1\max}$, то парожидкостное равновесие этой смеси возможно только при единственном значении давления, равном p_b . При этом давлении смесь является насыщенной паровой фазой, в равновесии с которой находится капля жидкости. Молярная доля компонента 1 в равновесной жидкой фазе равна x_{1B} .

Максимальное давление, при котором возможно существование парожидкостного равновесия смеси компонентов 1 и 2, равно p_c . Это давление соответствует точке С. В этой точке смыкаются кривые точек АДС и точек росы АВС. Точка С является критической точкой, поскольку при парожидкостном равновесии в этой точке составы и свойства паровой и жидкой фаз совпадают. Составы фаз равны составу смеси, в которой молярная доля компонента 1 равна η_{1c} . Для этого состава смеси, называемого критическим, рабочая фиксированная температура является критической T_c .

Рассмотрим процессы, сопровождающие изотермическое повышение давления бинарной смеси. Их закономерности зависят от состава смеси.

Если молярная доля компонента 1 меньше ее значения в критическом составе η_{1c} , то происходят только "прямые" физические процессы.

Пусть в смеси доля компонента 1 равна η_{1e} . При давлении, меньшем p_c'' , смесь находится в газовом состоянии. Давление p_c''' – это дав-

ление начала конденсации смеси. При этом давлении вся смесь является насыщенным паром, из которого выделяется первая капля жидкой фазы. В составе этой капли жидкости молярная доля компонента 1 равна x_1 . Дальнейший рост давления приводит к непрерывному увеличению доли жидкой фазы, состав которой характеризуется повышенiem доли компонента 1 от x_1 при давлении p_e'' до η_{1e} при давлении p'_e . Сжатие системы обусловливает непрерывное увеличение доли жидкой фазы, состав которой характеризуется монотонным увеличением молярной доли компонента 1 от x_1 при давлении p_e'' до η_{1l} при давлении p'_e . При давлении p'_e вся смесь становится насыщенной жидкостью. При любых более высоких давлениях смесь находится в жидкому состоянии. Если рассматривать процесс изотермического снижения давления смеси, то при давлении p'_e из нее выделится первый пузырек пара, в составе которого доля компонента 1 составит y_1 . Следовательно, p'_e – давление начала кипения системы.

Отметим особенности изменения состава равновесной паровой фазы при повышении давления в двухфазной системе. При увеличении давления от давления начала конденсации p_e'' до p_B доля компонента 1 растет от η_e до $\eta_{1\max}$, а при дальнейшем повышении давления – уменьшается.

Описанный процесс характеризуется только "прямыми" физическими явлениями – при повышении давления в двухфазной области доля жидкой фазы увеличивается до тех пор, пока вся система не перейдет в жидкое состояние.

Рассмотрим случай, когда в бинарной смеси молярная доля компонента 1 η_1 находится в интервале $\eta_{1c} < \eta_1 < \eta_{1\max}$ (см. рис. 3.6). Вплоть до давления, соответствующего точке G , процесс его увеличения протекает аналогично описанному выше. Однако при дальнейшем росте давления количество жидкости не увеличивается, а уменьшается, т.е. происходит как бы "обратный" процесс. При достижении давления, соответствующего точке S , вся смесь превращается в насыщенный пар, а при любом более высоком давлении она находится в газовом состоянии.

Таким образом, для подобных смесей существуют две точки начала конденсации: в области "прямых" явлений (точка F для состава η_1) и в области "обратных" или, как их еще называют, ретроградных явлений (точка S для состава η_1). Кривая "прямых" точек росы – AFB , кривая ретроградных точек росы – $BESC$.

Для рассматриваемых смесей в диапазоне давлений $p_B < p < p_c$ существует давление, при котором количество жидкости в системе достигает максимума. Это значение давления называется давлением максимальной конденсации. Штрихпунктирная кривая CGB на рис. 3.6 – огибающая давлений максимальной конденсации для всего диапазона изменений состава бинарной смеси. Например, для смеси состава η_1 давление максимальной конденсации соответствует точке G .

p , МПа

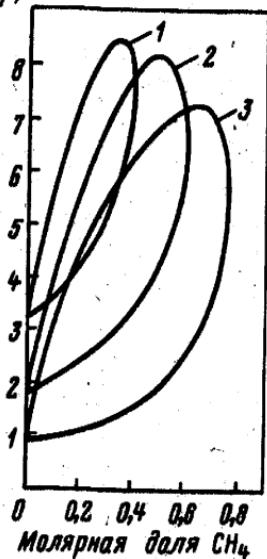
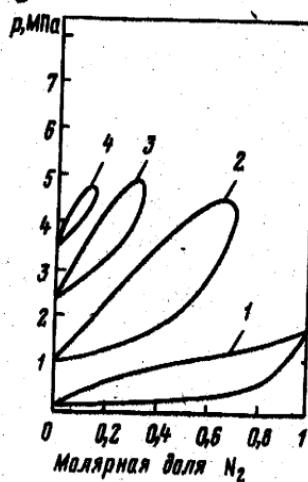


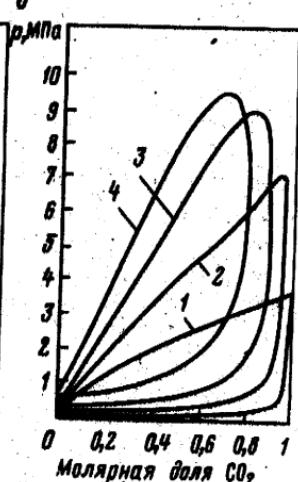
Рис. 3.7. Фазовая диаграмма "давление-состав" бинарной системы метан-диоксид углерода (по Х.Давалосу, 1976 г.).

При температурах, К:
1 - 270; 2 - 250; 3 - 230

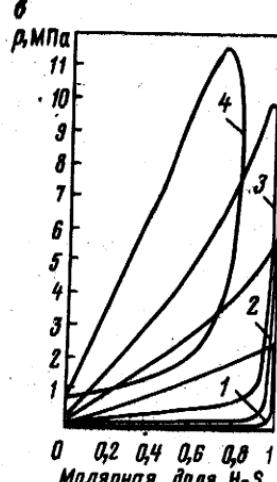
a



б



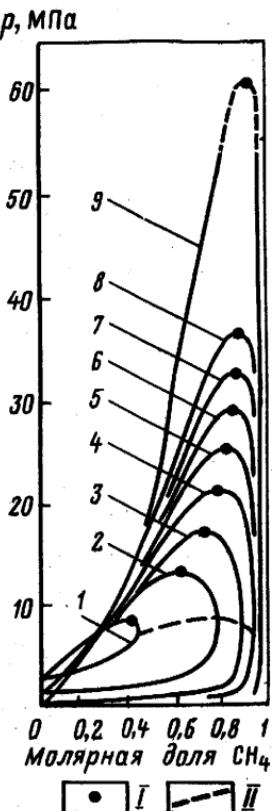
в



Область *CGBESC*, в которой протекают "обратные" процессы, называется ретроградной.

Вне области *ADCSEBFA* бинарная система при данной температуре может находиться только в однофазном состоянии. В околоскритической области и при высоких давлениях не существует четкого разграничения между жидкой и газовой фазами по их свойствам. Поэтому считают, что при давлениях выше критического давления смеси

Рис. 3.9. Фазовые диаграммы "давление–состав" бинарных систем метан–углеводороды нормального парафинового ряда при 60°C (по Г.С. Степановой):
 1 – C_2H_8 ; 2 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$; 3 – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$; 4 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$;
 5 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 6 – $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$; 7 – $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$; 8 – $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$;
 9 – $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$; I – критическая точка бинарной системы; II – кривая минимума растворимости углеводородов в метане



p_c условная граница между жидким и газовым состояниями проходит через критический состав смеси. На рис. 3.6 пунктирным отрезком CH обозначена часть этой условной границы, начинающейся в критической точке C . Если состав смеси и давление соответствуют точке M , то смесь находится в жидком состоянии. Если увеличивать в составе смеси молярную долю компонента 1 при постоянном давлении, то после перехода условной границы CH смесь будет находиться в газовом состоянии. Переход из жидкого состояния в газовое происходит плавно, без образования поверхностей раздела между фазами.

Пусть состав и давление смеси соответствуют жидкому состоянию (например, точка M на рис. 3.6). Снижаем давление при неизменном составе смеси. При некотором давлении появляется первый пузырек пара (точка D), т.е. достигается давление начала кипения. Если состав и давление смеси соответствуют газовому состоянию, то возможны два варианта. При $\eta_{1c} < \eta_1 < \eta_{1\max}$ (например, точка N) в результате снижения давления выделяется первая капля жидкости (точка S), т.е. достигается давление конденсации в ретроградной области. Если же $\eta_1 > \eta_{1\max}$ (например, точка Q), то при снижении давления

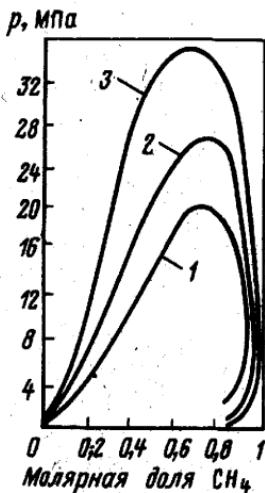


Рис. 3.10. Фазовые диаграммы "давление-состав" бинарных систем метан-углеводороды различных групп (углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле) при 80°C (по А.С. Великовскому и Я.Д. Савиной):
 1 — метан- n -гексан;
 2 — метан-циклогексан;
 3 — метан-бензол

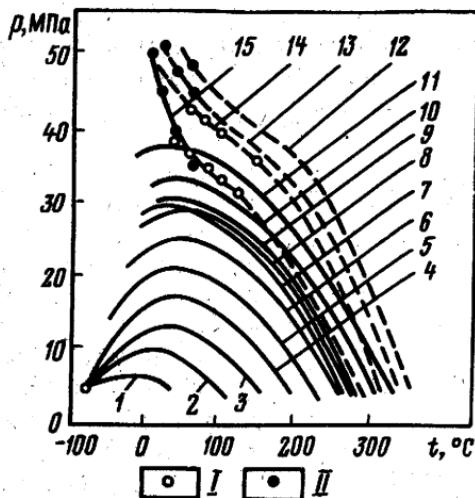


Рис. 3.11. Критические кривые бинарных систем метан-углеводороды различного строения:
 1 — C_2H_6 ; 2 — C_3H_8 ; 3 — $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$;
 4 — $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$; 5 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 6 — $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$;
 7 — $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$; 8 — $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$; 9 — $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$;
 10 — циклогексан; 11 — метилциклогексан; 12 — ортоксилолы; 13 — метапараксиолы; 14 — толуол; 15 — бензол; данные: I — Я.Д. Савиной; II — Г.С. Степановой.

смесь все время будет находиться в однфазном газовом состоянии, жидкую фазу не выделится ни при каком давлении.

С увеличением температуры размеры области двухфазного существования смеси уменьшаются (рис. 3.7). Область двухфазного состояния полностью исчезает при температуре, равной критической температуре менее летучего компонента. При любых более высоких температурах смесь данных компонентов может существовать только в однофазном состоянии.

Описанные диаграммы "давление — состав" типичны для бинарных систем, состоящих как из углеводородных, так и неуглеводородных компонентов. На рис. 3.8 изображены соответствующие диаграммы для конкретных бинарных систем, состоящих из компонентов, входящих в системы природных углеводородов.

А.С. Великовский, Я.Д. Савина, Г.С. Степанова рассмотрели основные закономерности фазовых равновесий бинарных смесей метана

с углеводородами различного строения. На рис. 3.9 показана диаграмма для смесей метана с углеводородами нормального парафинового ряда при температуре выше критической температуры метана. Чем тяжелее углеводород, тем больше область двухфазного существования бинарной системы. С увеличением молекулярной массы углеводорода, его растворимость в метане уменьшается. Это видно из сопоставления кривых точек росы при одинаковых термобарических условиях. Следовательно, чем тяжелее углеводород, тем более высокое давление требуется для его полного растворения в метане.

Кривые точек кипения различных смесей пересекаются. Поэтому, если сравнивать растворимость метана в двух жидких углеводородах, то при низких давлениях, близких к упругости паров углеводородов, метан лучше растворяется в более тяжелом углеводороде. В точке пересечения кривых кипения растворимость метана в этих углеводородах сравнивается, а при более высоких значениях давления метан хуже растворяется в более тяжелом углеводороде.

Чем выше давление и температура, тем лучше взаимная растворимость метана и более тяжелого углеводорода. С приближением к критической области взаимная растворимость метана и углеводорода резко повышается.

Г.С. Степановой проведен сравнительный анализ свойств бинарных смесей метана с парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами [21]. Показано, что метан значительно хуже растворяется в нафтеновых по сравнению с парафиновыми и еще хуже в ароматических углеводородах. Критическое давление при этом значительно возрастает (рис. 3.10).

Критические кривые

На рис. 3.11 показаны зависимости критического давления от температуры бинарных смесей метана с углеводородами различного строения. Эти зависимости называются критическими кривыми.

Критические кривые бинарных смесей метана с нормальными парафиновыми углеводородами характеризуются тем, что с увеличением температуры критическое давление растет, достигает максимума и затем уменьшается. Температура точек максимума кривых с увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода, составляющего смесь с метаном, сначала растет, достигает максимума и затем несколько уменьшается.

Для бинарных смесей метана с углеводородами тяжелее *n*-декана температура, отъечающая максимальному критическому давлению, не была определена. Следует отметить, что для бинарных смесей метана с углеводородами тяжелее *n*-пентана критические кривые терпят разрыв в области температур, близких к критической температуре

метана. Это связано с тем, что в области разрыва наблюдается трехфазное равновесие типа пар — жидкость — жидкость.

Для нафтеновых углеводородов критические кривые их бинарных смесей с метаном имеют такой же вид, что и критические кривые смесей метана с парафиновыми углеводородами.

Критические кривые смесей метана с ароматическими углеводородами резко отличаются от критических кривых смесей метана с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами. В области температур от 20 до 40 °С критическое давление смесей метана с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами достигает максимума, а в случае смесей метана с ароматическими углеводородами — монотонно возрастает. Чем ниже температура, тем сильнее растет давление. Вероятно, что дальнейшее снижение температуры приводит к ограниченной взаимной растворимости метана и ароматического углеводорода.

Диаграмма "давление — температура"

Термобарические условия существования двухфазного парожидкостного состояния смесей фиксированного состава принято представлять на диаграммах "давление — температура".

Диаграмма "давление — температура" отражает значительные отличия бинарных систем от чистых веществ. Если для чистого вещества данная диаграмма представляет кривую упругости паров $p_s = p_s(T)$ (см. рис. 3.1), которая одновременно является кривой точек кипения и конденсации, то для бинарных смесей — это область, лежащая между кривыми упругости паров обоих компонентов смеси и ограниченная кривыми точек росы и точек кипения, смыкающимися в критической точке. Размеры области зависят как от различия кривых упругости паров, образующих смесь веществ, так и от состава смеси (т.е. от доли компонента в смеси).

Рассмотрим рис. 3.12. Линии AC_1 и BC_2 — это кривые упругости паров соответственно более летучего и менее летучего компонентов смеси, оканчивающиеся критическими точками C_1 и C_2 . На диаграмме изображены три области парожидкостного равновесия, соответствующие трем разным составам бинарной смеси. Если в смеси преобладает компонент 1, то зона двухфазного состояния находится внутри области, ограниченной линией $A'C'B'$. Здесь $A'C'$ — кривая точек кипения, $B'C'$ — кривая точек росы, C' — критическая точка, координаты которой равны критическим давлению и температуре заданной смеси.

При увеличении в составе смеси доли компонента 2 область двухфазного существования смещается вправо и расширяется. Ее максимальные размеры обычно достигаются при примерно равном (эквимолярном) содержании компонентов 1 и 2. Этому случаю соответствует изображение на рис. 3.12 области $A''C''B''$, где $A''C''$, $B''C''$ —

Рис. 3.12. Фазовая диаграмма "давление–температура" бинарной системы

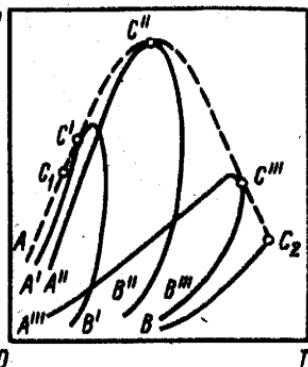
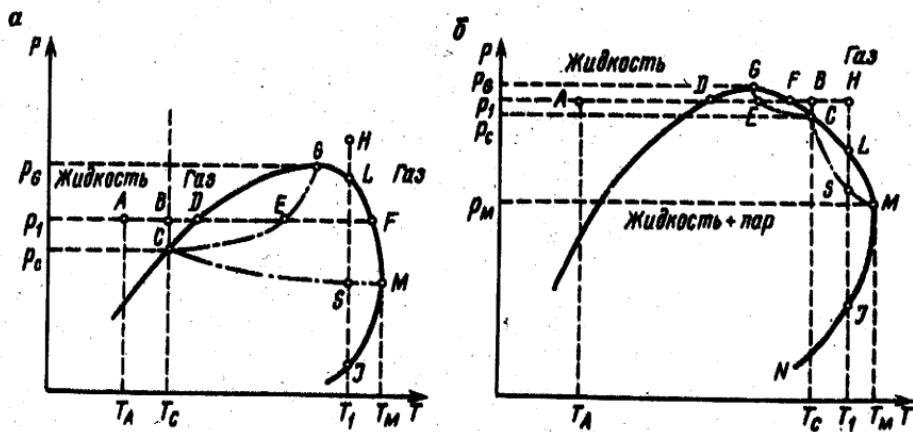


Рис. 3.13. Фазовая диаграмма "давление–температура" в околокритической области при расположении критической точки левее (*а*) и правее (*б*) критической температуры



соответственно кривые точек кипения и росы; C'' – критическая точка.

Преобладание в смеси компонента 2 приводит к тому, что область парожидкостного равновесия смещается ближе к кривой упругости паров этого компонента и сужается. Этому случаю (на рис. 3.12) соответствует область $A'''C''B'''$, где кривые точек кипения и росы изображены линиями $A''C''$ и $B''C'''$, смыкающимися в критической точке C'''' .

Для любых составов бинарной системы справа от критической изотермы и вне области двухфазного равновесия смесь находится в газовом состоянии. Если температура ниже критической, то вне двухфазной области смесь находится в жидким состоянии.

В предельных случаях, когда доля одного из компонентов становится равной 1, область двухфазного существования переходит в кривую упругости паров этого компонента.

Пунктирная линия – огибающая критических точек бинарных смесей, начинающаяся в критической точке компонента 1 и оканчи-

вающаяся в критической точке компонента 2. С увеличением содержания менее летучего компонента 2 критическая температура смеси непрерывно растет. Иначе ведет себя критическое давление. Оно вначале увеличивается, достигает максимума и затем снижается. Критическая температура смеси всегда больше T_{c1} и меньше T_{c2} , а критическое давление смеси может значительно превышать критическое давление как 1-, так и 2-го компонентов.

Важное отличие двух- и многокомпонентных систем от чистых веществ заключается в том, что критические давление и температура смеси не являются одновременно максимальными значениями давления и температуры, при которых возможно существование равновесных паровой и жидкой фаз. Это видно на примере фазовых диаграмм трех смесей разного состава (см. рис. 3.12).

Максимальное давление, при котором для смеси заданного состава возможно существование парожидкостного равновесия, называется криконденбарой. Максимальная температура, при которой для смеси заданного состава возможно существование парожидкостного равновесия, называется крикондентермой.

В частном случае критическое давление может быть равно криконденбаре, но при этом критическая температура будет меньше крикондентермы (см. рис. 3.12, критическая точка C').

Ниже будет показано, что существование крикондентермы и криконденбара связано с обратными (ретроградными) явлениями в окрестности критической области. Эти явления описывались выше при анализе диаграммы "давление – состав", когда фиксированной считалась температура системы. Рассмотрим эти явления на диаграммах "давление – температура" при фиксированном составе смеси.

Зоны ретроградных явлений будут отличаться в зависимости от того, находится ли критическая точка слева или справа от точки на фазовой границе, соответствующей криконденбаре (рис. 3.13). Критическая точка обозначена C , а G – точка, соответствующая криконденбаре.

Рис. 3.13,а относится к случаю, когда критическая точка находится слева от точки G . Рассмотрим последовательно два процесса: 1) изобарическое изменение температуры при $p_c < p < p_G$ и 2) изотермическое изменение давления при $T_c < T < T_M$. Точка M соответствует крикондентерме.

1. Изобарическое изменение температуры при $p_c < p < p_G$. Пусть $p = p_1$ и $T = T_A$ (точка A). Смесь находится в жидким состоянии. Повышаем температуру. При достижении критической температуры T_c смесь плавно, без образования поверхностей раздела, переходит из жидкого состояния в газовое. В точке D газовая фаза становится насыщенной, т.е. из нее выделяется первая капля жидкости. При дальнейшем повышении температуры протекает ретроградный процесс: конденсируется жидкая фаза, количество которой достигает макси-

мума в точке E . При увеличении температуры процесс становится прямым, жидкую фазу испаряется, и в точке F исчезает последняя капля.

Таким образом, на отрезке DE при повышении температуры происходит процесс ретроградной конденсации. При понижении температуры на этом отрезке происходит процесс ретроградного испарения жидкой фазы.

Чем ближе давление к критическому или к криконденбаре, тем короче интервал температур, на котором происходят ретроградные явления. Область ретроградных явлений при изобарическом изменении температуры находится внутри замкнутой кривой $CEGDC$.

2. Изотермическое изменение давления при $T_c < T < T_M$. Пусть $T = T_1$ и смесь находится в однофазном газовом состоянии в точке H . Снижаем давление. В точке L смесь становится насыщенной, из нее выделяется первая капля жидкости.. При дальнейшем снижении давления происходит ретроградный процесс: конденсируется жидккая фаза, количество которой достигает максимума в точке S . При уменьшении давления процесс становится прямым; жидкую фазу испаряется и в точке J исчезает. Итак, на отрезке LS при снижении давления происходит процесс ретроградной конденсации. При повышении давления на этом отрезке происходит ретроградное испарение жидкой фазы.

Чем ближе температура к критической или к крикондентерме, тем короче интервал давлений, на котором происходят ретроградные явления.

Область ретроградных явлений, наблюдающихся при изотермическом изменении давления, ограничена замкнутой кривой $CDGLFMS$. Линия MSC называется кривой максимальной конденсации, так как для любой температуры $T_c < T < T_M$ максимальное количество жидкой фазы достигается при давлении, равном ординате соответствующей точки на линии MSC . Это давление называется давлением максимальной конденсации. Линия $CDGLFM$ называется линией ретроградных точек росы. Граница двухфазной области, начинающаяся в точке M и уходящая вниз через точку J , называется линией прямых точек росы.

Таким образом, если критическая точка находится слева от точки G , то область ретроградных явлений, наблюдающихся при изобарическом изменении температуры, является частью более крупной области ретроградных явлений, которые происходят при изотермическом изменении давления.

Рис. 3.13,*b* относится к случаю, когда критическая точка находится справа от точки G , соответствующей криконденбаре. Как в рассмотренном выше случае (см. рис. 3.13,*a*), процессы изобарического изменения температуры и изотермического изменения давления при определенных термобарических условиях сопровождаются ретроградными явлениями.

Они происходят соответственно в областях, ограниченных замкну-

тыми линиями *CFGEC* и *CLMSC*. Однако в отличие от случая, рассмотренного на рис. 3.13,*a*, в данном случае области ретроградных явлений имеют только одну общую точку — критическую точку *C* и, кроме того, при изобарическом изменении температуры в области *CFGEC* (см. рис. 3.13,*b*) происходят иные процессы, чем в области *CDGEC* на рис. 3.13,*a*.

Рассмотрим процесс изобарического изменения температуры при $p_c < p < p_G$. Пусть $p = p_1$ и $T = T_A$ (точка *A*). Смесь находится в жидкоком состоянии. Повышаем температуру. В точке *D* смесь становится насыщенной жидкой фазой, т.е. из нее выделяется первый пузырек пара. При дальнейшем повышении температуры протекает прямой процесс образования паровой фазы (кипение). Однако в точке *E* доля паровой фазы достигает максимума, и при увеличении температуры ее количество монотонно уменьшается, т.е. происходит процесс ретроградной конденсации. В точке *F* паровая фаза исчезает, вся смесь снова (как в точке *D*) становится жидкой фазой. Дальнейший нагрев приводит к тому, что при критической температуре T_c смесь плавно переходит из жидкого состояния в газовое без образования поверхностей раздела.

Итак, на отрезке *EF* при повышении температуры происходит ретроградная конденсация, а при понижении температуры — ретроградное испарение.

В области *CLMSC* при изотермическом изменении давления происходят ретроградные процессы, аналогичные описанным выше процессам в области *CDGLFMS* (см. рис. 3.13,*a*). Изотермическое уменьшение давления сопровождается процессом ретроградной конденсации, а увеличение давления — ретроградным испарением. Линия *MSC* — кривая максимальной конденсации, *CLM* — линия ретроградных точек росы, *MJN* и ее продолжение вниз — линия прямых точек росы.

На рис. 3.14 в качестве примера приведены результаты экспериментального исследования фазового равновесия бинарной системы метан — диоксид углерода (молярная доля CH_4 — 29,5 %, CO_2 — 70,5 %). Состав смеси соответствует случаю, когда критическая точка *C* находится справа от точки *G*, соответствующей криконденбаре. Точка *M* соответствует крикондентерме. Внутри двухфазной области сплошными линиями проведены изоплеры — линии, проходящие через точки одинакового объемного содержания жидкости. Все изоплеры сходятся в критической точке. При температурах выше критической каждая изоплера имеет как бы свою крикондентерму. Она определяется изотермой, являющейся касательной к изоплере. Через точки касания изотерм к изоплерам проведена пунктирная линия. Она начинается в критической точке *C* и заканчивается в точке *M*. Линия *CM* — это кривая максимальной конденсации. Ее смысл объяснен выше.

На рис. 3.14 слева изображены четыре изотермы. На оси абсцисс отложена объемная доля S_L жидкой фазы (%) в системе. Из право-

p , МПа

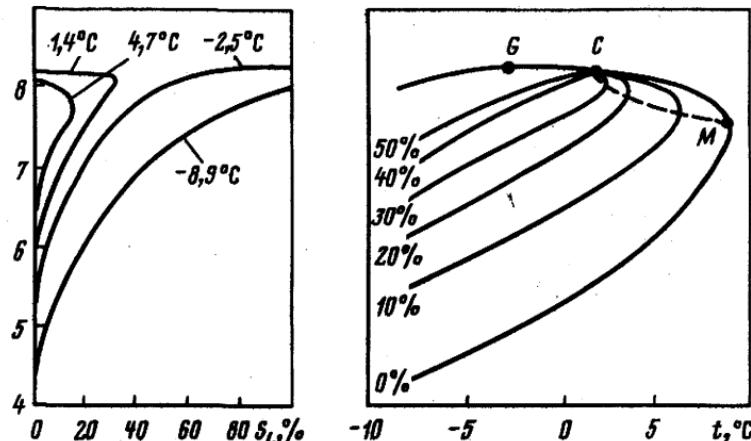


Рис. 3.14. Изотермы и фрагмент фазовой диаграммы "давление–температура" бинарной системы метан – диоксид углерода (по Х. Доннелли и Д. Катцу, 1954 г.)

го рисунка следует, что критическая температура приблизительно равна $0,7^{\circ}\text{C}$. Поэтому изотермы, соответствующие меньшим значениям температуры ($-2,5$ и $-8,9^{\circ}\text{C}$), характеризуются только прямым процессом в двухфазной области: монотонным увеличением доли жидкой фазы от 0% в прямой точке росы до 100% в точке кипения. Изотермы, соответствующие температурам, превышающим критическую ($1,4$ и $4,7^{\circ}\text{C}$), характеризуют прямые и ретроградные явления.

Если рассматривать процесс увеличения давления, то жидкая фаза возникает в прямой точке росы, ее доля достигает максимума при давлении максимальной конденсации, а затем снижается и полностью исчезает при давлении, соответствующем ретроградной точке росы при данной температуре. При приближении к критической области изотермы имеют все более крутой вид. Это является следствием того, что все изохоры сходятся в критической точке.

Если температура ниже критической, то при небольшом снижении давления в околоскритической области ниже давления начала кипения резко возрастает доля паровой фазы (например, при $-2,5^{\circ}\text{C}$ снижение давления ниже давления начала кипения на $0,1\text{ MPa}$ приводит к росту объемной доли паровой фазы с 0 почти до 50%).

Если температура выше критической, то при незначительном снижении давления в околоскритической области ниже давления начала ретроградной конденсации резко возрастает доля жидкой фазы. Так, при температуре $1,4^{\circ}\text{C}$ снижение давления ниже ретроградной точки росы менее чем на $0,1\text{ MPa}$ приводит к росту объемной доли жидкой фазы с 0 до более чем 30% . Чем ближе температура к критической, тем больше жидкой фазы выпадает в результате ретроградной конденсации.

В заключение обратим внимание на то, что все понятия и явления, рассмотренные при описании фазовых диаграмм "давление — температура" бинарных смесей, остаются справедливыми и для многокомпонентных систем.

3.3. Трехкомпонентные системы

В начале главы отмечалось, что, поскольку для трехкомпонентных систем число степеней свободы при двухфазном равновесии равно трем, то при фиксированном значении температуры остаются две независимые переменные, и поэтому зависимости "давление — составы равновесных фаз" графически описываются поверхностями объемных фигур.

Для построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем на плоскости необходимо фиксировать значения двух из трех независимых переменных. Можно фиксировать значения разных пар переменных (например, доли первого компонента в паровой и жидкой фазах; доли второго компонента в паровой или жидкой фазах и температуру и т.д.) и строить диаграммы, показывающие зависимости между собой остальных переменных при фазовом равновесии.

В инженерной практике для иллюстрации парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем используют в основном диаграммы двух видов.

Диаграммы первого вида строят в координатах "давление — температура". Напомним, что их применяют для того, чтобы показать, при каких термобарических условиях смесь заданного состава может находиться в состоянии парожидкостного равновесия. Фазовые диаграммы данного вида для трехкомпонентных систем принципиально не отличаются от диаграмм "давление — температура" бинарных систем, которые подробно проанализированы выше. Поэтому их рассматривать здесь не будем.

Диаграммы второго вида строят для фиксированных значений давления и температуры. Поскольку остальные переменные — это составы равновесных фаз, то диаграмма данного вида показывает все возможные составы равновесных паровой и жидкой фаз трехкомпонентной системы при заданных термобарических условиях. Для построения диаграмм данного вида используют либо равнобедренный прямоугольный, либо равносторонний треугольники. Поэтому диаграммы данного вида часто называют треугольными.

Если применяется равнобедренный прямоугольный треугольник, то длина каждого из катетов считается равной 1. Они используются как координатные оси, каждая из которых соответствует доле в составе фазы одного из компонентов трехкомпонентной системы. Состав фазы определяется местоположением точки внутри треугольника, координаты которой равны долям двух компонентов. Поскольку сумма

долей трех компонентов в составе фазы равна 1, то для определения ее состава достаточно знать доли двух компонентов.

Более часто для построения диаграмм применяется равносторонний треугольник. При этом используется следующее его свойство: сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки треугольника на его стороны, равна высоте.

Примем высоту треугольника равной 1. Получим, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки треугольника на его стороны, равна 1. В зависимости от расположения точки внутри треугольника длины перпендикуляров могут изменяться от 0 до 1. Поскольку сумма долей компонентов в составе фазы тоже равна 1, а доля каждого компонента может принимать значения от 0 до 1, то, следовательно, любой состав фазы можно изобразить точкой внутри треугольника. Для этого за каждым из компонентов "закрепим" одну из вершин и примем, что точка соответствует составу фазы в том случае, когда для каждого из трех компонентов длина перпендикуляра, опущенного из точки треугольника на сторону, противолежащую "закрепленной" за компонентом вершине, равна молярной доле компонента в фазе.

Рассмотрим рис. 3.15. Каждой из вершин треугольника соответствует 100 % содержания одного из компонентов, поскольку перпендикуляр, опущенный на противоположную сторону, равен высоте. Естественно, что длины двух других перпендикуляров равны 0. Если точка расположена на стороне треугольника, то содержание одного из компонентов равно 0. Из подобия треугольников следует, что если через точку провести отрезки, параллельные сторонам треугольника, то по точкам их пересечения с другими сторонами можно однозначно определить состав фазы. Поэтому при использовании треугольных диаграмм по одной из сторон, примыкающих к "закрепленной" за компонентом вершине, откладывается шкала для определения доли этого компонента в фазе. Например, расположение точки *A* показывает, что молярные доли компонентов 1, 2, 3 составляют соответственно 0,6; 0,3; 0,1.

В качестве примера приведем тройные фазовые диаграммы системы метан – этан – *n*-пентан при 37,8 °С и различных давлениях (рис. 3.16).

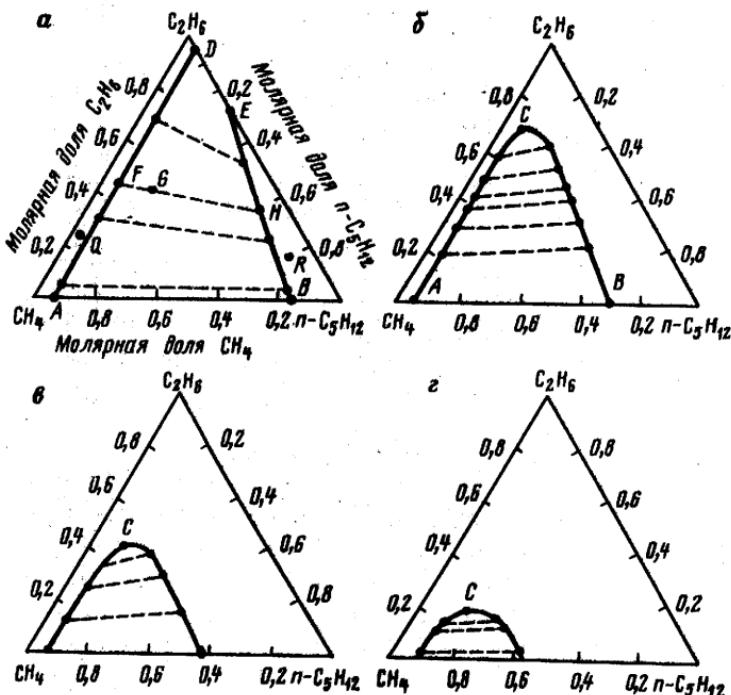
На рис. 3.16,а линия *AD* – это кривая точек росы. Точки, принадлежащие этой линии, соответствуют всем возможным составам равновесной паровой фазы. Линия *BE* – кривая точек кипения, она отображает все возможные составы равновесной жидкой фазы. Каждому составу равновесной паровой фазы соответствует единственный состав равновесной жидкой фазы. Точки, отображающие составы равновесных фаз, соединяются прямыми, которые называются нодами. Ноды между собой не пересекаются. Пунктирными линиями на рис. 3.16 показаны несколько нод. Чем ближе составы равновесных фаз друг

Рис. 3.15. Треугольная фазовая диаграмма для определения состава тройной смеси



Рис. 3.16. Тройная фазовая диаграмма смеси метан–этан–*n*-пентан (по Биллману, Сэйджу и Лэйси, 1948 г.):

a – 3,3 МПа; *б* – 6,7 МПа; *в* – 10 МПа; *г* – 13,3 МПа



к другу, тем меньше длина ноды. Область, через которую проходят ноды, называется областью двухфазного существования трехкомпонентной смеси при данных термобарических условиях. На рис. 3.16,*а* – это область *ADEB*.

Если составу смеси соответствует точка внутри двухфазной области, то эта смесь находится в парожидкостном равновесии. Нода, проходящая через данную точку, определяет составы равновесных фаз. Например, на рис. 3.16,*а* смесь *G* находится в парожидкостном сос-

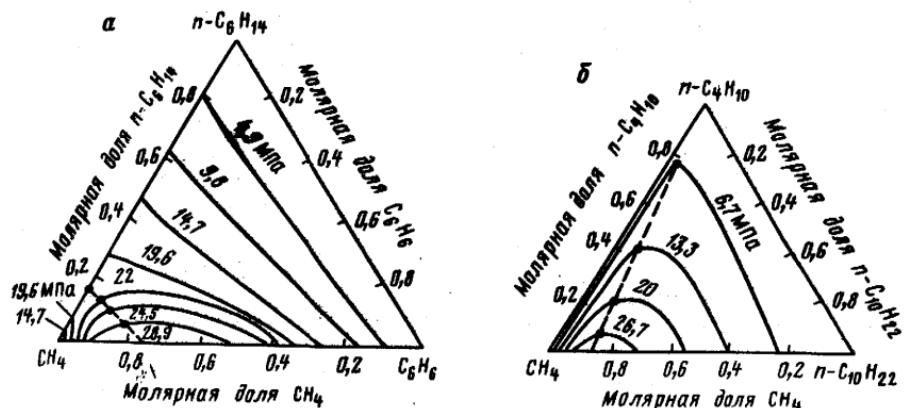


Рис. 3.17. Фазовые диаграммы трехкомпонентных смесей при различных давлениях:

а: метан–*н*-гексан–бензол при 40 °С (по Г.С. Степановой, 1974 г.); *б*: метан–*н*-бутан–*н*-дексан при 137,8 °С (по Римеру, Сэйджу и Лэйси, 1951 г.). Пунктирной линией обозначена линия критических точек

тоянии. Составу паровой фазы соответствует точка *F*, жидкой фазы – точка *H*. Молярная доля паровой фазы равна отношению длин отрезков *GH/FH*, жидкой – *FG/FH*.

Если составу смеси соответствует точка на кривой точек росы, то это означает, что при данных термобарических условиях смесь находится в насыщенном газовом (паровом) состоянии, рабочее давление является давлением начала конденсации смеси. Из газовой фазы сконденсировалась первая капля жидкости, состав которой определяется соответствующей нодой.

Если составу смеси соответствует точка на кривой точек кипения, то это означает, что при данных термобарических условиях смесь находится в насыщенном жидким состоянии, рабочее давление является давлением начала кипения смеси. Из жидкой фазы выделился первый пузырек пара, состав которого определяется соответствующей нодой.

Если составу смеси соответствует точка вне двухфазной области, то смесь находится в однофазном состоянии и не существует состава другой фазы, при котором было бы возможно фазовое равновесие. В этом случае говорят, что смесь является ненасыщенной. Например, если составу смеси соответствует точка *Q* (см. рис. 3.16,*а*), то смесь является ненасыщенной газовой фазой, а если точка *R* – ненасыщенной жидкой фазой. Вся область треугольника, находящаяся левее кривой точек росы *AD*, соответствует ненасыщенному газовому состоянию, а правее кривой точек кипения *BE* – ненасыщенному жидкому состоянию.

Рис. 3.16,*а* соответствует случаю, когда давление меньше критического давления бинарных смесей метан – *н*-пентан и этан – *н*-пентан

при температуре 37,8 °С. Нода *AB* определяет составы равновесных фаз бинарной смеси метан – *n*-пентан (молярная доля этана равна 0), нода *DE* – смеси этан – *n*-пентан. Эти ноды лежат на сторонах треугольника, соответствующих в первом случае нулевому содержанию этана, а во втором – нулевому содержанию метана.

Рис. 3.16,*a, b, e, g* наглядно демонстрирует уменьшение области двухфазного существования тройной смеси при увеличении давления. Кривая точек росы и кипения впервые смыкаются при давлении, равном критическому давлению бинарной смеси этан – *n*-пентан. Область двухфазного существования полностью исчезнет при давлении, равном критическому давлению смеси метан – *n*-пентан.

Рис. 3.16,*b* иллюстрирует случай, когда давление меньше критического давления бинарной смеси метан – *n*-пентан, но больше критического давления смеси этан – *n*-пентан. Кривые точек росы и кипения смыкаются в критической точке *C*. При приближении к критической точке составы фаз различаются все меньше, и длины нод уменьшаются. В точке *C* составы фаз становятся равными. Составам смесей, которые могут находиться в ненасыщенном газовом состоянии, соответствует область левее и выше линии точек росы, в ненасыщенном жидким состоянии – правее и выше кривой точек кипения.

Размеры и форма области двухфазного существования, наклон нод и расположение критической точки могут быть разнообразными и полностью определяются составляющими смесь компонентами и термобарическими условиями (рис. 3.17). Однако изложенные принципы построения и понимания тройных диаграмм остаются в силе для любых смесей.

Тройные диаграммы используются, в частности, для анализа взаиморастворимости компонентов систем природных углеводородов. Так, Г.С. Степановой проведены исследования парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей метана с углеводородами различного строения [21]. Результаты этих исследований показали, что свойства углеводородных смесей, содержащих нафтеновые и ароматические углеводороды, сильно отличаются от свойств смесей, состоящих только из парафиновых углеводородов. С увеличением в смеси доли нафтеновых и ароматических углеводородов критическое давление растет, а взаимная растворимость метана и жидких углеводородов при одинаковых термобарических параметрах уменьшается.

Глава 4

МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ

В инженерной практике математическое моделирование фазового состояния систем природных углеводородов включает решение следующих основных задач:

1. Определение составов и количественного соотношения равновесных паровой и жидкой фаз при заданных давлении, температуре и общем составе смеси.
2. Расчет давления начала конденсации (точки росы) в ретроградной области газовой фазы заданного состава при заданной температуре.
3. Вычисление давления насыщения (начала кипения) жидкой фазы заданного состава (например, пластовой нефти) при заданной температуре.

При использовании уравнений состояния решение данных задач осуществляется на основе классических положений термодинамики фазового равновесия многокомпонентных систем.

Постановка этих задач основана на фундаментальном принципе — равенстве летучестей каждого компонента смеси в существующих фазах. Методы решения систем нелинейных алгебраических уравнений, описывающих данные задачи — это широко применяющиеся в вычислительной практике метод последовательных приближений (ПП) и метод Ньютона (Н).

Прежде, чем приступить к описанию постановок и методов решения задач парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, введем понятия "коэффициент распределения компонента смеси" и "уравнения фазовых концентраций".

4.1. Коэффициенты распределения

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

$$K_i = y_i / x_i. \quad (4.1)$$

Термин "коэффициент распределения" не получил широкого распространения. Значительно чаще используются термины "константа фазового равновесия" или "константа равновесия".

Пусть паровая фаза подчиняется законам идеальных газов. В этом случае справедлив закон Дальтона, и летучесть компонента равна его парциальному давлению $f_i = y_i p$, где p — общее давление, y_i — молярная доля компонента в паровой фазе.

Предположим, что жидккая фаза является идеальным раствором и подчиняется закону Рауля в его первоначальной формулировке

$$\bar{p}_i = p_{s_i}^{(0)}(T)x_i, \quad (4.2)$$

где \bar{p}_i — парциальное давление компонента в растворе; $p_{s_i}^{(0)}$ — давление насыщенного пара чистого компонента; x_i — молярная доля компонента в растворе.

Если заменить в формуле (4.2) парциальное давление на летучесть и приравнять летучести компонента в паровой и жидкой фазах, то получим следующее выражение для коэффициента распределения i -го компонента:

$$K_i = p_{s_i}^{(0)}(T)/p, \quad (4.3)$$

т.е. при принятых предположениях коэффициент распределения зависит только от общего давления и давления насыщенного пара чистого i -го компонента при данной температуре. Если соблюдаются законы Дальтона и Рауля (4.2), то на значении K_i не оказывается то, с какими веществами и в какой пропорции данный компонент образует смесь. Отсюда и возник прочно вошедший в употребление термин "константа равновесия". Этот термин неудачен, так как паровая и жидкую фазы реальных систем не подчиняются законам Дальтона и Рауля, и значения коэффициентов распределения компонентов зависят не только от термобарических условий, но и от состава смеси.

Значения коэффициентов распределения, рассчитываемые с использованием выражения (4.3), называют идеальными константами равновесия. Они применяются как начальные приближения коэффициентов распределения при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. Например, если для упругости насыщенных паров использовать формулу

$$p_{s_i}^{(0)} = \exp [53,73(1 + \omega_i)(1 - \frac{T_{c_i}}{T})] p_{c_i}, \quad (4.4)$$

то, подставив ее в уравнение (4.3) и зная такие характеристики вещества, как ацентрический фактор ω , критические температура T_c и давление p_c , можем рассчитать идеальные константы равновесия.

Очевидно, что давление насыщенного пара имеет физический смысл лишь при температуре ниже критической. Поэтому при $T > T_{c_i}$ значение $p_s^{(0)}$ надо рассматривать лишь как формальную экстраполяцию.

4.2. Уравнения фазовых концентраций

Пусть N -компонентная смесь состава η_i разделилась на паровую фазу состава y_i и находящуюся с ней в равновесии жидкую фазу сос-

тава x_i : Молярная доля паровой фазы равна V , а жидкой фазы — L . Запишем уравнение материального баланса для i -го компонента смеси

$$\eta_i = y_i V + x_i L. \quad (4.5)$$

Поскольку $V + L = 1$, то заменим в уравнении (4.5) L на $(1 - V)$. Кроме того, учтем определение (4.1) и заменим y_i на произведение $K_i x_i$. Тогда из уравнения (4.5) получим

$$x_i = \frac{\eta_i}{V(K_i - 1) + 1} \quad (4.6)$$

и

$$y_i = \frac{\eta_i K_i}{V(K_i - 1) + 1}. \quad (4.7)$$

Уравнения (4.6) и (4.7) называют уравнениями фазовых концентраций компонентов смеси. Они позволяют определить молярные доли компонентов в паровой и жидкой фазах смеси состава η_i при заданных значениях коэффициентов распределения K_i и известном значении молярной доли паровой фазы V .

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 (4.6) и (4.7) можно записать следующее уравнение для расчета молярной доли паровой фазы V смеси состава η_i при заданных значениях K_i :

$$F(V) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) также называется уравнением фазовых концентраций. Функция $F(V)$ является монотонно убывающей, поскольку

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i (K_i - 1)^2}{[V(K_i - 1) + 1]^2} < 0. \quad (4.9)$$

Это свойство функции $F(V)$ используется при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. В частности, в зависимости от значения корня функции $F(V)$ получают следующие критерии фазового состояния смеси состава η_i , соответствующие заданным коэффициентам распределения.

1. $V < 0$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному жидкому состоянию. $F(0) < 0$ и, следовательно, необходимым критерием того, что при заданных значениях коэффициентов распределения смесь находится в ненасыщенном жидким состоянии, является выполнение условия

$$\sum_{i=1}^N \eta_i K_i < 1. \quad (4.10)$$

2. $V = 0$. Этот случай соответствует насыщенному жидкому состоянию (точка кипения). $F(0) = 0$.

Имеем следующее необходимое условие однофазного насыщенного жидкого состояния:

$$\sum_{i=1}^N \eta_i K_i = 1. \quad (4.11)$$

3. $0 < V < 1$. Этот случай соответствует двухфазному парожидкостному состоянию. $F(0) > 0$, $F(1) < 0$. Следовательно, необходимые условия двухфазного состояния имеют вид

$$\sum_{i=1}^N \eta_i K_i > 1; \quad \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{K_i} > 1. \quad (4.12)$$

4. $V = 1$. Этот случай соответствует однофазному насыщенному состоянию (точка росы). $F(1) = 0$. Отсюда следует необходимое условие существования смеси в насыщенном газовом состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{K_i} = 1. \quad (4.13)$$

5. $V > 1$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному газовому состоянию. $F(1) > 0$. Отсюда вытекает необходимое условие существования смеси в ненасыщенном газовом состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{K_i} < 1. \quad (4.14)$$

Подчеркнем, что полученные критерии идентификации фазового состояния смеси являются необходимыми, но не достаточными. Критерии (4.11), (4.12), (4.13) являются достаточными только в том случае, если коэффициенты распределения соответствуют составам равновесных фаз, т.е. тем составам, при которых летучести каждого компонента в паровой и жидкой фазах равны. Неравенства (4.10) и (4.14) 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 (4.10) и (4.14) значения коэффициентов распределения 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.

4.3. Расчет фазового равновесия для смеси заданного состава

Постановка задачи

Заданы давление p , температура T и компонентный молярный состав смеси η_i ($i = 1, N$). Требуется определить молярные доли V, L

и составы паровой y_i и жидкой x_i ($i = \overline{1, N}$) фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях. Таким образом, требуется определить значения $2N + 2$ переменных. Соответствующая система $2N + 2$ уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} f_{i,L} - f_{i,V} &= 0, \quad i = \overline{1, N}, \\ x_i L + y_i V - \eta_i &= 0, \quad i = \overline{1, N}, \\ \sum_{i=1}^N y_i &- 1 = 0, \\ L + V - 1 &= 0. \end{aligned} \tag{4.15}$$

В системе (4.15) первые N уравнений описывают условия термодинамического равновесия — равенство летучестей компонентов в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах рассчитываются на основе известных термодинамических соотношений с использованием уравнений состояния фаз.

В качестве уравнения состояния фаз будем использовать описанное в гл. 2 обобщенное трехпараметрическое кубическое уравнение состояния.

Решение методом последовательных приближений

Алгоритм расчетов:

1. Задают исходную информацию: критическую температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента рассматриваемой системы; состав смеси в молярных долях; рабочее давление p и температуру T .

2. Для каждого компонента смеси определяют значения параметров уравнения состояния z_c^*, Ω_c, ψ на основе табл. 2.10.

3. Рассчитывают значения коэффициентов уравнения состояния a, b, c, d для каждого компонента смеси по выражениям (2.5), (1.32), (1.30), (2.6), (2.7), (2.8). В уравнении (1.32) вместо коэффициента m используют параметр ψ .

4. Рассчитывают начальные приближения значений коэффициентов распределения компонентов смеси по формуле (4.3) с использованием выражения (4.4).

5. Решают уравнение фазовых концентраций (4.8) и определяют молярную долю паровой фазы.

6. Находят по выражению (4.7) молярные доли компонентов смеси в паровой фазе.

7. По составу паровой фазы вычисляют коэффициенты уравнений состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (2.75),

(2.84), (2.79), (2.80), (2.81), (2.3). Коэффициенты B_i , C_i , D_i ($i = 1, N$) вычисляют по формуле (2.3).

8. Решают уравнение (2.4). Коэффициенту сверхжимаемости паровой фазы соответствует максимальный из положительных действительных корней.

9. По формуле (2.103) рассчитывают летучести компонентов в паровой фазе $f_{i,V}$ ($i = 1, N$).

10. Находят по формуле (4.6) молярные доли компонентов смеси в жидкой фазе.

11. По составу жидкой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния аналогично п. 7.

12. Решают уравнение (2.4). Коэффициенту сверхжимаемости жидкой фазы соответствует минимальный из положительных действительных корней.

13. По формуле (2.103) рассчитывают летучести компонентов в жидкой фазе $f_{i,L}$ ($i = 1, N$).

14. Корректируют значения коэффициентов распределения по формуле

$$K_i^{(m)} = K_i^{(m-1)} f_{i,L} / f_{i,V}, \quad i = 1, N, \quad (4.16)$$

где m — номер итерации.

15. Проверяют неравенство

$$|(f_{i,L} / f_{i,V}) - 1| > \epsilon, \quad i = 1, N, \quad (4.17)$$

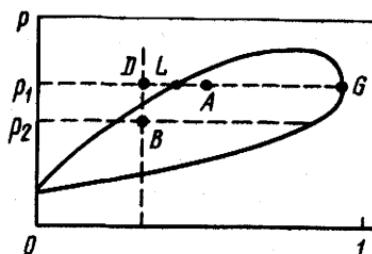
где ϵ — точность соблюдения равенства летучестей (обычно $\epsilon = 10^{-5}$).

Если условие (4.17) соблюдается хотя бы для одного компонента, то возвращаются к п. 5. В противном случае система (4.15) решена и рассчитанные составы паровой y_i и жидкой x_i фаз являются равновесными.

Остановимся на особенностях, возникающих при решении уравнения фазовых концентраций (4.8) в процессе итерационного уточнения коэффициентов распределения по вышеописанному алгоритму.

В процессе итераций могут выполняться любые из критериев (4.10)–(4.14). Однако выполнение одного из этих критериев на промежуточной итерации не означает, что смесь действительно находится в соответствующем фазовом состоянии. Возможны случаи, когда решение системы (4.14) показывает, что смесь находится в двухфазном равновесии ($0 < V < 1$), но в процессе итераций значение V может быть как большие единицы, так и меньше нуля. Это возможно, в частности, из-за неточных начальных приближений коэффициентов распределения, входящих в уравнение (4.8). Часто такая ситуация возникает при расчете фазовых равновесий вблизи точек кипения или росы.

Проиллюстрируем сказанное на примере гипотетической бинарной смеси, фазовая диаграмма которой показана на рис. 4.1. Данный пример относится к случаю, когда смесь находится в двухфазной области,

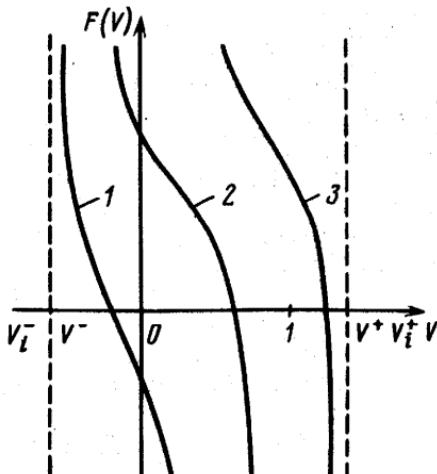


Молярная доля компонента 1

Рис. 4.1. Фазовая диаграмма бинарной смеси

Рис. 4.2. График поведения функции $F(V)$ в центральном интервале непрерывности:

1 — жидкость; 2 — двухфазное равновесие; 3 — газ



но из-за неточности начального приближения K_1, K_2 на первой итерации ее состояние идентифицируется как жидкое.

Так, пусть известно, что при давлении p_1 смесь A разделяется на паровую фазу состава G и жидкую фазу состава L . Требуется найти составы фаз, соответствующие смеси B при давлении $p_2 < p_1$. Если в качестве первого приближения коэффициентов распределения выбрать их значения в точке A , то в результате решения уравнения (4.8) получим $V < 0$ и можем прийти к ошибочному выводу о том, что смесь B находится в области жидкого состояния. На самом же деле в жидкой фазе находится смесь D того же состава, что и B , но при давлении p_1 .

В 1986 г. М.Н. Муркес показал, что при расчете парожидкостного равновесия методом последовательных приближений решения уравнения (4.8) на каждой итерации следует искать не на отрезке $0 \leq V \leq 1$, а более широком интервале.

Выберем произвольный состав смеси η_i , отличный от критического ($K_i \neq 1$), и предположим, что в смеси присутствуют не менее одного "легкого" ($K_i > 1$) и одного тяжелого ($K_i < 1$) компонентов. Заметим, что в противном случае фазовое равновесие невозможно, так как из $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ следует, что $\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i \neq 1$.

Рассмотрим поведение функции $F(V)$, стоящей в левой части уравнения (4.8), при всех возможных значениях параметра V . Эта функция имеет разрывы в точках

$$V_i = 1/(1 - K_i),$$

которые показаны на рис. 4.2. Точки V_i^- соответствуют "легким" компонентам, а V_i^+ — "тяжелым". В интервалах между разрывами функция $F(V)$ монотонно убывает, так как $dF/dV < 0$ [см. форму-

лу (4.9)]. Отрезок $[0; 1]$, на котором параметр V имеет физический смысл, лежит внутри интервала, границами которого являются точки V^- и V^+ :

$$V^- = \max_i V_i^- = 1/(1 - \max_i K_i) < 0, \quad (4.18)$$

$$V^+ = \min_i V_i^+ = 1/(1 - \min_i K_i) > 0. \quad (4.19)$$

Поскольку функция $F(V)$ внутри интервала (V^-, V^+) непрерывна и монотонна, то уравнение (4.8) в этом интервале имеет единственный корень V , возможно отрицательный или превышающий единицу.

Расчет летучести можно проводить лишь в том случае, если вычисленные на каждой итерации составы фаз имеют физический смысл, т.е. $0 \leq x_i^{(m)} \leq 1$, $0 \leq y_i^{(m)} \leq 1$ (m – номер итерации). Можно доказать, что при вычислении составов фаз по уравнениям фазовых концентраций (4.6), (4.7) эти условия всегда выполняются. Для этого разделим числитель и знаменатель правой части выражения (4.6) на $(1 - K_i)$ и полученное выражение перепишем с учетом обозначения (4.16)

$$x_i = \eta_i V_i / (V_i - V).$$

Если $K_i > 1$, то $V_i < 0$; $(V_i - V) < 0$, так как $V > V^-$. Если $K_i < 1$, то $V_i > 0$; $(V_i - V) > 0$, так как $V < V^+$. Следовательно, при любых значениях K_i (кроме $K_i = 1$, но этот случай особый) значение $x_i > 0$ ($i = 1, N$). Поскольку $K_i > 0$, то и значение $y_i = K_i x_i > 0$ ($i = 1, N$). Поскольку V является корнем уравнения (4.8) и $\sum_{i=1}^N \eta_i = 1$, справедливы следующие равенства:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N x_i - 1 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\eta_i}{1 + V(K_i - 1)} - \eta_i \right] = \\ &= -V \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = -VF(V) = 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Из формул (4.20) и (4.5) следует, что $\sum_{i=1}^N y_i = 1$.

Таким образом, при расчете парожидкостного равновесия методом последовательных приближений на каждой итерации следует искать решение уравнения фазовых концентраций (4.8) не на отрезке $[0; 1]$, а в более широком интервале (V^-, V^+) . Вычисленные затем по формулам (4.6), (4.7) составы фаз на любой итерации имеют физический смысл. По ним могут быть определены летучести и продолжены итерации до достижения заданной точности.

Если давление превышает 30 МПа, а также в околоскритической области решение системы (4.15) описанным выше способом достигается не всегда. В этих случаях необходимо применение метода,

обеспечивающего улучшенную сходимость. Быструю сходимость обеспечивает метод Ньютона с минимизацией числа переменных для уменьшения порядка системы уравнений.

Решение методом Ньютона

Систему из $(2N+2)$ уравнений (4.15) сведем к системе N уравнений, исключив $(N+2)$ линейных уравнений. Для этого выберем в качестве базовых (итерируемых) N неизвестных: V, y_i ($i = 2, \dots, N$). Остальные неизвестные выразим через них, используя последние $(N+2)$ уравнения системы (4.15):

$$\begin{aligned} y_1 &= 1 - \sum_{i=2}^N y_i; \quad L = 1 - V; \\ x_1 &= \frac{\eta_1 - V + V \sum_{i=2}^N y_i}{L}; \\ x_i &= \frac{\eta_i - y_i V}{L}, \quad i = 2, \dots, N. \end{aligned} \tag{4.21}$$

Кроме этого, заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения $\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0$, $i = \overline{1, N}$. В результате этих преобразований задача расчета парожидкостного равновесия N -компонентной системы заключается в решении системы N трансцендентных уравнений, описывающих условия равенства логарифмов концентраций компонентов в паровой и жидкой фазах,

$$\begin{aligned} \Phi_i(y_2, \dots, y_N, V) &= \ln f_{i,L}(x_1, \dots, x_N) - \\ &- \ln f_{i,V}(y_1, \dots, y_N) = 0, \quad i = \overline{1, N}. \end{aligned} \tag{4.22}$$

Реализация метода Ньютона (Н) заключается в итерационной процедуре решения системы (4.22) на основе ее линеаризации. Последовательное уточнение искомых значений базовых неизвестных осуществляется на каждом шаге решением системы линейных алгебраических уравнений

$$\vec{J} \vec{S} = \vec{F}, \tag{4.23}$$

где

$$\vec{J} = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial \Phi_1}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \end{array} \right);$$

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} V^{(m+1)} - V^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \vdots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{pmatrix}; \quad \vec{F} = \begin{pmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \vdots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{pmatrix}$$

Элементы матрицы J вычисляют следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} &= \frac{V}{L} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_1} - \frac{V}{L} \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial x_j} + \\ &+ \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_1} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_j}, \\ \frac{\partial \Phi_i}{\partial V} &= - \frac{1}{L} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_k} (y_k - x_k). \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$(4.25)$$

В выражениях (4.24), (4.25) $i = \overline{1, N}$; $j = \overline{2, N}$.

Входящие в формулы (4.24), (4.25) производные имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} &= \frac{\delta_{ij}}{x_j} - \frac{1}{(z - B_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} - B_j \right) (1 + \\ &+ \frac{B_i}{z - B_m}) - M_L \left\{ \left(\frac{\sum_{k=1}^N x_k a_{ik}}{a_m} - \right. \right. \\ &- \left. \left. \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \right. \right. \\ &- \left. \left. \frac{D_i}{z + D_m} \right) \right\} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} Q_L, \end{aligned} \quad (4.26)$$

где

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j, \\ 1, & i = j. \end{cases}$$

$$\begin{aligned} M_L &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{A_m}{C_m - D_m} \right) = \frac{1}{(C_m - D_m)} \left[\frac{2p}{R^2 T^2} \times \right. \\ &\times \left. \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} (C_j - D_j) \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_L = & \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\sum_{k=1}^N x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \right. \\
& + \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right) \left. \right] = \left[\frac{\sum_{k=1}^N x_k a_{ij}}{a_m} - \right. \\
& - \frac{4 \left(\sum_{k=1}^N x_k a_{ik} \right) \left(\sum_{k=1}^N x_k a_{jk} \right)}{a_m^2} + \\
& + \frac{(c_i - d_i)(c_j - d_j)}{(c_m - d_m)^2} \left. \right] \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \\
& + \left(\frac{\sum_{k=1}^N x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \left[\frac{1}{(z + C_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + \right. \right. \\
& + C_j \left. \right) - \frac{1}{(z + D_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + D_j \right) \left. \right] - \frac{C_i}{(z + C_m)^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + \right. \\
& \left. \left. + C_j \right) + \frac{D_i}{(z + D_m)^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + D_j \right).
\end{aligned}$$

Входящая в M_L , Q_L производная $\partial z / \partial x_j$ рассчитывается на основе уравнения (2.4). Обозначим функцию в левой части уравнения (2.4) F , тогда

$$\frac{\partial z}{\partial x_j} = - \frac{\partial F / \partial x_j}{\partial F / \partial z}, \quad (4.27)$$

где

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial z} = & 3z^2 + 2z(C_m + D_m - B_m - 1) + \\
& + (A_m - B_m C_m + C_m D_m - B_m D_m - D_m - C_m); \quad (4.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial x_j} = & \frac{p}{RT} \left[(c_j + d_j - b_j) z^2 + \left(\frac{2}{RT} \sum_{k=1}^N x_k a_{kj} - \right. \right. \\
& - C_m b_j - B_m c_j + D_m c_j + C_m d_j - D_m b_j - B_m d_j - d_j - c_j \left. \right) z - \\
& - C_m D_m b_j - B_m D_m c_j - B_m C_m d_j - D_m c_j - C_m d_j - \\
& \left. \left. - A_m b_j - \frac{2B_m}{RT} \sum_{k=1}^N x_k a_{kj} \right] \right]. \quad (4.29)
\end{aligned}$$

В выражениях (4.26) – (4.29) коэффициент сверхсжимаемости z и коэффициенты $A_m, B_m, C_m, D_m, c_m, d_m$ вычисляются по составу жидкой фазы. Нижний индекс " m " означает, что это коэффициент для смеси.

Производные $\partial \ln f_{i,V} / \partial y_j$ определяются по аналогичным формулам, но коэффициенты уравнения состояния и коэффициент сверхсжимаемости рассчитываются по составу паровой фазы.

Алгоритм расчета следующий:

1. Задают начальные значения $V^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $y_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m)}$; $x_i^{(m)} = (\eta_i - y_i^{(m)} V^{(m)}) / (1 - V^{(m)})$, $i = 1, N$.

3. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой и жидкой фаз по формулам (2.75), (2.84), (2.79), (2.80), (2.81), (2.3). Коэффициенты B_p, C_i, D_i рассчитывают по выражению (2.3).

4. Рассчитывают коэффициенты сверхсжимаемости паровой и жидкой фаз последовательным решением уравнения (2.4) и выбором, соответственно, максимального и минимального из положительных действительных корней.

5. Определяют летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах по формуле (2.103).

6. Проверяют выполнение неравенств (4.17). Если условие (4.17) выполняется хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена и найденные составы фаз являются равновесными.

7. Вычисляют элементы матрицы J и вектора \vec{F} .

8. Решают методом Гаусса систему (4.23) и определяют вектор \vec{S} .

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$V^{(m+1)} = V^{(m)} + s_1; \quad y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + s_2; \quad \dots;$$

$$y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + s_N.$$

10. Переходят к п. 2.

В заключение следует сказать об особенностях применения методов ПП и Н при решении задачи расчета парожидкостного равновесия многокомпонентной системы.

Метод ПП является весьма экономичным в области давлений, не превышающих 0,8 от давления начала кипения или начала конденсации и, хотя число итераций больше, чем при использовании метода Н, но они менее трудоемки (не требуется вычисления элементов матриц и решения системы линейных алгебраических уравнений) и требуют меньших затрат времени ЭВМ. В области, близкой к переходу из двухфазного в однофазное состояние, сходимость метода ПП ухудшается, особенно в окрестности критической точки.

Метод Н отличается быстрой сходимостью практически во всем

диапазоне термобарических условий, включая критическую область. Но при этом требуется задавать начальные значения переменных $V^{(0)}$, $y_1^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, которые должны быть весьма близки к искомому решению. Вследствие этого можно рекомендовать алгоритм, согласно которому первые N итераций (N – число компонентов смеси) делаются по методу ПП и, если решение за эти итерации не достигается, то поиск решения продолжается методом Н.

4.4. Расчет давления начала конденсации

Постановка задачи

В данной задаче заданными являются температура T и молярный состав N -компонентной смеси η_1, \dots, η_N . Требуется определить давление, при котором из данной смеси, находящейся в газовом состоянии, выделяется первая капля жидкости. Поскольку масса жидкой фазы в точке начала конденсации бесконечно мала по сравнению с массой смеси, то начало конденсации определяется как равновесное парожидкостное состояние, при котором состав паровой фазы равен заданному составу смеси. В соответствии с этим состояние смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} f_{i,L} - f_{i,V} &= 0, \quad i = 1, N, \\ \sum_{i=1}^N x_i - 1 &= 0, \end{aligned} \tag{4.30}$$

где $f_{i,L}, f_{i,V}$ – летучести i -го компонента в равновесных жидкой и паровой фазах; x_i – молярная доля i -го компонента в равновесной жидкой фазе.

Решение системы (4.30), состоящей из $(N + 1)$ уравнений, позволяет определить значения $(N + 1)$ неизвестных p, x_1, \dots, x_N . Здесь p – искомое значение давления начала конденсации $x_i (i = 1, N)$ – состав первой капли равновесной жидкой фазы.

Решение методом последовательных приближений

Алгоритм поиска давления начала конденсации основан на использовании критериев фазового состояния (4.12)–(4.14) и учете того, что состав паровой фазы известен и равен составу смеси. В процессе итерационного решения системы (4.30) эти критерии позволяют на каждой итерации определить, какому фазовому состоянию соответствуют текущие значения коэффициентов распределения компонентов смеси.

Поскольку в рассматриваемой задаче смесь не может находиться в жидким состоянии, то достаточно на каждой итерации рассчитывать значение $s = \sum_{i=1}^N \eta_i / K_i$ и сравнивать его с 1. Так как по условию зада-

чи $y_i = \eta_i$ ($i = \overline{1, N}$), то эта сумма преобразуется в $\sum_{i=1}^N x_i$.

Таким образом, если $\sum_{i=1}^N x_i^{(m)} > 1$ (m – номер итерации), то, согласно критерию (4.12), текущие коэффициенты распределения соответствуют двухфазному состоянию и, следовательно, искомое давление выше, чем давление на данной итерации.

Если $\sum_{i=1}^N x_i^{(m)} < 1$, то, согласно (4.14), текущие значения коэффициентов распределения соответствуют однофазному состоянию, и искомое давление ниже, чем давление на данной итерации.

Если же $\sum_{i=1}^N x_i^{(k)} = 1$ и при этом соблюдается равенство летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах, то текущее давление является искомым давлением начала конденсации.

Как и при решении задачи о парожидкостном равновесии, на каждой итерации значения коэффициентов распределения уточняются по схеме $K_i^{(m+1)} = K_i^{(m)} f_{i,L}/f_{i,V}$. Однако, поскольку состав паровой фазы постоянен, то это эквивалентно уточнению состава жидкой фазы: $x_i^{(m+1)} = x_i^{(m)} f_{i,V}/f_{i,L}$ ($i = \overline{1, N}$).

Алгоритм расчетов:

1. Задают исходную информацию: критические температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента рассматриваемой системы; состав смеси в молярных долях; температуру T ; начальное приближение давления начала конденсации $p^{(0)}$.

2. Для каждого компонента смеси определяют значения параметров уравнения состояния z_c^*, Ω_c, ψ на основе табл. 2.10.

3. Рассчитывают значения коэффициентов уравнения состояния a, b, c, d для каждого компонента смеси по выражениям (2.5), (1.32), (1.30), (2.6), (2.7), (2.8). В формуле (1.32) вместо коэффициента m используют параметр ψ .

4. По составу исходной смеси вычисляют значения коэффициентов уравнения состояния a_m, b_m, c_m, d_m по формулам (2.75), (2.84), (2.79), (2.80), (2.81).

5. Рассчитывают начальные приближения значений коэффициентов распределения смеси $K^{(0)}$ по формуле (4.3) с использованием выражения (4.4).

6. Счетчик числа итераций $m = 0$.

7. Вычисляют начальные приближения молярных долей компонентов в равновесной жидкой фазе

$$x_i^{(0)} = \frac{(\eta_i / K_i^{(0)})}{\sum_{j=1}^N \eta_j / K_j^{(0)}}, \quad i = \overline{1, N}.$$

8. По составу жидкой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (2.75), (2.84), (2.79), (2.80), (2.81), (2.3).

9. Рассчитывают коэффициенты сверхсжимаемости жидкой фазы по уравнению (2.4). Ему соответствует наименьший из положительных действительных корней.

10. По формуле (2.103) рассчитывают летучести компонентов в жидкой фазе.

11. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой фазы A_m, B_m, C_m, D_m .

12. Рассчитывают коэффициент сверхсжимаемости паровой фазы по уравнению (2.4). Ему соответствует наибольший из положительных действительных корней.

13. По формуле (2.103) вычисляют летучести компонентов в паровой фазе.

14. Корректируют значения молярных долей компонентов в жидкой фазе

$$x_i^{(m+1)} = x_i^{(m)} (f_{i,V}/f_{i,L})/s^{(m)}, \quad i = \overline{1, N},$$

где

$$s^{(m)} = \sum_{j=1}^N x_j^{(m)} (f_{j,V}/f_{j,L}).$$

$$15. \quad m = m + 1.$$

$$16. \text{ Если } |1 - s^{(m-1)}| < 0,1, \text{ то идут к п. 19.}$$

17. Если $s^{(m-1)} > 1$, то $p^{(m)} = 1,1 p^{(m-1)}$. Если $s^{(m-1)} < 1$, то $p^{(m)} = 0,9 p^{(m-1)}$.

$$18. \text{ Идут к п. 20.}$$

$$19. \quad p^{(m)} = p^{(m-1)} s^{(m-1)}.$$

20. Если $m = M$, то процедура прекращается (M – предельное число итераций).

21. Если $|p^{(m)} - p^{(m-1)}| > \epsilon_1$, то идут к п. 8. Обычно $\epsilon_1 = 0,01 \text{ МПа}$.

22. Если $|1 - (f_{i,L}/f_{i,V})| > \epsilon_2$, то идут к п. 8 ($i = \overline{1, N}$). Обычно достаточно $\epsilon_2 = 0,0001$.

23. Задача решена. Давление начала конденсации равно $p^{(m)}$.

Решение методом Ньютона

Из последнего уравнения системы (4.30) выразим $x_1 = 1 - \sum_{i=2}^N x_i$ и уменьшим ее порядок на единицу. Базовыми (итерируемыми) неизвестными являются p, x_2, \dots, x_N .

Заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения $\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, \quad i = \overline{1, N}$.

В результате этих преобразований задача расчета давления начала конденсации N -компонентной смеси при заданной температуре T сво-

дится к решению системы N трансцендентных уравнений, описывающих условия термодинамического равновесия — равенства летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах

$$\Phi_i(p, x_2, \dots, x_N) = \ln f_{i,L}(p, x_1, \dots, x_N) - \ln f_{i,V}(p, \eta_1, \dots, \eta_N), \quad i = \overline{1, N}. \quad (4.31)$$

Последовательное уточнение искомых значений итерируемых переменных осуществляется решением на каждом шаге системы линейных алгебраических уравнений, полученной линеаризацией системы (4.31). С учетом обозначений, принятых в (4.23), имеем

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_N} \end{pmatrix};$$

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} p^{(m+1)} - p^{(m)} \\ x_2^{(m+1)} - x_2^{(m)} \\ \dots \\ x_N^{(m+1)} - x_N^{(m)} \end{pmatrix};$$

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ \vdots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{pmatrix}.$$

Элементы матрицы \vec{J} вычисляются следующим образом:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial p} = \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial p} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial p}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial x_1}, \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 2, \dots, N. \quad (4.33)$$

Входящие в выражение (4.33) производные $\frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j}$ вычисляются по уравнению (4.26). Производные выражения (4.32) определяют по следующей формуле:

$$\frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial p} = \frac{1}{p} - \frac{1}{(z - B_m)} \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial p} - \frac{b_m}{RT} \right) (1 + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{B_i}{z - B_m}) - \frac{b_i}{RT} \Big\} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left\{ \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} \right. \right. \\
 & - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \left(\frac{\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{C_m}{RT}}{z + C_m} - \frac{\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{d_m}{RT}}{z + D_m} \right) + \\
 & \left. \left. + \frac{1}{(z + C_m)^2} \left[\frac{c_i}{RT} (z + C_m) - C_i \left(\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{c_m}{RT} \right) \right] - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{(z + D_m)^2} \left[\frac{d_i}{RT} (z + D_m) - D_i \left(\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{d_m}{RT} \right) \right] \right\}. \quad (4.34)
 \end{aligned}$$

Входящая в формулу (4.34) производная $\partial z / \partial p$ рассчитывается на основе уравнения (2.4). Обозначив функцию в левой части уравнения (2.4) F , получим

$$\frac{\partial z}{\partial p} = - \frac{\partial F / \partial p}{\partial F / \partial z}, \quad (4.35)$$

где $\partial F / \partial z$ вычисляется по выражению (4.28), а $\partial F / \partial p$ рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial p} = \frac{1}{p} [& (C_m + D_m - B_m) z^2 + (A_m - 2B_m C_m + \\
 & + 2C_m D_m - 2B_m D_m - D_m - C_m) z - \\
 & - (3B_m C_m D_m + 2C_m D_m + 2A_m B_m)]. \quad (4.36)
 \end{aligned}$$

В формулах (4.34), (4.36) коэффициент сверхжимаемости z и коэффициенты уравнения состояния для смеси рассчитываются по составу жидкой фазы.

Производные $\partial \ln f_{i,V} / \partial p$ вычисляются по аналогичным формулам, но коэффициент уравнения состояния для смеси и коэффициент сверхжимаемости рассчитываются по составу паровой фазы.

Алгоритм расчетов следующий:

1. Задают начальные значения $p^{(0)}$, $x_2^{(0)}$, ..., $x_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $x_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N x_i^{(m)}$.

3. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой и жидкой фаз по формулам (2.75), (2.84), (2.79), (2.80), (2.81), (2.3). Коэффициенты B_i , C_i , D_i определяют согласно формуле (2.3),

4. Рассчитывают коэффициенты сверхсжимаемости паровой и жидкой фаз по последовательным решениям уравнения (2.4) и выбором соответственно максимального и минимального из положительных действительных корней.

5. Определяют летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах по формуле (2.103).

6. Проверяют выполнение неравенств (4.17). Если условие (4.17) выполняется хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена и значение переменной p является давлением начала конденсации смеси.

7. Вычисляют элементы матрицы J и вектора F .

8. Решают методом Гаусса систему (4.23) и определяют вектор S .

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + s_1; \quad x_2^{(m+1)} = x_2^{(m)} + s_2; \quad \dots;$$

$$x_N^{(m+1)} = x_N^{(m)} + s_N.$$

10. Переходят к п. 2.

4.5. Расчет давления начала кипения

Постановка задачи

В данной задаче заданными являются температура T и молярный состав N -компонентной смеси η_1, \dots, η_N . Требуется определить давление, при котором из данной смеси, находящейся в жидкому состоянии, выделяется первый пузырек пара. Поскольку масса паровой фазы в точке начала кипения бесконечно мала по сравнению с массой смеси, то начало кипения определяется как равновесное парожидкостное состояние, при котором состав жидкой фазы равен заданному составу смеси. В соответствии с этим состояние смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} f_{i,L} - f_{i,V} &= 0, \quad i = \overline{1, N} \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 &= 0, \end{aligned} \tag{4.37}$$

где $f_{i,L}, f_{i,V}$ – летучести i -го компонента в равновесных жидкой и паровой фазах; y_i – молярная доля i -го компонента в равновесной паровой фазе.

Решение системы (4.37), состоящей из $(N+1)$ неизвестных, позволяет определить значения $(N+1)$ неизвестных p, y_1, \dots, y_N (p – искомое значение давления начала кипения; $y_i (i = 1, N)$ – состав первого пузырька равновесной паровой фазы).

Решение методом последовательных приближений

Алгоритм расчета давления начала кипения основан на применении критериев фазового состояния (4.10) – (4.12) и учете того, что состав жидкой фазы известен и равен составу смеси. В процессе итерационного решения системы (4.37) эти критерии позволяют на каждой итерации определить, какому фазовому состоянию соответствуют текущие значения коэффициентов распределения компонентов смеси.

Поскольку в данной задаче смесь не может находиться в газовом состоянии, то достаточно на каждой итерации рассчитывать значение $s = \sum_{i=1}^N \eta_i K_i$ и сравнивать его с 1. Так как по условию задачи $x_i = \eta_i$ ($i = 1, N$), то эта сумма преобразуется в $\sum_{i=1}^N y_i$.

Таким образом, если $\sum_{i=1}^N y_i^m > 1$ (m – номер итерации), то согласно критерию (4.12) текущие коэффициенты распределения соответствуют двухфазному состоянию и, следовательно, искомое давление выше, чем давление на данной итерации.

Если $\sum_{i=1}^N y_i^{(m)} < 1$, то по выражению (4.10) текущие значения коэффициентов распределения соответствуют однофазному жидкому состоянию, и искомое давление ниже давления на данной итерации.

Если же $\sum_{i=1}^N y_i^{(m)} = 1$ и при этом соблюдается равенство летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах, то текущее давление является искомым давлением начала кипения.

На каждой итерации значения коэффициентов распределения уточняются по схеме $K_i^{(m+1)} = K_i^{(m)} f_{i,L}/f_{i,V}$. Поскольку состав жидкой фазы постоянен, то это эквивалентно уточнению состава паровой фазы.

Алгоритм расчетов:

1. Задают исходные данные: критические температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента смеси; состав смеси в молярных долях; температуру T ; начальное приближение давления начала кипения $p^{(0)}$.

П.п. 2–6 совпадают с алгоритмом расчета методом последовательных приближений давления начала конденсации (далее ДНК).

7. Вычисляют начальные приближения молярных долей компонентов в равновесной паровой фазе

$$y_i^{(0)} = \eta_i K_i^{(0)} / \sum_{j=1}^N \eta_j K_j^{(0)}, \quad i = 1, N.$$

8. По составу паровой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (2.75), (2.84), (2.79), (2.80), (2.81), (2.3).

9. Рассчитывают коэффициент сверхсжимаемости паровой фазы по уравнению (2.4). Ему соответствует наибольший из положительных действительных корней.

10. По формуле (2.103) рассчитывают летучести компонентов в паровой фазе $f_{i,V}$ ($i = 1, N$).

11. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для жидкой фазы A_m, B_m, C_m, D_m .

12. Рассчитывают коэффициент сверхсжимаемости жидкой фазы по уравнению (2.4). Ему соответствует наименьший из положительных действительных корней.

13. По формуле (2.103) рассчитывают летучести компонентов в жидкой фазе $f_{i,L}$ ($i = 1, N$).

14. Корректируют значения молярных долей компонентов в паровой фазе

$$y_i^{(m+1)} = y_i^{(m)} \left(f_{i,L} / f_{i,V} \right) s^{(m)} \quad (i = 1, N),$$

где

$$s^{(m)} = \sum_{j=1}^N y_j^{(m)} \left(f_{j,L} / f_{j,V} \right).$$

Пл. 15–22 аналогичны соответствующим пунктам в алгоритме расчета ДНК.

23. Задача решена. Давление начала кипения равно $p^{(m)}$.

Решение методом Ньютона

Из последнего уравнения системы (4.37) выразим $y_1 = 1 - \sum_{i=2}^N y_i$ и уменьшим ее порядок на единицу. Базовыми (итерационными) неизвестными являются p, y_2, \dots, y_N .

Заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения $\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, i = 1, N$.

В результате сделанных преобразований задача расчета давления начала кипения N -компонентной смеси при заданной температуре T заключается в решении системы N трансцендентных уравнений, описывающих условия термодинамического равновесия – равенства летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$\begin{aligned} \Phi_i(p, y_2, \dots, y_N) &= \ln f_{i,L}(p, \eta_1, \dots, \eta_N) - \\ &- \ln f_{i,V}(p, y_1, \dots, y_N) = 0, \quad i = 1, N. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Последовательное уточнение искомых значений итерируемых переменных осуществляется решением на каждом шаге системы линейных алгебраических уравнений, полученной линеаризацией системы (4.38). С учетом обозначений, принятых в выражении (4.23), имеем

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \end{pmatrix};$$

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} p^{(m+1)} - p^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \dots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{pmatrix}; \quad \vec{F} = \begin{pmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ \vdots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{pmatrix}$$

Элементы матрицы \vec{J} имеют вид: $\frac{\partial \Phi_i}{\partial p}$ — согласно (4.32),

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} = \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_1} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_j}, \quad i = 1, \dots, N; \quad (4.39)$$

$$j = 2, \dots, N.$$

Входящие в выражение (4.32) производные $\partial \ln f_{i,L}/\partial p$ вычисляются по формуле (4.34). Аналогично определяются производные $\partial \ln f_{i,V}/\partial p$, но коэффициенты уравнения состояния для смеси рассчитываются по составу паровой фазы.

Производные $\partial \ln f_{i,V}/\partial y_k$ ($k = 1, \dots, N$) в формуле (4.39) рассчитываются по выражениям, аналогичным (4.26), но вместо молярной доли x_j используется молярная доля y_j ($j = 1, \dots, N$), а коэффициенты уравнения состояния для смеси вычисляются по составу паровой фазы.

Алгоритм расчетов:

1. Задают начальные значения $p^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $y_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m)}$.

П.п. 3–8 совпадают с алгоритмом расчета методом Ньютона давления начала конденсации.

9. Рассчитывают следующие приближения переменных:

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + s_1; \quad y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + s_2; \quad \dots;$$

$$y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + s_N.$$

10. Переходят к п. 2.

Глава 5

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ЗАЛЕЖАХ НЕФТИ И ГАЗА

5.1. Компонентный состав природных углеводородов

Нефти и природные газы – это залегающие в недрах Земли много-компонентные смеси, состоящие из углеводородных и неуглеводородных веществ.

Компонентный состав пластовой смеси и температура в залежи определяют тип смеси природных углеводородов – нефть, газоконденсат или газ. Состав смеси является основной характеристикой, определяющей ее фазовое состояние и свойства фаз при различных термобарических условиях, соответствующих процессам разработки и эксплуатации месторождений, переработки и транспортировки добываемого сырья.

Нефти. Пластовая нефть – природная смесь, находящаяся в пластовых условиях в жидком состоянии и состоящая преимущественно из углеводородов парафиновой, нафтеновой и ароматической групп.

Пластовую нефть можно условно "расчленить" на две составляющие: первая – группа компонентов C_5^+ + высшие, вторая – совокупность компонентов, каждый из которых в чистом виде при стандартных условиях (0,1 МПа и 20 °C) является газом. Эта группа компонентов называется растворенным газом. Она состоит в основном из метана, этана, пропана и бутанов. В значительных количествах могут присутствовать также диоксид углерода, сероводород, азот.

Компонентный состав и количество растворенного газа могут меняться в широких пределах. Газ, растворенный в нефти месторождения Иловлинское, состоит почти на 97 % из метана, тогда как растворенный газ в составе пластовой нефти месторождения Гнединцы содержит только 1,5 % метана [25]. Для месторождений Пермской области характерно содержание большого количества азота в составе растворенных в нефти газов. Так, на Киенгопском месторождении его молярное содержание составляет около 83 %.

Для характеристики количества растворенного в нефти газа применяют понятие "газосодержание". Определим потенциальное газосодержание как отношение объема, занимаемого в стандартных условиях группой "газовых" компонентов, к массе компонентов группы C_5^+ + высшие (далее C_5^+). При этом определении единицей газосодержания является $\text{м}^3/\text{т}$. Принимая, что в стандартных условиях 1 моль растворенного газа занимает объем 0,02404 м^3 , газосодержание можем рассчитать следующим образом:

$$\Gamma_1 = \frac{(1 - \eta_{C_5^+}) 24040}{\eta_{C_5^+} + M_{C_5^+}}, \quad (5.1)$$

где η_{C_5+} , M_{C_5+} — соответственно молярная доля в составе пластовой нефти и молярная масса группы C_5+ , г/моль.

Если объем, занимаемый растворенным газом, относить не к массе компонентов группы C_5+ , а к объему, занимаемому ими в тех же стандартных условиях, то единицей газосодержания будет m^3/m^3 , т.е.

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 / \rho_{C_5+}, \quad (5.2)$$

где ρ_{C_5+} — плотность группы C_5+ в стандартных условиях, г/см³.

Газосодержание пластовых нефтей изменяется от долей единицы до нескольких сотен м³/т, что в значительной степени определяет большой диапазон изменения давления насыщения от нескольких единиц до 60 МПа и более.

В инженерной практике нефтью называют ту часть пластовой нефти, которая остается в жидким состоянии после промысловой сепарации добываемой смеси и приведения ее к стандартным условиям. Эта нефть определяется как товарная (т.е. готовая для сдачи потребителю). Она состоит в основном из компонентов группы C_5+ . Массовое содержание газовых компонентов составляет менее 1 %.

По различиям состава и физических свойств товарные нефти подразделяют на несколько типов. Их типизация проводится по групповому углеводородному составу, фракционному составу, содержанию серы и других неуглеводородных компонентов, асфальтенов и смол.

Групповой углеводородный состав отражает массовое содержание (%) трех основных групп углеводородов — метановых, нафтеновых и ароматических. Существенное значение имеет наличие растворенных в нефти твердых углеводородов — парафинов. По количеству парафинов нефти подразделяются на малопарафиновые (не более 1,5 %), парафиновые (1,5–6 %) и высокопарафиновые (более 6 %).

Фракционный состав отражает относительное массовое содержание (%) фракций нефтей, выкипающих при разгонке до 350 °С, и масляных фракций (дистиллятов) с температурой кипения выше 350 °С.

По содержанию серы нефти подразделяются на малосернистые (до 0,5 %), сернистые (0,51–2 %) и высокосернистые (более 2 %).

По количеству смол нефти классифицируются на малосмолистые (менее 5 %), смолистые (5–15 %) и высокосмолистые (более 15 %).

Многочисленные примеры компонентного состава и физико-химических свойств пластовых и товарных нефтей приведены в справочнике [25].

Природные газы — это смесь углеводородных и неуглеводородных веществ, которая в пластовых условиях находится в газовом состоянии. Основными компонентами природных газов являются вещества, которые в чистом виде при стандартных условиях являются газами. Это — метан и его гомологи — этан, пропан, бутаны. Природные газы часто содержат диоксид углерода, сероводород, азот, также инертные газы Не, Ar, Cr, Ne, Xe.

Если природные газы содержат углеводороды группы C_5^+ в таком количестве, что при изотермическом снижении давления в пласте происходит конденсация жидкой фазы, то такие смеси называются газоконденсатными.

Природные газы подразделяют на три группы.

1. Газы, добываемые из чисто газовых месторождений. Они представляют собой "сухой" газ, практически не содержащий углеводородов группы C_5^+ .

2. Газы, добываемые из газоконденсатных месторождений.

В пластовых условиях они состоят из смеси газовых компонентов и растворенной в ней смеси углеводородов группы C_5^+ . При приведении к стандартным условиям газоконденсатная смесь сепарируется на "сухой" газ и стабильный конденсат (далее – конденсат), в основном состоящий из углеводородов группы C_5^+ и содержащий небольшое количество растворенных "газовых" компонентов.

Для характеристики количества растворенных в газоконденсатной смеси углеводородов группы C_5^+ применяют понятие "потенциальное содержание группы C_5^+ ". В предположении, что 1 моль газоконденсатной смеси при стандартных условиях занимает объем 0,02404 м³, потенциальное содержание C_5^+ рассчитывают по формуле

$$\Pi_1 = \eta_{C_5^+} M_{C_5^+} / 0,02404, \quad (5.3)$$

где Π_1 рассчитывается в г/м³ пластового газа.

Если использовать не массу группы C_5^+ , а ее объем при стандартных условиях, то, разделив Π_1 на $\rho_{C_5^+}$, получим потенциальное содержание C_5^+ в см³/м³ пластового газа.

В инженерной практике используют и понятие "потенциальное содержание C_5^+ на сухой газ". Оно физически более обосновано и отличается тем, что массу (или объем в стандартных условиях) группы C_5^+ относят к объему в стандартных условиях только части пластовой смеси, не содержащей компонентов группы C_5^+ :

$$\Pi_2 = \eta_{C_5^+} M_{C_5^+} / 0,02404 (1 - \eta_{C_5^+}), \quad (5.4)$$

где Π_2 рассчитывается в г/м³ сухого газа.

Потенциальное содержание C_5^+ в газоконденсатной смеси – такая же важная в инженерной практике характеристика, как и газосодержание нефти. Сравнение формул (5.1) и (5.4) показывает, что потенциальное содержание на "сухой" газ – как бы "перевернутое" газосодержание.

Потенциальное содержание группы C_5^+ газоконденсатных смесей может принимать значения от единицы до сотен г/м³, что является одним из основных факторов, определяющих диапазон изменения давления начала конденсации от единиц до десятков МПа.

3. Газы, дегазирующиеся при промысловой сепарации добываемой пластовой нефти, называются нефтяными. По своим свойствам они близки к газам, добываемым из газоконденсатных месторождений, и содер-

жат помимо метана значительное количество этана, пропана, бутанов и некоторое количество легкокипящих углеводородов группы C_5^+ .

Примеры составов и свойств природных газов приведены в работах [7, 10, 28].

5.2. Классификация залежей по фазовому состоянию и свойствам пластовых флюидов

Нефть и газ аккумулируются в горных породах (коллекторах), образуя природные скопления – залежи. Под залежью понимается любое естественное скопление нефти или газа в ловушке, образованной породой-коллектором под покрышкой из слабопроницаемых пород. Залежь может быть приурочена к одному или нескольким пластам – коллекторам с единой гидродинамической системой.

Месторождением является совокупность залежей, приуроченных к единой тектонической структуре и расположенных в пределах одной площади. Месторождение может быть однозалежным или многозалежным.

По исходному фазовому состоянию пластовых смесей залежи делятся на одно- и двухфазные.

В однофазных залежах содержатся либо только сухой газ (газовая залежь), либо газоконденсатная смесь (газоконденсатная залежь), либо пластовая нефть (нефтяная залежь).

В двухфазных залежах могут одновременно находиться газ и нефть, газоконденсатная смесь и нефть. Обычно газ или газоконденсатная смесь образуют "газовую шапку" над нефтяной частью залежи.

Двухфазные залежи делятся на несколько видов:

газонефтяные и газоконденсатно-нефтяные, в которых основная часть залежи нефтяная, а газовая шапка занимает меньший объем;

нефтегазовые и нефтегазоконденсатные, в которых газовая шапка по объему превышает нефтяную часть системы.

Согласно исследованиям Г.Ф. Требина и др. [25] молекулярная масса и плотность углеводородных систем непрерывно и плавно изменяются от природных газов, содержащих практически один метан, до твердых углеводородов (окозеритов), состоящих из сложных высокомолекулярных соединений. Авторы работы [25] предложили классифицировать залежи по физико-химическим характеристикам смесей природных углеводородов в пластовых условиях (табл. 5.1).

На рис. 5.1 показаны схемы фазовых диаграмм "давление – температура" для смесей различных типов. Основной смысл этой иллюстрации – показать, что наиболее характерным является расположение друг относительно друга критической точки пластовой смеси и пластовой изотермы.

Для газовой смеси пластовая температура значительно превышает не только критическую температуру, но и криокондентерму. Следова-

Таблица 5.1

Классификация залежей по свойствам пластовых смесей
(по Г.Ф. Требину, Н.В. Чарыгину, Т.М. Обуховой)

Класс	Залежь	Плотность при пластовых условиях, г/см ³	Молекулярная масса
I	Газовая	< 0,225–0,25	< 20
II.	Газоконденсатная	0,225–0,45	20–40
III	Нефтяная переходного состояния	0,425–0,65	35–80
IV	Нефтяная	0,625–0,9	75–275
V	Тяжелой нефти и твердых углеводородов	> 0,875	> 225

тельно, при любых значениях давления в пласте эта смесь находится в газовом состоянии. При увеличении молярного содержания в пластовой смеси пропана и бутанов примерно до 15 % ширина петли фазовой диаграммы увеличивается, но пластовая температура в основном по-прежнему остается выше криконтендермы. Однако на поверхности в специальном промысловом оборудовании можно создать условия, при которых температура смеси будет ниже криконтендермы, и смесь перейдет в парожидкостное состояние. В результате из добываемого газа извлекают такие ценные компоненты, как пропан, бутаны и компоненты группы C_5^+ , количество которых в пластовой смеси данного типа обычно не превышает 1 %.

Для газоконденсатной смеси пластовая температура больше критической, но меньше криконтендермы. При начальном пластовом давлении смесь находится в газовом состоянии. Но при снижении давления в залежи ниже давления начала конденсации смесь переходит в двухфазное парожидкостное состояние. Доля жидкой фазы растет вплоть до достижения давления максимальной конденсации. При дальнейшем снижении давления жидкая фаза испаряется. Однако немаловажно то, что в пористой среде испарению выпавшей жидкой фазы препятствуют силы взаимодействия с поверхностью скелета породы. Кроме того, наиболее интенсивное испарение должно происходить при низких давлениях, которые не достигаются при разработке месторождений.

Выпадение жидкой фазы вследствие ретроградных явлений – основная проблема разработки газоконденсатных залежей. Вследствие ретроградной конденсации в пласте безвозвратно теряются значительные запасы таких ценных компонентов, как углеводороды группы C_5^+ высшие. Чем выше содержание компонентов группы C_5^+ высшие в пластовой смеси, тем больше их потери при разработке залежи. Это объясняется тем, что с увеличением содержания C_5^+ критическая температура приближается к пластовой и, следовательно, при снижении давления ниже давления начала конденсации выпадение жидкой фазы происходит все более интенсивно.

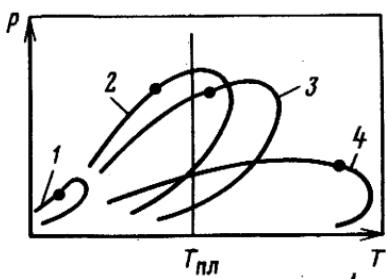


Рис. 5.1. Фазовые диаграммы пластовых смесей различных типов:

1 – газ; 2 – газоконденсат; 3 – летучая нефть; 4 – нефть; $T_{пл}$ – пластовая температура; точками обозначены критические точки

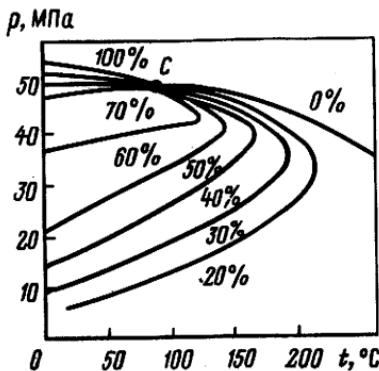


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма пластовой смеси с изоплерами. С – критическая точка

Залежи нефтяного переходного состояния иначе можно назвать залежами летучих нефтей (зарубежный термин "volatile oil"). Они характеризуются значительным содержанием в пластовой нефти газообразных и легкокипящих углеводородов и высокими значениями пластовых давлений и температур. Критическая температура летучей нефти ненамного выше пластовой температуры. В околоскритической зоне двухфазной области фазовой диаграммы линии равного объемного содержания жидкой фазы (изоплеры) располагаются близко друг к другу. Это объясняет то, что при снижении давления ниже давления начала кипения происходит бурное разгазирование пластовой смеси, что негативно сказывается на нефтеотдаче при разработке залежей летучих нефтей.

Данные табл. 5.1 показывают, что четких границ между свойствами пластовых флюидов залежей соседних классов не существует. Приведенные диапазоны изменения плотности и молекулярной массы отражают имеющуюся статистику, и граничные значения свойств смесей перекрывают друг друга. Это особенно показательно при разграничении газоконденсатных залежей и нефтяных залежей переходного состояния (летучих нефтей). В зависимости от температуры в залежи одна и та же пластовая смесь может в одном случае идентифицироваться как газоконденсатная, а в другом (при более низкой пластовой температуре) – как летучая нефть. Это наглядно иллюстрирует фазовая диаграмма пластовой смеси горизонта В-19б Анастасьевского месторождения (рис. 5.2), рассчитанная на основе описанного в гл. 2 обобщенного кубического уравнения состояния. Молярный состав смеси (%) следующий: азот – 2,69; диоксид углерода – 3,31; метан – 60,95; этан – 10,89; пропан – 6,66; бутаны – 2,84; группа C_5^+ – 12,66. Молекулярная масса C_5^+ равна 170. Рассчитанное по формуле (5.4) потенциальное содержание группы C_5^+ равно 1025 г/м³ сухого газа (газосодержание, определенное по формуле (5.1), равно 976 м³/т).

Пластовая смесь моделировалась системой из 15 компонентов, при чем группа C_5^+ представлена 9 компонентами-фракциями в соответствии с данными фракционной разгонки и описанной ниже методикой составления модели пластовой смеси при использовании уравнения состояния. Расчетная критическая температура смеси равна 92°C , критическое давление — $50,3 \text{ МПа}$. Поскольку пластовая температура (120°C) выше критической, то исследуемую систему можно идентифицировать как газоконденсатную с давлением начала конденсации $49,1 \text{ МПа}$. Если бы пластовая температура была менее 92°C (что вполне возможно), то пластовая смесь идентифицировалась бы как летучая нефть.

Так как пластовая система находится в околокритическом состоянии, снижение давления на $0,1 \text{ МПа}$ ниже давления начала конденсации приводит к тому, что насыщенность пор породы-коллектора жидкой фазой достигает 60 %. При этом следует отметить крайне малый диапазон между давлениями начальной и максимальной конденсации ($49,1 - 49 \text{ МПа}$).

Американский исследователь Ч. Кронквист провел анализ пластовых смесей различных типов в зависимости от их газосодержания [12]. Газосодержание, как критерий соотношения в пластовой смеси газообразных компонентов и углеводородов группы C_5^+ , рассчитывалось не только для нефтей, но и для газоконденсатных систем и даже газовых смесей с очень малым содержанием углеводородов группы C_5^+ .

Ч. Кронквист отмечает, что в диапазоне газосодержания $270 - 620 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ни по значению газосодержания, ни по плотности стабилизированной жидкой фазы добываемого сырья нельзя судить, в каком фазовом состоянии находится система природных углеводородов в пластовых условиях. Например, были случаи, когда товарная жидккая смесь с плотностью $720 \text{ кг}/\text{м}^3$ соответствовала нефтяной системе, а с плотностью $880 \text{ кг}/\text{м}^3$ — газоконденсатной смеси.

Цвет стабильной жидкой фазы также не является однозначной характеристикой типа пластовой смеси. Так, известны случаи, когда конденсат имел черный цвет, что обычно характерно для нефтей. На основе анализа значительного количества экспериментальных исследований Ч. Кронквист полагает, что молярное содержание в пластовой смеси компонентов группы C_7^+ , равное 11 %, можно считать условной границей раздела между газоконденсатными системами и летучими нефтями.

Ф. Мозес отмечает, что составы околокритических нефтей (т.е. летучих нефтей) обычно характеризуются молярным содержанием C_7^+ от 12,5 до 20 % и очень значительным количеством этана (до 40 %) [42]. Пластовые флюиды, содержащие более 12,5 % C_7^+ , в залежи в основном являются жидкой фазой. Те, что содержат менее 12,5 %, в основном находятся в газовом состоянии. Однако известны случаи, когда пластовая смесь, содержащая лишь около 10 % C_7^+ , являлась летучей нефтью, а смесь с 15,5 % C_7^+ — газоконденсатной системой. В первом случае плотность группы C_7^+ была аномально высокой, а во втором — очень

низкой. По оценкам Ф. Мозеса газосодержание летучих нефтей находится в диапазоне от 360 до $540 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а газоконденсатных смесей — от 540 до $27\,000 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Плотность стабильной жидкости в случае летучих нефтей обычно более $0,83 \text{ г}/\text{см}^3$, а стабильного конденсата $0,74\text{--}0,83 \text{ г}/\text{см}^3$.

5.3. Понятие модели пластовой смеси

При использовании уравнения состояния для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств многокомпонентной системы необходимы следующие данные, характеризующие эту смесь: молярный компонентный состав; свойства каждого компонента — критические давление и температура, ацентрический фактор; коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов.

Нефтегазоконденсатные смеси — это сложнейшие системы, состоящие из углеводородов и неуглеводородных компонентов. Поскольку нефтяные и газоконденсатные системы состоят из десятков углеводородов различного строения, то в расчетах фазового состояния используют модели пластовых смесей. Обычно в этих моделях реальными компонентами являются N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, а также, если выделены, то $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и углеводороды с числом атомов углерода 6. Группа вышеперечисленных углеводородов (C_5^+ или C_7^+) расщепляется на фракции, каждая из которых рассматривается как компонент системы.

Такой подход позволяет оперировать с разумным количеством компонентов смеси практически без потери точности в описании фазового равновесия системы и теплофизических свойств фаз. Так как более тяжелые углеводороды менее интенсивно испаряются в паровую fazу, состав и свойства групп C_5^+ или C_7^+ в равновесных фазах при парожидкостном равновесии существенно различаются (за исключением окрестности критической области). Расщепление групп C_5^+ или C_7^+ на фракции позволяет решить эту проблему и правильно описывать как количественное соотношение между паровой и жидкой fazами, так и их составы и физические свойства.

Молярная доля компонентов-фракций в составе пластовой смеси определяется на основе данных стандартных лабораторных физико-химических исследований. Однако методически порядок лабораторных исследований газоконденсатных и нефтяных систем различен, поэтому сначала рассмотрим газоконденсатную систему, а затем — нефтяную.

5.4. Моделирование газоконденсатной системы

Состав пластовой газоконденсатной системы получают в результате проведения промысловых исследований скважин на газоконденсатность и последующих лабораторных физико-химических исследований ото-

бранных проб сырого конденсата и газа сепарации. Методика определения состава пластовой газоконденсатной смеси (пластового газа) подробно описана в работах [7, 10]. В итоге имеются следующие данные:

молярный состав пластового газа η_i , включающий доли неуглеводородных компонентов, углеводородов до пентанов включительно и группы C_6^+ высшие;

потенциальное содержание группы C_5^+ в пластовом газе $P_{C_5^+}$;

компонентный состав газов сепарации y_i^{GC} , дегазации y_i^{GD} и дебутанизации y_i^{GDB} , а также количество г/молей этих газов n^{GC} , n^{GD} , n^{GDB} , приходящееся на 1000 г/молей газа сепарации;

результаты фракционной разгонки дебутанизированного конденсата (ДБК) по Энглеру (выделяются каждые 10 % (по объему) ДБК) и, если имеются, по истинным температурам кипения (ИТК) (выделяются фракции через 10 °C) с определением плотности при стандартных условиях и молекулярной массы ДБК в целом и его выкипающих фракций.

В отечественной практике моделирования фазового состояния газо-конденсатных систем наиболее часто на фракции разбивают всю группу C_5^+ . Причина заключается в следующем. Состав пластовой смеси определяется рекомбинацией ДБК и газов сепарации, дегазации и дебутанизации. Углеводороды с числом атомов углерода 5, 6, 7 (обозначим их соответственно C_5 , C_6 , C_7) распределены между газами и ДБК. Нередко в ДБК определяют лишь группу C_5^+ в целом, но и в том случае, когда в соответствии с инструкцией [10] в пластовой смеси выделены пентаны, возникает вопрос о корректном учете в модели пластовой смеси углеводородов C_6 , находящихся как в ДБК, так и в газах.

Во многих лабораториях при исследованиях ДБК и газов сепарации, дегазации и дебутанизации выделяют углеводороды до C_6 включительно, а остальные – объединяют в группу C_7^+ . Если углеводороды группы C_7^+ присутствуют только в ДБК (т.е. отсутствуют в газах сепарации, дегазации и дебутанизации), то вполне корректной является модель пластовой смеси, в которой выделены углеводороды до C_6 включительно, а группа C_7^+ состоит из фракций ДБК, за исключением тех из них, которые содержат C_5 и C_6 .

Ниже описаны два способа получения модели пластовой смеси газо-конденсатной системы. По первому из них на фракции расчленяется вся группа C_5^+ . Этот способ является универсальным и не зависит от того, выделены или нет компоненты C_5 и C_6 в ДБК (а, следовательно, и в пластовой смеси). По второму способу на фракции разбивается группа C_7^+ . Он может применяться в тех случаях, когда в составе пластовой смеси выделены углеводороды до C_6 включительно.

Прежде чем приступить к описанию способов моделирования пластовых смесей, отметим, что совершенствование приборного и методического обеспечения способствует тому, что в составе пластовых смесей выделяют углеводороды со все большим количеством атомов углерода. Так, например, в Гипровостокнефти и НВНИИГГ в составах пла-

стовых смесей выделяют углеводороды до С₈ включительно, а остальные объединяют в группу С₉₊. В этих случаях разбиение группы С₉₊ на фракции может осуществляться по аналогии с методом, применяемым для группы С₇₊.

Первый способ получения модели газоконденсатной смеси

Расчеты для определения молярной доли фракций-компонентов в составе группы С₅₊ пластового газа проводятся в следующей последовательности:

1. Выделяются N фракций ДБК. В принципе разбивка на фракции ДБК может быть произвольной. Главное, чтобы были известны или могли быть определены плотность при стандартных условиях, молекулярная масса и средняя температура кипения фракции. Обычно это фракции, соответствующие каждым 10 % (по объему) выкипания согласно разгонке по Энглеру. Последняя фракция, как правило, соответствует невыкипающему остатку. Потери (обычно около 2 %) добавляют к первой, наиболее летучей фракции.

2. Если неизвестны плотность (ρ_4^{20})_{*i*} и молекулярная масса M_i , выделенных 1, ..., $N - 1$ фракций, то их находят либо по данным разгонки по ИТК (где определяются ρ_4^{20} и M каждой 10-градусной фракции *i*, следовательно, можно рассчитать соответствующие величины для каждой выделенной по Энглеру фракции с учетом температуры начала и конца ее кипения), либо, в случае отсутствия экспериментальных данных, следующим образом.

В 1978 г. А.Фирузабади и Д. Катц опубликовали результаты исследования свойств конденсатов и дегазированных нефтий нескольких десятков месторождений [40]. В нашей стране подобные исследования были проведены во ВНИИПИГаздобыче. Анализ 59 ДБК подтвердил, что при отсутствии экспериментальных данных плотность и молекулярную массу фракции группы С₅₊ пластовой смеси можно принять в соответствии со значениями, приведенными в табл. 5.2.

Плотность фракции можно определить интерполяцией табличных значений в соответствии со средней температурой кипения либо вычислить по полиному, аппроксимирующему табличные значения

$$\rho_4^{20} = \sum_{i=0}^7 a_i (T_b/100)^i, \quad (5.5)$$

где T_b – средняя температура кипения фракции, К; $a_0 = 87,4$; $a_1 = 1961,8$; $a_2 = -2464,6$; $a_3 = 1679,2$; $a_4 = -653$; $a_5 = 145,6$; $a_6 = -17,4$; $a_7 = 0,858$.

Плотность последней фракции (ρ_4^{20})_{*N*} можно рассчитать по известной плотности ДБК в целом и значениям плотности остальных фракций (ρ_4^{20})_{*i*}, $i = 1, N - 1$. Соответствующее выражение получается следующим образом.

Таблица 5.2

Пределы кипения, плотность и молекулярная масса фракций группы C₅₊ газоконденсатонефтяных систем

Номер фракции	Пределы выкипания, К	Плотность ρ ₄ ²⁰	Молекулярная масса
1	HK-315	0,634	72
2	315-358	0,685	86
3	358-372	0,722	96
4	372-399	0,745	107
5	399-424	0,764	121
6	424-448	0,778	134
7	448-469	0,789	147
8	469-490	0,8	161
9	490-509	0,811	175
10	509-527	0,822	190
11	527-544	0,832	206
12	544-560	0,839	222
13	560-576	0,847	237
14	576-590	0,852	251
15	590-604	0,857	263
16	604-617	0,862	275
17	617-630	0,867	291
18	630-642	0,872	305
19	642-654	0,877	318
20	654-665	0,881	331
21	665-675	0,885	345
22	675-686	0,889	359
23	686-696	0,893	374
24	696-705	0,896	388
25	705-714	0,899	402
26	714-723	0,902	416
27	723-732	0,906	430
28	732-741	0,909	444
29	741-749	0,912	458
30	749-756	0,914	472
31	756-764	0,917	486

П р и м е ч а н и е. ρ₄²⁰ – плотность фракции при 20 °С и 0,1 МПа, отнесенная к плотности дистиллированной воды при 4 °С и 0,1 МПа.

Полагаем, что для смеси фракций справедлив закон Амага, т.е.

$$V = \sum_{i=1}^N V_i. \text{ Тогда справедливо равенство } \frac{1}{(\rho_4^{20})_{\text{ДБК}}} = \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{(\rho_4^{20})_i}.$$

Учитывая связь между массовой g_i и объемной v_i долями i -й фракции

$$g_i = \frac{v_i (\rho_4^{20})_i}{\sum_{j=1}^N v_j (\rho_4^{20})_j},$$

имеем следующую зависимость: $(\rho_4^{20})_{ДБК} = \sum_{i=1}^N v_i (\rho_4^{20})_i$. Отсюда получаем выражение для расчета величины $(\rho_4^{20})_N$:

$$(\rho_4^{20})_N = \frac{(\rho_4^{20})_{ДБК} - \sum_{i=1}^{N-1} (\rho_4^{20})_i V_i}{V_N}. \quad (5.6)$$

Приведенные в табл. 5.2 значения молекулярной массы фракций хорошо согласуются с величинами, получаемыми по классической номограмме Смита–Ватсона, устанавливающей связь между плотностью, температурой кипения и молекулярной массой углеводородных фракций [15]. Данная номограмма была аппроксимирована несколькими авторами.

Сравнение результатов расчетов с данными номограммы и табл. 5.2 позволяет рекомендовать для расчета молекулярной массы фракций следующие зависимости:

$$\text{при } \rho_4^{20} \leq 0,9 \quad M = 5,805 \cdot 10^{-5} [T_b^{2,3776} / (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,9371}], \quad (5.7)$$

$$\text{при } \rho_4^{20} > 0,9 \quad M = 2,452 \cdot 10^{-7} [T_b^{3,2156} / (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,9371}]. \quad (5.8)$$

Корреляция (5.7) предложена Симом и Даубертом (1980 г.), а выражение (5.8) – Педерсеном, Томассеном и Фреденслундом (1984 г.). В формулах (5.7), (5.8) T_b – средняя температура кипения фракции, К; $\rho_{15,5}^{15,5}$ – плотность фракции при 15,5 °C (60 °F, стандарт SPE), отнесенная к плотности дистиллированной воды при 15,5 °C. Существует линейная зависимость между ρ_4^{20} и $\rho_{15,5}^{15,5}$ фракции:

$$\rho_{15,5}^{15,5} = 0,99345 \rho_4^{20} + 0,00907. \quad (5.9)$$

Молекулярная масса последней фракции устанавливается следующим образом.

По определению $M_{ДБК} = \sum_{i=1}^N x_i M_i$, где $M_{ДБК}$ – молекулярная масса ДБК; x_i – молярная доля i -й фракции в ДБК; N – число фракций ДБК.

Поскольку $x_i = \frac{(\rho_4^{20})_i V_i / M_i}{\sum_{j=1}^N (\rho_4^{20})_j V_j / M_j}$, то, подставляя в предыдущую формулу, получаем $M_{ДБК} =$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{(\rho_4^{20})_i V_i}{\sum_{j=1}^N (\rho_4^{20})_j V_j / M_j} = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho_4^{20})_i V_i}{\sum_{j=1}^N \rho_j V_j / M_j} =$$

$$= \frac{(\rho_4^{20})_{\text{ДБК}}}{\sum_{j=1}^{N-1} (\rho_4^{20})_j V_j / M_j + (\rho_4^{20})_N V_N / M_N}$$

и окончательно

$$M_N = \frac{(\rho_4^{20})_N V_N}{\frac{\rho_{\text{ДБК}}}{M_{\text{ДБК}}} - \sum_{i=1}^{N-1} (\rho_4^{20})_i V_i / M_i}. \quad (5.10)$$

Для оценки средней температуры кипения (К) последней фракции воспользуемся, в зависимости от ее плотности, одним из выражений (5.7), (5.8)

$$(\rho_4^{20})_N \leq 0,9 \quad T_b = 60,5 M^{0,4206} (\rho_{15,5}^{15,5})_N^{0,3941}, \quad (5.11)$$

$$(\rho_4^{20})_N > 0,9 \quad T_b = 113,7 M^{0,311} (\rho_{15,5}^{15,5})_N^{0,2914}. \quad (5.12)$$

3. Вычислим молярную долю каждой фракции в ДБК

$$x_i^{\text{ДБК}} = \frac{(\rho_4^{20})_i V_i / M_i}{\sum_{j=1}^N (\rho_4^{20})_j V_j / M_j}. \quad (5.13)$$

Таким образом, известны свойства каждой фракции ДБК (плотность ρ_4^{20} , молекулярная масса и средняя температура кипения) и его молярный фракционный состав.

4. Выделим в отдельную фракцию ту часть углеводородов группы C_{5+} пластовой смеси, которая перешла в газы сепарации, дегазации и дебутанизации. Рассчитаем характеристики этой фракции: молекулярную массу $M_{C_{5+}}^{\Gamma}$; плотность $(\rho_4^{20})_{C_{5+}}^{\Gamma}$, среднюю температуру кипения.

Молекулярная масса вычисляется по составу и количеству газов сепарации, дегазации и дебутанизации

$$M_{C_{5+}}^{\Gamma} = \frac{M_{C_{5+}}^{\Gamma C} n_{C_{5+}}^{\Gamma C} + M_{C_{5+}}^{\Gamma D} n_{C_{5+}}^{\Gamma D} + M_{C_{5+}}^{\Gamma DB} n_{C_{5+}}^{\Gamma DB}}{n_{C_{5+}}^{\Gamma C} + n_{C_{5+}}^{\Gamma D} + n_{C_{5+}}^{\Gamma DB}}, \quad (5.14)$$

где $n_{C_{5+}}^{\Gamma C}$, $n_{C_{5+}}^{\Gamma D}$, $n_{C_{5+}}^{\Gamma DB}$ – число молей компонентов группы C_{5+} в газах, соответственно, сепарации, дегазации и дебутанизации, приходящееся на 1000 молей газа сепарации. В работе [10] отмечается, что с приемлемой точностью молекулярную массу группы C_{5+} в газах дегазации и дебутанизации можно принять равной 80 г/моль. Величину $M_{C_{5+}}^{\Gamma C}$ при от-

существии газохроматографических данных можно приближенно установить по зависимости молекулярной массы C_5^+ в сепарированном газе от температуры сепарации (соответствующая графическая зависимость приведена в работе [10])

$$M_{C_5^+}^{\Gamma C} = 78,44 - 34,63(T/100) + 12,86(T/100)^2, \quad (5.15)$$

где T – температура сепарации, К.

Плотность данной фракции определяется либо с учетом компонентного состава, либо по зависимости Крэга [8], применяемой для смесей жидких углеводородов

$$\rho_{15,5}^{15,5} = \frac{1,03 M_{C_5^+}^{\Gamma}}{44,3 + M_{C_5^+}^{\Gamma}}. \quad (5.16)$$

Переход к ρ_4^{20} осуществляется, в соответствии с выражением (5.9), по формуле $\rho_4^{20} = 1,0066 \rho_{15,5}^{15,5} - 0,00913$. Средняя температура кипения устанавливается согласно формуле (5.11) или (5.12).

5. Определим молекулярную массу группы C_5^+ пластовой смеси по известному значению ее потенциального содержания $P_{C_5^+}$ ($\text{г}/\text{м}^3$ пластового газа) и молярной доле в пластовой смеси $\eta_{C_5^+}$ (%)

$$M_{C_5^+} = P_{C_5^+} \cdot 2,404 / \eta_{C_5^+}. \quad (5.17)$$

Так как группа C_5^+ пластовой смеси состоит из ДБК и компонентов, перешедших в газы сепарации, дегазации и дебутанизации (обычно это углеводороды C_5, C_6, C_7), то

$$M_{C_5^+} = x_{\text{ДБК}} M_{\text{ДБК}} + x_{C_5^+}^{\Gamma} M_{C_5^+}^{\Gamma}$$

и поскольку $x_{\text{ДБК}} + x_{C_5^+}^{\Gamma} = 1$, молярная доля ДБК в группе C_5^+ пластовой смеси

$$x_{\text{ДБК}} = (M_{C_5^+} - M_{C_5^+}^{\Gamma}) / (M_{\text{ДБК}} - M_{C_5^+}^{\Gamma}). \quad (5.18)$$

6. Завершающий этап – расчет молярной доли каждой фракции в пластовой смеси. Имеются всего $(N + 1)$ фракций: фракция, характеризующая смесь компонентов группы C_5^+ , которые перешли в газы сепарации, дегазации и дебутанизации, а также N фракций ДБК. Поскольку молярная доля группы C_5^+ в пластовой смеси равна $\eta_{C_5^+}$, то молярная доля первой фракции

$$\eta^{\Gamma} = \eta_{C_5^+} (1 - x_{\text{ДБК}}), \quad (5.19)$$

а молярная доля каждой из N фракций ДБК

$$\eta_i^{\text{ДБК}} = \eta_{C_5^+} x_{\text{ДБК}} x_i^{\text{ДБК}}. \quad (5.20)$$

Второй способ получения модели пластовой газоконденсатной смеси

Расчеты для определения молярной доли фракций-компонентов в составе группы C₇₊ пластового газа проводятся в следующей последовательности:

1. По составу ДБК и известной молекулярной массе M_{ДБК} вычисляют молекулярную массу группы C₇₊.

Если известен молярный состав ДБК, то

$$M_{7+} = (M_{ДБК} - \eta_5^{ДБК} M_5 - \eta_6^{ДБК} M_6) / \eta_{7+}^{ДБК}. \quad (5.21)$$

Если известен только массовый состав ДБК, то поскольку

$$\eta_i = \frac{g_i / M_i}{\sum_{j=1}^N g_j / M_j}, \text{ имеем}$$

$$M_{7+} = g_{7+} / \left(\frac{1}{M_{ДБК}} - \frac{g_5}{M_5} - \frac{g_6}{M_6} \right). \quad (5.22)$$

В формулах (5.21), (5.22) η, g – соответственно молярная и массовая доли в составе смеси; индексы "5", "6", "7" идентифицируют соответственно углеводороды с числом атомов углерода 5, 6 и 7.

2. Определяют плотность группы C₇₊ при стандартных условиях (20 °С и 0,1 МПа).

Поскольку

$$\frac{1}{\rho_{ДБК}} = \frac{g_5}{\rho_5} + \frac{g_6}{\rho_6} + \frac{g_{7+}}{\rho_{7+}},$$

то

$$\rho_{7+} = g_{C_{7+}} / \left(\frac{1}{\rho_{ДБК}} - \frac{g_5}{\rho_5} - \frac{g_6}{\rho_6} \right). \quad (5.23)$$

Значения ρ_5, ρ_6 берутся из табл. 5.3 [15].

Если массовая доля не известна, то ее можно вычислить по молярной доле и молекулярной массе

$$g_i = \eta_i M_i / \sum_{j=1}^N \eta_j M_j. \quad (5.24)$$

3. Рассчитывают объемную долю группы C₇₊ в ДБК

$$V_{7+}^{ДБК} = \frac{g_{7+} / \rho_{7+}}{\frac{g_5}{\rho_5} + \frac{g_6}{\rho_6} + \frac{g_{7+}}{\rho_{7+}}} \quad (5.25)$$

Таблица 5.3

Плотность компонентов в растворенном состоянии при 20 °С и 0,1 МПа

Компонент	Плотность ρ_4^{20}
Пропан	0,5
Группа С ₄	0,57
Группа С ₅	0,64
Группа С ₆	0,7

или

$$V_{7+}^{\text{ДБК}} = \frac{\eta_{7+}^{\text{ДБК}} M_{7+} / \rho_{7+}}{\frac{\eta_5^{\text{ДБК}} M_5}{\rho_5} + \frac{\eta_6^{\text{ДБК}} M_6}{\rho_6} + \frac{\eta_{7+}^{\text{ДБК}} M_{7+}}{\rho_{7+}}} \quad (5.26)$$

4. Разбивают группу С₇₊ на фракции. За основу берут разбиение на фракции ДБК в целом, описанное выше при рассмотрении первого способа получения модели пластовой смеси. Сохраняют неизмененными те фракции ДБК, начиная с самой тяжелой, сумма объемных долей которых не превышает объемную долю группы С₇₊ в ДБК. Оставшуюся часть группы С₇₊ объединяют в одну фракцию, объемная доля которой в ДБК для сокращения числа компонентов модели пластовой смеси не должна быть ниже 4–5 %. Определяют свойства данной фракции в следующей последовательности.

Объемная доля в ДБК

$$V_1^{\text{ДБК}} = V_{7+}^{\text{ДБК}} - \sum_{j=1}^k V_{N+1-j}^{\text{ДБК}}, \quad (5.27)$$

где N – число выделенных фракций ДБК в целом, из них k наиболее тяжелых оставлены при разбиении на фракции группы С₇₊; $V_i^{\text{ДБК}}$ – объемная доля i -й фракции в ДБК.

Плотность

$$\rho_1 = (\rho_{7+} V_{7+}^{\text{ДБК}} - \sum_{j=1}^k \rho_{N+1-j}^{\text{ДБК}} V_{N+1-j}^{\text{ДБК}}) / V_1^{\text{ДБК}}. \quad (5.28)$$

Молярная доля в ДБК

$$\eta_1^{\text{ДБК}} = \eta_{7+}^{\text{ДБК}} - \sum_{j=1}^k \eta_{N+1-j}^{\text{ДБК}}. \quad (5.29)$$

Молекулярная масса

$$M_1 = (M_{7+} \eta_{7+}^{\text{ДБК}} - \sum_{j=1}^k M_{N+1-j} \eta_{N+1-j}^{\text{ДБК}}) / \eta_1^{\text{ДБК}}. \quad (5.30)$$

Средняя температура кипения данной фракции оценивается по формуле (5.11).

5.5. Моделирование нефтяной системы

Состав пластовой нефти определяют в результате отбора ее пробы из скважины и последующей сепарации в лаборатории при стандартных условиях (так называемая стандартная сепарация). На основании объема выделившегося газа и массы дегазированной нефти вычисляют газосодержание – отношение объема (м^3) газа в стандартных условиях (при 20°C и $0,101325 \text{ МПа}$) к массе нефти (т). Далее определяют компонентный состав газа, затем – характеристики дегазированной нефти: молекулярную массу, плотность при стандартных условиях и содержание компонентов до $C_5 - C_8$, фракционный состав по результатам разгонки по Энглеру и по ИТК.

На основе данных, полученных при лабораторных физико-химических исследованиях, рассчитывают молярный компонентный состав пластовой нефти. Напомним, что молярная доля компонента – это отношение числа молей этого компонента к общему числу молей всех компонентов. Число молей i -го компонента в газе, выделившемся при стандартной сепарации и приходящемся на 1 т дегазированной нефти,

$$n_i^\Gamma = y_i \Gamma / 0,02404,$$

где y_i – молярная доля i -го компонента в газе; Γ – газосодержание, $\text{м}^3/\text{т}$; $0,02404$ – объем 1 моля газа, м^3 при 20°C и $0,101325 \text{ МПа}$. Обозначив $n_i^{\text{ДН}}$ – число молей i -го компонента в 1 т дегазированной нефти, получим формулу для расчета молярной доли i -го компонента в пластовой нефти

$$\eta_i = \frac{n_i^\Gamma + n_i^{\text{ДН}}}{n^\Gamma + n^{\text{ДН}}} = \frac{y_i \Gamma / 0,02404 + n_i^{\text{ДН}}}{\Gamma / 0,02404 + 10^6 / M_{\text{ДН}}} = \\ = \frac{y_i \Gamma + 0,02404 n_i^{\text{ДН}}}{\Gamma + 24040 / M_{\text{ДН}}}, \quad (5.31)$$

где n^Γ , $n^{\text{ДН}}$ – число молей всех компонентов соответственно в газе и 1 т дегазированной нефти; $M_{\text{ДН}}$ – молекулярная масса дегазированной нефти.

Таким образом, в результате лабораторных исследований имеются следующие данные:

моллярные составы пластовой нефти η_i и дегазированной нефти x_i , включающие доли неуглеводородных компонентов, углеводородов до $C_4 - C_8$ включительно и групп высокипящих углеводородов $C_5 + - C_9 +$;

газосодержание Г пластовой нефти ($\text{м}^3/\text{т}$);
компонентный состав газа стандартной сепарации y_i ;
молекулярная масса $M_{\text{ДН}}$ и плотность (ρ_4^{20})_{ДН} дегазированной
нефти;

результаты фракционной разгонки дегазированной нефти по Энглеру и, если имеются, по ИТК с определением плотности и молекулярной массы фракций.

При прогнозировании фазового состояния нефтяных систем, как и в случае описанных выше газоконденсатных смесей, обоснованными представляются два подхода к построению моделей пластовых нефтьей. Согласно первому из них на фракции разбивается вся группа $C_5 +$ пластовой смеси. Этот способ является наиболее общим и не зависит от того, выделены или нет углеводороды C_5 , C_6 и т.д. в дегазированной нефти (а, следовательно, и в пластовой нефти). Новым важным моментом в данном подходе является то, что в отдельную фракцию выделяются углеводороды $C_5 +$, содержащиеся в газе стандартной сепарации.

По второму способу обычно на фракции расчленяется группа $C_7 +$. Его применение возможно в том случае, когда в составе дегазированной нефти выделены углеводороды до C_6 включительно. При этом предполагается, что в составе газа стандартной сепарации углеводороды группы $C_7 +$ отсутствуют, поэтому ее можно корректно моделировать соответствующими фракциями дегазированной нефти. Отметим, что такой подход был бы некорректен в отношении группы $C_6 +$, поскольку углеводороды C_6 присутствуют как в дегазированной нефти, так и в газе стандартной сепарации. По этой причине авторами не используется разбиение на фракции группы $C_6 +$.

В том случае, когда в составе пластовой нефти выделены углеводороды, например, до C_8 включительно, разбиение на фракции группы $C_9 +$ может осуществляться по аналогии с методом, рекомендованным ниже для группы $C_7 +$.

Первый способ получения модели пластовой нефти

Расчеты для определения молярной доли фракций-компонентов в составе группы $C_5 +$ пластовой нефти проводятся в той же последовательности, которая изложена выше при рассмотрении газоконденсатной системы. Отличие состоит лишь в том, что вместо дебутанизированного конденсата (ДБК) рассматривается дегазированная нефть (ДН), а вместо смеси газов сепарации, дегазации и дебутанизации — газ стандартной сепарации.

В связи с этим при разбиении на фракции ДН полностью сохраняются методический подход и формулы, применяемые при расчленении на фракции ДБК. Поскольку в ДН содержится некоторое количество компонентов, не относящихся к группе $C_5 +$, то аналогом молекулярной массы ДБК является молекулярная масса группы $C_5 +$ ДН

$$M_{C_5+}^{\text{ДН}} = \frac{M_{\text{ДН}} - \sum_{i=1}^k x_i^{\text{ДН}} M_i}{x_{C_5+}^{\text{ДН}}}, \quad (5.32)$$

где k – общее количество компонентов дегазированной нефти, не входящих в группу C_5+ ; $x_i^{\text{ДН}}$, $x_{C_5+}^{\text{ДН}}$ – соответственно молярная доля i -го компонента и группы C_5+ в дегазированной нефти. Учитывая, что массовая доля компонентов, входящих в группу C_5+ в дегазированной нефти, превышает 99,5 %, в расчетах аналогом плотности ДБК можно считать плотность ДН.

В отдельную фракцию выделяется смесь углеводородов C_5+ , содержащаяся в газе стандартной сепарации. Молекулярная масса этой фракции

$$M_{C_5+}^{\Gamma} = \frac{y_{C_5} M_{C_5} + y_{C_6} M_{C_6}}{y_{C_5} + y_{C_6}}, \quad (5.33)$$

где y_{C_5} , y_{C_6} , M_{C_5} , M_{C_6} – соответственно молярная доля и молекулярная масса групп углеводородов C_5 и C_6 в газе стандартной сепарации. Плотность данной фракции вычисляется либо по формуле (5.16), либо по компонентному составу с учетом плотности каждого индивидуального компонента. Средняя температура кипения определяется по выражению (5.11).

Молярная доля рассматриваемой фракции в группе C_5+ пластовой нефти

$$\begin{aligned} x_{C_5+}^{\Gamma} &= \frac{n_{C_5+}^{\Gamma}}{n_{C_5+}^{\Gamma} + n_{C_5+}^{\text{ДН}}} = \frac{(\Gamma / 0,02404) y_{C_5+}}{\frac{\Gamma}{0,02404} y_{C_5+} + \frac{10^6}{M_{\text{ДН}}} x_{C_5+}^{\text{ДН}}} = \\ &= \frac{\Gamma y_{C_5+}}{\Gamma y_{C_5+} + 24040 x_{C_5+}^{\text{ДН}} / M_{\text{ДН}}}, \end{aligned} \quad (5.34)$$

где $n_{C_5+}^{\Gamma}$, $n_{C_5+}^{\text{ДН}}$ – соответственно число молей группы C_5+ в 1 м³ газа стандартной сепарации и 1 т дегазированной нефти. Очевидно, что молярная доля в группе C_5+ пластовой нефти тех компонентов, которые составляют группу C_5+ дегазированной нефти, $x_{C_5+}^{\text{ДН}} = 1 - x_{C_5+}^{\Gamma}$.

Как и в случае газоконденсатной системы, при разбиении группы C_5+ образуются $(N + 1)$ фракции: рассмотренная выше фракция, характеризующая группу C_5+ в газе стандартной сепарации, а также N фракций дегазированной нефти. Так как молярная доля группы C_5+ в пластовой нефти равна η_{C_5+} , то молярная доля первой фракции в пластовой нефти

$$\eta^{\Gamma} = \eta_{C_5+} x_{C_5+}^{\Gamma}, \quad (5.35)$$

а молярная доля каждой из N фракций дегазированной нефти

$$\eta_i^{\text{ДН}} = \eta_{C_5} + (1 - x_{C_5}^{\Gamma}) x_i^{\text{ДН}}. \quad (5.36)$$

Второй способ получения модели пластовой нефти

Расчеты для определения молярной доли фракций-компонентов в составе группы C_7+ высшие (C_7+) пластовой нефти проводятся в следующей последовательности.

1. По составу дегазированной нефти и известной молекулярной массе $M_{\text{ДН}}$ вычисляют молекулярную массу группы C_7+

$$M_{7+}^{\text{ДН}} = (M_{\text{ДН}} - \sum_{i=1}^k \eta_i^{\text{ДН}} M_i) / \eta_{7+}^{\text{ДН}}, \quad (5.37)$$

где $\eta_i^{\text{ДН}}$ — молярная доля i -го компонента в дегазированной нефти; k — число идентифицируемых компонентов до C_6 включительно.

2. Рассчитывают плотность группы C_7+ при стандартных условиях. Если пренебречь влиянием на плотность дегазированной нефти растворенных в ней неуглеводородных компонентов, а также метана и этана, то из равенства

$$\frac{1}{\rho_{\text{ДН}}} = \sum_{i=3}^6 \frac{g_i^{\text{ДН}}}{\rho_i} + \frac{g_{7+}^{\text{ДН}}}{\rho_{7+}}$$

следует

$$\rho_{7+}^{\text{ДН}} = g_{7+}^{\text{ДН}} / \left(\frac{1}{\rho_{\text{ДН}}} - \sum_{i=3}^6 g_i^{\text{ДН}} / \rho_i \right), \quad (5.38)$$

где g_i , ρ_i — соответственно массовая доля в составе дегазированной нефти и плотность ρ_4^{20} i -го компонента; индексы 3, 4, 5, 6 идентифицируют соответственно пропан, бутаны, углеводороды C_5 и C_6 .

Если известен только молярный состав дегазированной нефти, то массовая доля i -го компонента

$$g_i = \eta_i^{\text{ДН}} M_i / \left(\sum_{i=3}^6 \eta_i^{\text{ДН}} M_i + \eta_{7+}^{\text{ДН}} M_{7+} \right). \quad (5.39)$$

Значения плотности ρ_3, \dots, ρ_6 приведены в табл. 5.3.

3. Определяют объемную долю группы C_7+ в дегазированной нефти

$$V_{7+}^{\text{ДН}} = \frac{g_{7+}^{\text{ДН}} / \rho_{7+}^{\text{ДН}}}{\sum_{i=3}^6 g_i^{\text{ДН}} / \rho_i + g_{7+}^{\text{ДН}} / \rho_{7+}^{\text{ДН}}}. \quad (5.40)$$

4. Разбивают группу C_7+ на фракции аналогично тому, как это описано выше при рассмотрении второго способа построения модели газо-кondенсатной смеси (см. п. 4).

5.6. Расчетные параметры фракций

Для применения уравнения состояния при прогнозировании фазового состояния и теплофизических свойств многокомпонентных систем необходимо знать критическое давление p_c , критическую температуру T_c и ацентрический фактор ω каждого компонента. Любая фракция группы C_5+ или C_7+ нефтегазоконденсатной системы содержит не один углеводород, а их совокупность. Поскольку фракция — условный компонент модели пластовой смеси, то и необходимые для моделирования природной системы значения критических давлений, температуры и ацентрического фактора фракции являются условными. Очевидно, что значения T_c , p_c , ω фракций должны подчиняться закономерностям, присущим углеводородам группы C_5+ . К известным свойствам каждой фракции, определяемым в процессе разбивки группы C_5+ или C_7+ по результатам лабораторных физико-химических исследований, можно отнести ее среднюю температуру кипения T_b , плотность ρ_4^{20} (за рубежом $\rho_{15,5}^{15,5}$) и молекулярную массу M . Поэтому параллельно с совершенствованием уравнений состояния развивались методы расчета значений p_c , T_c , ω фракций групп C_5+ или C_7+ , основанные на знании их реальных физических свойств — T_b , ρ_4^{20} ($\rho_{15,5}^{15,5}$), M . Практически все методы основаны на использовании корреляционных выражений, полученных аппроксимацией значений T_c , p_c и ω углеводородов с числом атомов углерода 5 и больше от соответствующих величин T_b и ρ_4^{20} ($\rho_{15,5}^{15,5}$).

Ниже описаны способы расчета критической температуры, критического давления и ацентрического фактора фракций углеводородов, нашедшие наиболее широкое применение в инженерной практике при моделировании как процессов разработки и эксплуатации нефтегазоконденсатных месторождений, так и процессов химической технологии.

Критическая температура

В 1962 г. Кэвett предложил вычислять T_c фракций следующим образом:

$$T_c = (768,0712 + 1,71337 T - 0,10834 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,3889 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,892158 \cdot 10^{-2} TA + 0,53095 \cdot 10^{-5} T^2 A + 0,32712 \cdot 10^{-7} T^2 A^2) / 1,8,$$

где T_c — К; $T = 1,8 T_b - 459,67$; T_b — К; $A = 141,5 / \rho_{15,5}^{15,5} - 131,5$. (5.41)

В 1976 г. Ли и Кеслер опубликовали корреляцию

$$T_c = [341,7 + 811 \rho + (0,04244 + 0,1174 \rho) T + (0,04669 - 3,2623 \rho) 10^5 / T] / 1,8, \quad (5.42)$$

где T_c — К; $T = 1,8 T_b$; T_b — К; $\rho = \rho_{15,5}^{15,5}$.

В 1980 г. Дауберт, Риази и Сим, взяв предложенную в 1959 г. Но-
кэм форму аппроксимации, получили следующую зависимость:

$$T_c = [\exp(4,2009 T_e^{0,08615} (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,04614})]/1,8, \quad (5.43)$$

где T_c — К; T_e — К.

Расчеты значений T_c для фракций, свойства которых представле-
ны в табл. 5.2, показали, что все корреляции дают практически оди-
наковые результаты, поэтому в инженерных расчетах можно пользо-
ваться любой из них.

Критическое давление

Наиболее известные выражения для расчета p_c были получены те-
ми же авторами и опубликованы в тех же работах, которые содержат
ли отмеченные выше формулы для вычисления T_c .

а) Кэвett, 1962 г.

$$p_c = \exp \left\{ 2,30259 [2,829041 + (0,9412011 \cdot 10^{-3} - 0,3047475 \cdot 10^{-5} T) T - 0,20876 \cdot 10^{-4} AT + 0,15141 \cdot 10^{-8} T^3 + (0,110479 \cdot 10^{-7} + + 0,139496 \cdot 10^{-9} A) AT^2 - 0,482716 \cdot 10^{-7} A^2 T] \right\} 0,006895, \quad (5.44)$$

где p_c — МПа; $T = 1,8 T_e - 459,67$; T_e — К; $A = 141/\rho_{15,5}^{15,5} - 131,5$.

б) Ли и Кеслер, 1976 г.

$$p_c = \exp [8,3634 - 0,0566/\rho - (0,24244 + 2,2898/\rho + 0,11857/\rho^2) \times x 10^{-3} T + (1,4685 + 3,648/\rho + 0,47227/\rho^2) 10^{-7} T^2 - - (0,42019 + 1,6977/\rho^2) 10^{-10} T^3] \cdot 0,006895, \quad (5.45)$$

где p_c — МПа; $T = 1,8 T_e$; T_e — К; $\rho = \rho_{15,5}^{15,5}$.

в) Дауберт, Риази и Сим, 1980 г.

$$p_c = 6,1483 \cdot 10^6 T_e^{-2,3177} \rho^{2,485}, \quad (5.46)$$

где p_c — МПа; T_e — К; $\rho = \rho_{15,5}^{15,5}$.

Использование той или иной корреляции для расчета p_c фракций группы C_5+ или C_7+ нефтегазоконденсатных смесей весьма сильно влияет на результаты прогнозирования их фазового состояния при высоких давлениях. В отдельных работах отдается предпочтение конкретным выражениям. Так, в 1978 г. Катц и Фирузабади, в 1984 г. Педдерсен, Томассен и Фреденслунд рекомендовали для расчета T_c и p_c пользоваться выражениями Кэветта. В то же время Витсон (1984 г.) на основании многочисленных расчетов для газоконденсатных и нефтяных систем пришел к выводу, что ни одна из корреляций не имеет преимуществ. Использование любой из них часто приводит к существенному различию экспериментальных и расчетных значений дав-

ления начала конденсации газоконденсатных систем или давления начала кипения нефтяных смесей. Опыт авторов подтверждает это. Кроме того, весьма важным является то, что возникают значительные трудности с идентификацией типа пластовой смеси. Так, например, использование уравнения состояния Пенга – Робинсона в сочетании с расчетом p_c фракций по корреляции Кэветта (5.44) приводило к тому, что газоконденсатные системы с молярным содержанием группы $C_5 +$ более 8 %, но менее 10 % неправильно идентифицировались как нефтяные.

Негативный опыт моделирования фазового состояния природных нефтегазоконденсатных систем с использованием различных корреляций при расчете p_c фракций группы $C_5 +$ привел к необходимости иного подхода к их вычислению. Разработанный и рекомендуемый авторами метод определения величины p_c фракций группы $C_5 +$ или $C_7 +$ нефтегазоконденсатных систем излагается ниже, после материала о способах расчета ацентрического фактора.

Ацентрический фактор

Определение ацентрического фактора дано в гл. 1 при описании принципа соответственных состояний. Ацентрический фактор широко используется в качестве параметра, характеризующего сложность молекулы как в отношении ее геометрии, так и полярности. Значения ацентрического фактора для многих веществ даны в справочнике [18].

В соответствии с определением ацентрического фактора (1.18), для вычисления его значения нужно знать T_c , p_c и давление насыщенного пара p_s при $T_r = T/T_c = 0,7$.

В 1958 г. Эдмистер, а в 1975 г. Ли и Кеслер получили выражения для расчета ω , основанные на использовании различных корреляций для давления паров.

При получении формулы для расчета ω Эдмистер использовал корреляцию для давления паров в виде

$$\lg p_s = A + B/T, \quad (5.47)$$

где A , B – константы. Зависимость (5.47) вытекает из уравнения Клаузуса – Клапейрона при некоторых предположениях [18].

Значения A и B можно получить, если иметь две пары значений (T , p) на линии насыщения. Эдмистер использовал значения в критической точке (T_c , p_c) и в нормальной точке кипения (T_b , p_b) = 0,1 МПа). В результате было получено широко известное выражение

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \lg p_c^* - 1, \quad (5.48)$$

где $p_c^* = p_c/0,1$ МПа, p_c – МПа.

При фракционной разгонке дебутанизированного конденсата или дегазированной нефти конец кипения при атмосферном давлении, как правило, не превышает 360 °С. При разгонке по Энглеру невыкипевшую часть определяют как остаток и более не исследуют, а при разгонке по ИТК этот "остаток" исследуется, но выкипание проводится при давлении ниже атмосферного. Поэтому каждая фракция характеризуется не только температурными пределами выкипания, но и соответствующим давлением. Это, в свою очередь, делает неправомерным вычисление ацентрического фактора такой фракции по выражению (5.48), так как оно выведено в предположении о использовании данных по нормальной точке кипения ($p_b = 0,1$ МПа). Более общим является выражение

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \lg \frac{p_c}{p_b} - 1, \quad (5.49)$$

где в нормальной точке кипения $p_b = 0,1$ МПа, а в остальных случаях давление соответствует температуре кипения T_b . Очевидно, что использование выражения (5.48) для фракций, характеризующихся $p_b < 0,1$ МПа, приводит к занижению значений ацентрического фактора.

Ли и Кеслер в качестве корреляции для давления насыщенных паров взяли разложение Питцера

$$\ln p_{s_r} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r), \quad (5.50)$$

и аппроксимировали значения $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ в следующей форме:

$$f^{(0)} = 5,92714 - 6,09648/T_r - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6, \quad (5.51)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - 15,6875/T_r - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6. \quad (5.52)$$

Уравнения (5.50), (5.51), (5.52) удовлетворяют определению ацентрического фактора (1.17), поскольку при $T_r = 0,7$ $f^{(0)} = f^{(1)} = -2,3026 = -\ln 10$. При $T_r = T_b/T_c = 0,7$ из формул (5.50), (5.51), (5.52) вытекает выражение для расчета ацентрического фактора

$$\omega = \frac{\ln p_{b_r} - 5,92714 + 6,09648/T_{b_r} + 1,28862 \ln T_{b_r} - 0,169347 T_{b_r}^6}{15,2518 - 15,6875/T_{b_r} - 13,4721 \ln T_{b_r} + 0,43577 T_{b_r}^6}, \quad (5.53)$$

где $p_{b_r} = p_s(T = T_b)/p_c$.

В 1976 г. Кеслер и Ли уточнили корреляцию для ω при $T_{b_r} > 0,8$ (т.е. для высококипящих фракций, состоящих из углеводородов C_{20+})

$$\omega = -7,904 + 0,1352 \hat{K} - 0,007465 \hat{K}^2 + 8,359 T_{b_r} + (1,408 - 0,01063 \hat{K})/T_{b_r}, \quad (5.54)$$

где $\hat{K} = (1,8 T_b)^{1/3}/\rho_{15,5}^{15,5}$ – характеристический фактор Ватсона (T_b – K). Этот параметр часто используют в аппроксимациях различных

свойств фракций группы C_5^+ природных систем, поскольку он отражает принадлежность углеводородов к метановой, нафтеновой или ароматической группе и, как отмечает Г.С. Степанова, косвенно указывает на строение углеводородов и их смешанный характер: метано-нафтеноый или метано-ароматический и т.д. [21].

Очевидно, что точность расчета ацентрического фактора полностью определяется точностью аппроксимации давления насыщенных паров. При определенной условности разбиения группы C_5^+ или C_7^+ природных систем на фракции точность расчета ω по формулам (5.49) и (5.53), (5.54) можно считать равнозначной и вполне удовлетворительной.

Отметим, что в течение ряда лет некоторые специалисты развивали подход к расчету T_c , p_c , ω фракций, основанный на учете их группового состава. Следует выделить работы, выполненные Бергманом (1976 г.) и им же в соавторстве с Теком и Д. Катцем (1977 г.), а также исследования Эрбара (1977 г.), Пенга и Робинсона (1978 г.).

Основной идеей в этих исследованиях было то, что критические давление и температура, а также ацентрический фактор рассчитывались для каждой из групп углеводородов, входящих во фракцию — парафиновых, нафтеновых, ароматических (*PNA*-анализ), а соответствующее свойство для фракции в целом вычислялось по аддитивности пропорционально молярной доле каждой группы углеводородов. Данний подход весьма подробно описан в справочном пособии [8].

Однако в дальнейшем это направление не получило развития по нескольким причинам. Во-первых, групповой состав фракций экспериментально определяют далеко не всегда. Во-вторых, весьма условно принятое положение об аддитивности свойств пропорционально их молярным долям (почему, например, не массовым?). В-третьих, соответствующие аппроксимации для расчета $\rho_{15,5}^{15,5}$, T_c , p_c , ω каждой группы углеводородов получены по данным только до C_{11} , а экстраполяция зависимостей дает неудовлетворительные результаты (например, величина $\rho_{15,5}^{15,5}$ уменьшается с увеличением температуры кипения T_b).

Применение данного подхода не улучшило результатов прогнозирования фазового состояния нефтегазоконденсатных систем при пластовых давлениях, превышающих 25 МПа. Этую проблему позволил решить описанный ниже значительно более простой, но весьма эффективный метод расчета критического давления фракций группы C_5^+ или C_7^+ , разработанный и апробированный авторами как на газоконденсатных, так и на нефтяных системах.

Усовершенствованный метод расчета критического давления и ацентрического фактора

Идея альтернативного подхода к расчету критического давления фракции состоит в том, чтобы использовать имеющиеся данные о ее плотности при стандартных условиях ρ_{sc} и молекулярной массе M .

применительно к конкретному уравнению состояния. Иными словами, плотность фракции, рассчитываемая по уравнению состояния при $p_{sc} = 0,101325 \text{ МПа}$ и $T_{sc} = 293,1 \text{ К}$ (или $288,5 \text{ К}$ по стандартам SPE), должна быть равна ее экспериментальному значению.

Это означает, что для расчета только двух из трех величин (T_c , p_c , ω) должны применяться описанные выше эмпирические выражения, а третья величина определяется из уравнения состояния. Корреляция Эдмистера и Ли – Кеслера для ацентрического фактора весьма точно описывают этот параметр для всех групп углеводородов. Из двух оставшихся величин (T_c и p_c) последняя наиболее сильно влияет на вычисляемую по уравнению состояния плотность фракции, поскольку для рассматриваемых термобарических условий $\partial p / \partial T_c$ на два порядка превышает $\partial p / \partial p_c$. Кроме того, корреляции для расчета p_c фракций получены на основе данных для углеводородов до C_{20} , и их экстраполяция менее надежна, чем применение соответствующих выражений для T_c .

В соответствии с изложенным, для расчета T_c используется одна из корреляций (5.41)–(5.43), а ацентрический фактор вычисляется по формуле (5.49). Однако расчет по формуле (5.49) предполагает, что известно значение p_c . При традиционном подходе к расчету p_c по корреляции [например, по формуле (5.44)] расчет T_c , p_c и ω осуществляется последовательно. В новом подходе T_c по-прежнему рассчитывается по корреляции (авторы используют выражение Кзветта (5.41)), а величины p_c и ω вычисляются из системы двух алгебраических уравнений:

1. Уравнение состояния (2.1) при p_{sc} , T_{sc} , $v = M/\rho_{sc}$

$$P_{sc} - \frac{RT_{sc}}{(v - b)} + \frac{a}{(v + c)(v + d)} = 0, \quad (5.55)$$

где a , b , c , d – определены в гл. 2.

2. Выражение для расчета ацентрического фактора

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_b}{T_c - T_b} - \lg \frac{p_c}{p_b} + 1 = 0. \quad (5.56)$$

В результате решения системы уравнений (5.55) и (5.56) определяются значения p_c , ω фракции группы C_5+ или C_7+ высшие. Начальное приближение значения p_c задается, например, по корреляции Кзветта (5.44).

В заключение отметим важный момент, касающийся величины p_c фракции группы C_5+ или C_7+ . При любых термобарических условиях для уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова типа должно выполняться неравенство $(v - b) > 0$. Учитывая структуру параметра b согласно (2.6), получаем следующее неравенство

$$p_c > \beta RT_c \rho, \quad (5.57)$$

где $\rho = 1/v$ -- молярная плотность вещества. В частности, для любой фракции должно выполняться неравенство

$$p_c > p^*, \quad (5.58)$$

где $p^* = \beta R T_c \rho_{sc} / M$.

При невыполнении условия (5.58) расчет по уравнению состояния теряет физический смысл. Значение p_c , получаемое в результате совместного решения уравнений (5.55) и (5.56), адаптировано к применяемому уравнению состояния, и при этом контролируется выполнение неравенства (5.58). Если же величина p_c рассчитывается по какой-либо корреляции, то выполнение неравенства (5.58) не гарантировано, особенно для высококипящих фракций с большой плотностью. Свойства этих фракций оказывают огромное влияние на результаты прогнозирования фазового состояния природных нефтегазоконденсатных систем, поэтому становятся еще более очевидными преимущества изложенного выше нового подхода к расчету критического давления фракций группы C_5^+ или C_7^+ .

Коэффициенты парного взаимодействия

Значения коэффициентов парного взаимодействия компонентов природных смесей и правила их вычисления для фракций группы C_5^+ или C_7^+ при использовании уравнения состояния Пенга -- Робинсона приведены в гл. 1, а для нового обобщенного кубического уравнения состояния (2.1) -- в гл. 2.

5.7. Математическое моделирование экспериментальных исследований природных газов

Экспериментальные исследования проб пластовых газов, газоконденсатных и нефтяных систем проводят с целью получения информации, необходимой для подсчета запасов этих флюидов в залежах, проектировании процессов разработки и эксплуатации месторождений.

В последние годы широкое развитие и применение при проектировании и анализе разработки месторождений природных углеводородов получили двух- и трехмерные композиционные модели, описывающие изменение давления, составов и свойств пластовых флюидов при разработке месторождений с учетом реального расположения сетки добывающих и нагнетательных скважин в неоднородных по коллекторским свойствам залежах. В композиционных моделях фазовое состояние пластовых смесей рассчитывается не на базе корреляций, полученных по данным экспериментальных исследований, а с применением уравнений состояния. Очевидно, что чем точнее уравнение состояния моделирует свойства пластовых флюидов, тем более надежными оказываются результаты проектирования разработки месторождений.

Использование уравнений состояния находит все более широкое применение в современных гидротермодинамических моделях, описывающих неизотермические процессы притока пластовых смесей к добывающим скважинам и их движение к земной поверхности, обработку добываемого сырья и транспортировку продукции в трубопроводах.

Наличие надежных уравнений состояния не означает, что снижается необходимость в проведении экспериментальных исследований фазового состояния газоконденсатных и нефтяных систем. Наоборот, именно комплексное использование данных экспериментальных исследований и математического моделирования позволяет получать и анализировать надежную информацию о свойствах систем природных углеводородов в широком диапазоне их компонентного состава и термобарических условий.

Экспериментальные исследования фазового состояния и pVT -соотношений газоконденсатных и нефтяных систем проводят на специальных установках высокого давления. В таких установках исследуемая смесь находится в камере (сосуде), наличие поршней позволяет изменять объем системы и давление в ней. Схемы установок и методики проведения экспериментальных исследований газовых и газоконденсатных смесей описаны в работах [7, 10, 21, 45], а пластовых нефтей в работах [27, 45].

Ниже описаны результаты экспериментальных исследований и математического моделирования свойств газовых, газоконденсатных и нефтяных систем. Математическое моделирование осуществлялось на базе специально созданного комплекса программ для ЭВМ серии ЕС и персональных компьютеров. Расчет фазового состояния и теплофизических свойств фаз проводился на основе описанного в гл. 2 обобщенного кубического уравнения состояния. Для краткости оно обозначается как "новое уравнение". Поскольку в отечественной и зарубежной практике моделирования свойств систем природных углеводородов наиболее распространено применение уравнения Пенга – Робинсона (PR, формула (1.38)), то приводятся результаты моделирования экспериментальных исследований как с применением нового уравнения состояния, так и с использованием уравнения PR.

Коэффициент сверхжимаемости

При оценке запасов и проектировании разработки и эксплуатации месторождений природных газов используют коэффициент сверхжимаемости $z = p v / (NRT)$.

Для "сухих" природных газов, не содержащих компоненты группы C_5^+ , экспериментальное определение величины z при давлении p и температуре T заключается в замере объема V сжатого газа в камере при указанных термобарических параметрах, а также замере объема газа при стандартных условиях V_0 ($p_0 = 0,1$ МПа и $T_0 = 293,1$ К). Считается, что при стандартных условиях газ подчиняется законам идеальных газов,

Таблица 5.4

Сравнение рассчитанных по уравнениям состояния и экспериментальных значений коэффициента сверхжидкости газовых смесей

Температура, К	Давление, МПа	Эксперимент z_3	Новое уравнение		PR (1.38)	
			z_p	$(1 - \frac{z_p}{z_3}) 100$	z_p	$(1 - \frac{z_p}{z_3}) 100$
Смесь A						
298	8.04	0.727	0.719	1,1	0,712	2,1
	9.96	0.668	0.662	0,9	0,656	1,8
	13,98	0,598	0,602	-0,7	0,589	1,5
	16,86	0,601	0,607	-1	0,585	2,7
	19,67	0,628	0,63	-0,3	0,601	4,3
	24,57	0,69	0,689	0,1	0,649	5,9
	34,6	0,847	0,832	1,8	0,774	8,6
	46,92	1,042	1,014	2,7	0,936	10,2
	53,82	1,148	1,115	2,9	1,027	10,5
	64,62	1,311	1,272	3,4	1,169	10,8
Среднее (по модулю) расхождение				1,5	-	5,8
313	8,86	0,741	0,751	1,3	0,743	-0,3
	9,85	0,726	0,729	-0,4	0,72	0,8
	11,78	0,69	0,693	-0,4	0,684	0,7
	14,96	0,652	0,664	-1,8	0,65	0,3
	18,72	0,657	0,669	-1,8	0,647	1,5
	23,86	0,704	0,712	-1,1	0,678	3,7
	34,2	0,844	0,84	0,5	0,787	6,8
	44,42	0,994	0,979	1,5	0,91	8,5
	53,47	1,127	1,104	2	1,021	9,4
	63,04	1,265	1,235	2,4	1,139	10
Среднее (по модулю) расхождение				1,3	-	4,2
Смесь B						
315	8,78	0,755	0,739	2,1	0,733	2,9
	9,78	0,73	0,715	2,1	0,709	2,9
	14,57	0,658	0,652	0,9	0,639	2,9
	17,6	0,653	0,653	0	0,634	2,9
	19,6	0,664	0,666	0,3	0,641	3,5
	30,4	0,789	0,789	0	0,742	6
	39,3	0,924	0,912	1,3	0,849	8,1
	49	1,072	1,049	2,1	0,971	9,4
	68,9	1,37	1,328	3,1	1,221	10,9
Среднее (по модулю) расхождение				1,3	-	5,5

для которых $z = 1$. Поэтому величина z , соответствующая давлению p и температуре T , определяется так:

$$z = pVT_0/(p_0V_0T). \quad (5.59)$$

При наличии в природном газе компонентов группы C_5+ требуется иной подход, поскольку при стандартных условиях смесь разделяется

Таблица 5.5

Компонент	Молярная доля в смесях, %	
	A	B
Азот	0,75	0,77
Диоксид углерода	12,59	16,3
Сероводород	22,89	20,7
Метан	59,09	59,16
Этан	2,51	2
Пропан	1,06	0,86
изо-бутан	0,2	0,05
н-Бутан	0,43	0,09
изо-Пентан	0,14	0,04
н-Пентан	0,14	0,03
н-Гексан	0,14	—
н-Гептан	0,06	—

на две фазы — газовую и жидкую (стабильный конденсат). Кроме того, коэффициент сверхжимаемости имеет смысл только при однофазном состоянии смеси, т.е. для давлений, превышающих давление начала конденсации p_s . Для таких смесей коэффициент z при температуре T и давлении $p > p_s$ может рассчитываться следующим образом:

$$z = p v / (NRT), \quad (5.60)$$

где v — объем, занимаемый при p и T N молями смеси. Число молей смеси можно вычислить двумя способами:

1. $N = m/M$, где m — масса смеси; M — молекулярная масса смеси, рассчитываемая по компонентному составу.

2. $N = (V_L \rho_L/M_L) + (V_G/24,04)$, где V_L , V_G — объемы загруженных в установку соответственно жидкой фазы (конденсата) и газа при стандартных условиях, л; ρ_L , M_L — соответственно плотность (г/л) при стандартных условиях и молекулярная масса загруженной жидкой фазы. Здесь делается допущение, что один моль газа при стандартных условиях занимает 24,04 л.

В табл. 5.4 представлены значения z двух многокомпонентных природных газов (A и B), рассчитанные на основе экспериментальных данных и с применением уравнений состояния. Составы смесей A и B приведены в табл. 5.5. В работе [24] отмечается, что погрешность экспериментальных данных составляет 2–3 %. Данные табл. 5.4 показывают, что расчет коэффициента сверхжимаемости по новому уравнению состояния не выходит за рамки погрешности экспериментов.

Контактная конденсация

Рассмотрим случай, когда в процессе фазовых превращений система является закрытой и масса смеси сохраняется постоянной, а следовательно, не меняется состав смеси. Давление смеси меняется лишь за счет

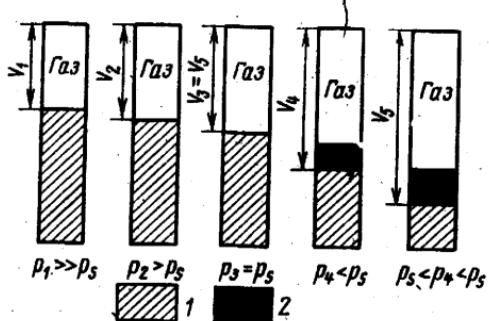


Рис. 5.3. Схематическое представление экспериментальных исследований контактной конденсации газоконденсатной системы:

1 — рабочая жидкость (ртуть или жидкокомпенсационный сплав); 2 — конденсат; p_s — давление начала конденсации

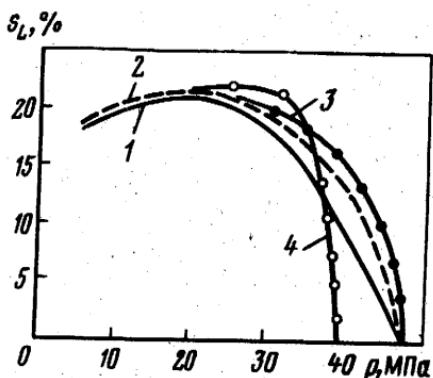


Рис. 5.4. Зависимость объемной доли жидкой фазы $s_L = V_L/V_s$ от давления по результатам моделирования контактной конденсации 24-компонентной системы [47, 48] при температуре 129 °С:

1 — эксперимент; 2 — новое уравнение состояния; 3 — уравнение PR (1.38) + новый метод расчета p_c фракций; 4 — уравнение PR + расчет p_c фракций по Кветти

изменения объема емкости, в которую помещена данная смесь. Изменение соотношения между фазами и переход компонентов смеси из одной фазы в другую в этом случае называется, в зависимости от направления процесса, контактной конденсацией (для газоконденсатных смесей) или контактным испарением (разгазированием для нефтяных систем).

На рис. 5.3 показана схема проведения экспериментального исследования контактного процесса.

Один из результатов экспериментальных исследований — зависимость от давления величины s_L , равной отношению объема жидкой фазы, сконденсированной в сосуде высокого давления V_L к объему этой газоконденсатной смеси в точке росы V_s . Это позволяет оценивать объемную долю жидкой фазы, которая выделяется из смеси неизменного состава при данной температуре, постоянном объеме системы и различных давлениях.

Объем смеси в точке росы $V_s = N z_s RT/p_s$, где N — число молей смеси, z_s — коэффициент сверхжимаемости в точке росы; p_s — давление начала конденсации (точки росы).

Объем жидкой фазы смеси при давлении $p < p_s = V_{Lp} = L_p N z_{Lp} RT/p$, где L_p , z_{Lp} — соответственно молярная доля и коэффициент сверхжимаемости жидкой фазы при давлении p .

Таблица 5.6

Молярная доля в пластовой смеси (%) и свойства фракций группы C_7^+
тяжелой газоконденсатной системы C

Фракция	Молярная доля фракции в смеси	Средняя температура кипения, °C	Плотность $\rho_{15,5}^{15,5}$	Молекулярная масса	$T_c, ^\circ C$	$p_c, \text{ МПа}$	ω
1	0,95	91,9	0,726	95	267,8	3,114	0,323
2	1,08	116,7	0,747	106	295,9	2,931	0,363
3	0,78	142,2	0,769	116	325,0	2,813	0,406
4	0,592	165,8	0,781	133	349,7	2,543	0,432
5	0,467	187,2	0,778	152	368,0	2,233	0,465
6	0,345	208,3	0,785	164	388,4	2,094	0,507
7	0,375	227,2	0,802	179	409,5	1,994	0,522
8	0,304	246,4	0,815	193	429,5	1,899	0,548
9	0,237	266	0,817	209	446,3	1,756	0,588
10	0,208	283	0,824	218	462,3	1,695	0,627
11	0,22	300	0,825	239	476,3	1,552	0,652
12	0,169	313	0,831	250	488,3	1,497	0,676
13	0,14	325	0,841	264	500,7	1,447	0,685
14	0,833	407	0,873	377	573,2	1,071	0,802

Следовательно,

$$S_L = V_{Lp}/V_s = \frac{p_s}{p} \cdot \frac{z_{Lp}}{z_s} L. \quad (5.61)$$

На рис. 5.4 показаны результаты экспериментального и теоретического моделирования рассматриваемого процесса для тяжелой газоконденсатной системы следующего молярного состава (%): азот - 0,12; диоксид углерода - 2,49; метан - 76,43; этан - 7,46; пропан - 3,12; изо-бутан - 0,59; *n*-бутан - 1,21; изо-пентан - 0,5; *n*-пентан - 0,59; гексаны - 0,79; группа C_7^+ - 6,7 [47, смесь C].

Экспериментальные и расчетные свойства фракций группы C_7^+ приведены в табл. 5.6. Значения критической температуры T_c рассчитывались по выражению (5.41), критического давления p_c и ацентрического фактора ω - совместным решением системы уравнений (5.55) и (5.56). Сравнение экспериментальных и расчетных данных моделирования процесса контактной конденсации показывает, что применение предложенного выше способа определения критического давления фракций групп C_5^+ или C_7^+ природных систем позволяет качественно улучшить результаты расчетов с применением уравнения состояния PR, а использование нового уравнения состояния дает возможность еще более точно описывать контактную конденсацию сложных углеводородных систем при высоких давлениях.

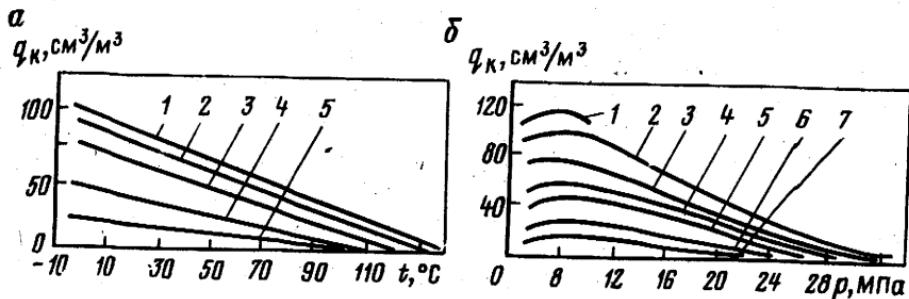


Рис. 5.5. Изобары (а) и изотермы (б) конденсации добываемой пластовой смеси:
а – p , МПа: 1 – 7,5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; б – t , $^{\circ}$ С: 1 – (-10); 2 – (+10); 3 – (+30); 4 – (+50); 5 – (+70); 6 – (+90); 7 – (+110)

Контактная конденсация соответствует процессам сепарации (разделения) газовой и жидкой фаз добываемого сырья на газоконденсатном промысле. С целью определения оптимальных термобарических условий сепарации проводят газоконденсатные исследования с помощью специальных передвижных установок. Схемы таких установок описаны в работах [7, 10, 24]. На основе таких исследований строят изобары и изотермы конденсации добываемой газоконденсатной смеси (рис. 5.5). Каждая изотерма конденсации имеет максимум, соответствующий давлению, при котором выделяется наибольшее количество жидкой фазы q_k .

В процессе разработки газоконденсатных месторождений при падении пластового давления ниже давления начала конденсации происходит выпадение жидкой фазы, и состав добываемой смеси существенно меняется. Следовательно, становятся другими и оптимальные условия промысловой сепарации. При проектировании разработки и эксплуатации месторождений динамику технологических показателей с учетом изменения состава и свойств добываемого сырья можно прогнозировать на основе математического моделирования соответствующих процессов с учетом фазовых превращений пластовой и добываемой смесей.

Ниже рассмотрен наиболее распространенный способ прогнозирования состава и свойств добываемого сырья при разработке газоконденсатных залежей.

Дифференциальная конденсация

При проектировании разработки газоконденсатных месторождений проводят комплексное физическое и математическое моделирование процесса дифференциальной конденсации пластовых смесей. В результате этих исследований получают величину давления начала конденсации, прогнозные данные о динамике выпадения и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, составе и свойствах добываемой смеси, коэффициентах конденсато- и компонентоотдачи.

В основе данного процесса лежит предположение о том, что выпавшая в пласте жидкая фаза (так называемый нестабильный, или сырой, конденсат) неподвижна, а из пласта отбирают только газовую fazу. Поэтому в процессе дифференциальной конденсации многокомпонентной системы снижение давления происходит за счет отбора газовой fazы смеси при сохранении постоянными температуры и объема, занимаемого смесью. Вследствие этого непрерывно меняются не только давление, но и состав смеси.

Процесс изотермической дифференциальной конденсации в точной постановке описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy_i}{dt} = [\rho_G(1-s)y_i + \rho_L s x_i] = -Q(t)y_i \quad i = 1, \dots, N, \quad (5.62)$$

где ρ_G , ρ_L — молярные плотности соответственно газовой (паровой) и жидкой равновесных faz; s — объемная насыщенность жидкой fazой; y_i , x_i — молярные доли i -го компонента, соответственно, в газовой и жидкой равновесных fazах; $Q(t)$ — отбор в молях газовой fazы из единицы объема смеси в единицу времени; N — число компонентов смеси; t — время.

Согласно правилу faz Гиббса, состояние термодинамического равновесия двухфазной N -компонентной системы, находящейся под воздействием одного внешнего интенсивного параметра, определяется значениями ($N - 1$) независимых переменных. Поэтому при выполнении локального термодинамического равновесия система (5.62) замыкается соотношениями для плотностей и молярных долей компонентов в fazах:

$$\rho_G = \rho_G(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad \rho_L = \rho_L(y_1, \dots, y_{N-2}, p);$$

$$y_{N-1} = y_{N-1}(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad y_N = y_N(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad (5.63)$$

$$x_i = x_i(y_1, \dots, y_{N-2}, p) \quad i = 1, \dots, N.$$

Система (5.62), состоящая из N уравнений, содержит N неизвестных: $y_1, \dots, y_{N-2}, p, s$. Следовательно, система замкнута.

В работе [2] излагается способ расчета процесса дифференциальной конденсации, сочетающий метод получения зависимостей (5.63) на основе уравнения состояния многокомпонентной системы с интегрированием системы уравнений (5.62).

В практике моделирования дифференциальной конденсации получили распространение приближенные методы, основанные на применении материально-балансовых соотношений [2, 20, 21, 28]. При сравнении приближенных методов расчета дифференциальной конденсации эталонным может считаться практически точное решение, получаемое в результате интегрирования системы дифференциальных уравнений

(5.62). Естественно, что для корректного сравнения различных методов должно использоваться одно и то же уравнение состояния. Чем точнее уравнение состояния описывает фазовое равновесие в системах природных углеводородов и плотности газовой (паровой) и жидкой фаз, тем ближе результаты математического моделирования и экспериментальных исследований рассматриваемого процесса.

Методика экспериментальных исследований процесса дифференциальной конденсации описана в работах [7, 10, 21, 45]. Исследования по дифференциальной конденсации пробы пластового газа проводятся при неизменном объеме рабочей камеры с темпом выпуска газовой фазы 15–20 % в ч от объема загруженного газа. Этапы фиксации давления в установке высокого давления (бомбе pVT) устанавливаются из расчета получения 6–8 точек для построения кривой дифференциальной конденсации. По окончании каждого этапа снижения давления газоконденсатная смесь перемещивается и затем отстаивается до постоянства объема жидкой фазы (так называемого "сырого конденсата").

На основе проведенных замеров строится зависимость конденсатогазового фактора (КГФ) от давления. КГФ – это отношение объема выделившегося в бомбе pVT конденсата к первоначальному объему загруженного в установку пластового газа либо "сухого газа" (без C_5^+), приведенному к стандартным условиям.

Существует и иная методика моделирования дифференциальной конденсации. Она применяется за рубежом и заключается не в непрерывном выпуске газовой фазы, а в поэтапном ее отборе. На каждом этапе сначала снижение давления осуществляется за счет увеличения объема рабочей камеры, установления фазового равновесия и последующего выпуска газовой фазы при фиксированном давлении до тех пор, пока объем рабочей камеры не станет равным первоначальному. Затем происходит очередное снижение давления и т.д. Данный процесс называется за рубежом "constant volume depletion" (рис. 5.6).

Математическое моделирование описанного процесса осуществляется достаточно просто.

Введем следующие обозначения: N – число молей, p – давление, V – объем; F – молярная доля фазы; M – молекулярная масса; ρ – плотность фазы; z – коэффициент сверхжимаемости; η_i – молярная доля i -го компонента в смеси, паровой (газовой) и жидкой фазах соответственно. Нижние индексы " m ", " V ", " L " – идентифицируют соответственно смесь в целом, паровую (газовую) и жидкую фазы. Верхний индекс "0" определяет значения переменных при начальных условиях; " j " – значения переменных в конце j -го этапа снижения давления.

Опишем порядок расчетов на $(j+1)$ -м этапе снижения давления.

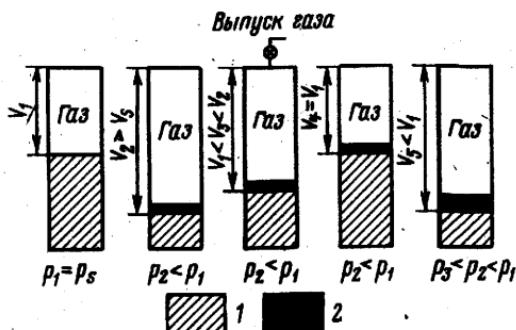
1. Рассчитываем парожидкостное равновесие смеси состава $\eta_i^{(j)}$ при давлении $p^{(j+1)}$.

2. Вычисляем число молей жидкой фазы

$$N_L^{(j+1)} = N^{(j)} F_L. \quad (5.64)$$

Рис. 5.6. Схематическое представление ступенчатого уменьшения давления в рабочей камере pVT -установки при моделировании процесса дифференциальной конденсации

Обозначение см. рис. 5.3.



3. Определяем объем, занимаемый жидкой фазой

$$V_L^{(j+1)} = N_L^{(j+1)} M_L^{(j+1)} / \rho_L^{(j+1)}. \quad (5.65)$$

4. Рассчитываем объем, который займет паровая фаза в конце ($j + 1$)-го этапа (после выпуска газа)

$$V_V^{(j+1)} = V_m^{(0)} - V_L^{(j+1)}. \quad (5.66)$$

5. Вычисляем число молей паровой фазы в конце ($j + 1$)-го этапа

$$N_V^{(j+1)} = V_V^{(j+1)} p^{(j+1)} / (z_V^{(j+1)} RT). \quad (5.67)$$

6. Определяем число молей смеси в конце ($j + 1$)-го этапа

$$N_m^{(j+1)} = N_V^{(j+1)} + N_L^{(j+1)}. \quad (5.68)$$

7. Рассчитываем молярный состав смеси, оставшейся в бомбе pVT в конце ($j + 1$)-го этапа

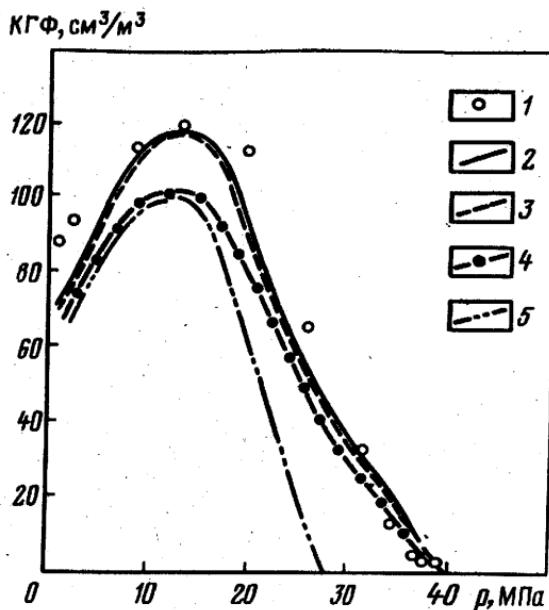
$$\eta_i^{(j+1)} = \frac{N_V^{(j+1)} y_i + N_L^{(j+1)} x_i}{N_m^{(j+1)}}. \quad (5.69)$$

На рис. 5.7 показаны результаты экспериментального исследования (данные Прикаспийского отделения НВНИИГГ) и теоретического моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси следующего молярного состава (%): N_2 — 0,63; CO_2 — 14,86; H_2S — 21,24; CH_4 — 56,11; C_2H_6 — 1,75; C_3H_8 — 0,89; $i-C_4H_{10}$ — 0,21; $n-C_4H_{10}$ — 0,45; $C_5H_{12}+$ высшие — 3,86. В соответствии с изложенной выше методикой группа C_5+ разбита на 11 фракций.

Свойства фракций представлены в табл. 5.7. Первая фракция моделирует смесь компонентов группы C_5+ , перешедших в газы сепарации, дегазации и дебутанизации. Остальные 10 фракций описывают свойства дебутанизированного конденсата.

Рис. 5.7. Изотерма дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения (скв.42) при температуре 110 °С:

1 – эксперимент; 2 – решение системы дифференциальных уравнений (5.61) при использовании нового уравнения состояния. Ступенчатое уменьшение давления (constant volume depletion); 3 – новое уравнение состояния; 4 – уравнение PR + новый метод расчета p_c фракций; 5 – уравнение PR + расчет p_c фракций по Кэветту (5.41)



Зависимости конденсатогазового фактора (КГФ) от давления (см. рис. 5.7) свидетельствуют, во-первых, о весьма высокой точности расчетов с применением нового уравнения состояния и нового способа расчета критического давления фракций и, во-вторых, о том, что описанный выше процесс ступенчатого выпуска газовой фазы (constant volume depletion) вполне применим для моделирования процесса дифференциальной конденсации. Отметим, что при увеличении числа ступеней точность описания процесса повышается.

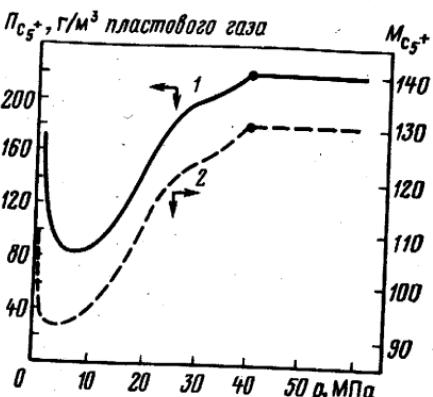
Таблица 5.7

Молярная доля в смеси (%) и свойства фракций группы C_5+ пластового газа Астраханского месторождения (скв. 42)

Фракция	Молярная доля фракции в смеси	Средняя температура кипения, °С	Плотность $\rho_{15,5}^{15,5}$	Молекулярная масса	T_c , °С	p_c , МПа	ω
1	1,0977	38,9	0,641	74,7	203,8	3,352	0,233
2	0,501	70	0,689	87,7	239,8	3,13	0,29
3	0,3808	102	0,734	102,3	279,1	2,957	0,331
4	0,3491	125	0,755	114,8	305,5	2,773	0,359
5	0,3148	150	0,771	130,1	332,7	2,553	0,3911
6	0,2815	177	0,785	148,1	360,9	2,335	0,43
7	0,2508	207	0,8	169,5	391,5	2,112	0,471
8	0,2239	240	0,819	194,4	425,2	1,916	0,516
9	0,1964	280	0,84	227	465,2	1,705	0,581
10	0,1662	332	0,86	274,8	511,6	1,451	0,669
11	0,0978	460	0,925	402,6	625,9	1,051	0,924

Рис. 5.8. Зависимости от пластового давления потенциального содержания (1) и молекулярной массы (2) группы C_5^+ в добываемом газе по результатам моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения (скв. 42) при температуре $110^\circ C$.

Точками обозначены точки начала конденсации



В результате математического моделирования дифференциальной конденсации определяются зависимости от пластового давления физико-химических свойств паровой и жидкой фаз, прогнозируется динамика конденсато-, газо- и компонентоотдачи, состав добываемой продукции и др.

Компонентоотдача определяется как отношение извлеченной из пласта в составе добываемой смеси массы компонента к его начальной массе в залежи. При сохранении принятых выше обозначений формула для расчета компонентоотдачи i -го компонента на конец $(j+1)$ -го этапа снижения давления выглядит следующим образом:

$$a_i^{(j+1)} = 1 - \frac{N_m^{(j+1)} \eta_i^{(j+1)}}{N_m^{(0)} \eta_i^{(0)}}, \quad (5.70)$$

а конденсатоотдача (группа C_5^+) определяется так

$$a_{C_5^+}^{(j+1)} = 1 - \frac{N_m^{(j+1)} M_{C_5^+}^{(j+1)}}{N_m^{(0)} M_{C_5^+}^{(0)}}, \quad (5.71)$$

где $M_{C_5^+}$ — молекулярная масса группы C_5^+ в пластовой смеси, находящейся в бомбе pVT .

Рис. 5.8 показывает, что при снижении давления ниже давления начала конденсации происходит, вследствие ретроградных явлений, значительное снижение содержания C_5^+ в добываемой продукции. Процесс прямого испарения выпавшей жидкой фазы начинается при давлении ниже 14 МПа, причем сначала наиболее интенсивно испаряются растворенные в пластовой жидкой фазе газовые компоненты, а компоненты группы C_5^+ — при более низких давлениях. Поэтому содержание компонентов группы C_5^+ в добываемом газе начинает увеличиваться лишь при пластовом давлении, которое может быть и не достигнуто при разработке Астраханского месторождения.

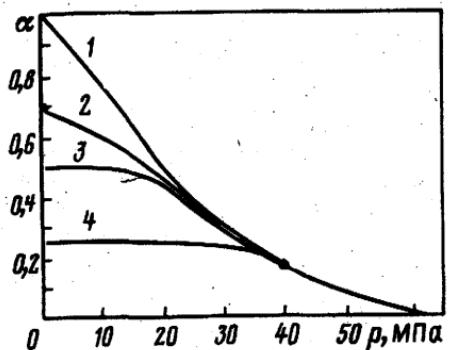


Рис. 5.9. Динамика газо- (1), конденсато- (2) и компонентоотдачи на примере фракций дебутанизированного конденсата ДБК₅ (3) и ДБК₁₀ (4) по результатам моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения (скв. 42) при температуре 110 °С.

Точка обозначает начало конденсации

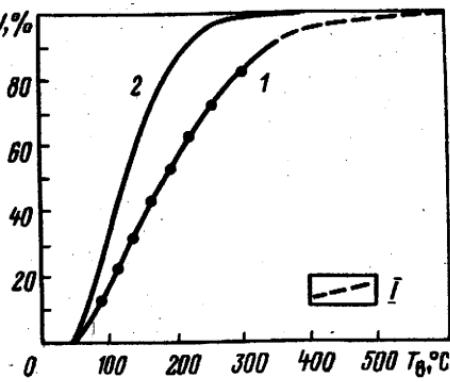


Рис. 5.10. Фракционная разгонка дебутанизированного конденсата начальной пластовой смеси (1) Астраханского месторождения (скв. 42) и смеси (2), добываемой при пластовом давлении 14 МПа:
I – невыкипающий остаток; V – относительный объем выкипающих фракций конденсата; T_b – температура выкипания

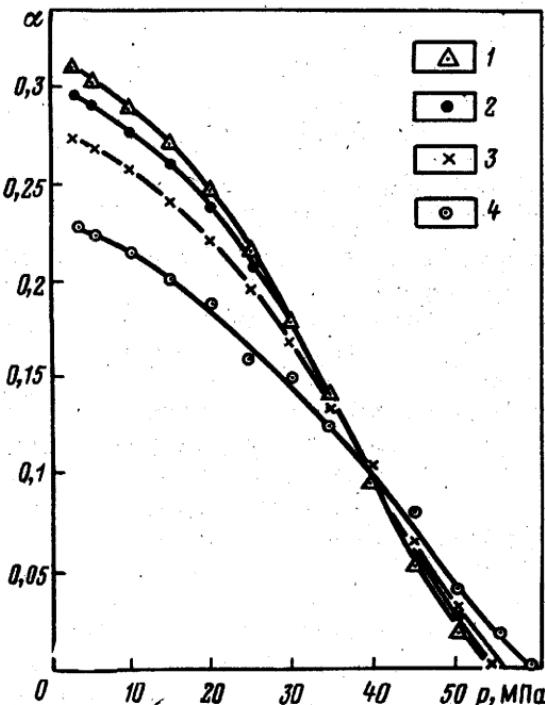


Рис. 5.11. Зависимость коэффициента конденсатоотдачи α от пластового давления p .
Интервалы исследований, м:
1 – 3780–3800; 3880–3930;
2 – 4050–4150; 3 – 4360–4520; 4 – 4975–4997

Таблица 5.8

Компонентный состав и физико-химические свойства пластовой газоконденсатной смеси месторождения Караганак (скв. 6) *

Параметры	Интервал исследований, м			
	4975— 4997	4360— 4520	4050—4150	3780—3800 3880—3930
Молярная доля компонентов смеси:				
азот	0,81	0,92	0,57	0,54
диоксид углерода	5,46	5,45	5,35	5,35
сероводород	3,21	3,27	3,23	3,46
метан	70,06	71,34	72,98	73,72
этан	6,08	6,34	6,22	5,5
пропан	2,72	2,87	2,59	2,74
изо-Бутан	0,66	0,58	0,48	0,51
н-Бутан	1,32	1,26	1,02	0,99
Пентаны	1,92	1,63	1,62	1,63
Гексаны	1	0,79	1,01	1
$C_7 +$ высшие	6,76	5,55	4,93	4,56
Π_{C_5+} , г/м ³ пластового газа	645	501	452	425
M_{C_5+}	160	151	144	142
$M_{ДБК}$	165	157	151	148
$(\rho_4^{20})_{ДБК}$	0,811	0,803	0,79	0,785

* По данным лаборатории физико-химических исследований пластовых смесей ВНИИГаза и северо-каспийской НГРЭИС ПО "Уралгеология"

На основе экспериментальных данных определяют значение конденсатоотдачи, соответствующее давлению 0,1 МПа. Однако реальное значение конечного пластового давления значительно выше и для глубоко-погруженных залежей может достигать десятков МПа. Кроме того, именно при низких пластовых давлениях, не достигаемых на практике, происходит значительное увеличение в газовой фазе компонентов группы C_5+ (см. рис. 5.8). Следовательно, традиционно определяемые значения конденсатоотдачи при давлении 0,1 МПа являются существенно завышенными по сравнению с реальными. В связи с этим большое значение приобретают зависимости от давления коэффициентов газо-, конденсато- и компонентоотдачи, получаемые в результате моделирования процесса дифференциальной конденсации. Рис. 5.9 показывает, что коэффициенты извлечения a фракций группы C_5+ существенно отличаются. Чем тяжелее фракция группы C_5+ , тем интенсивнее она конденсируется и, следовательно, тем меньше степень ее извлечения из пласта. Вследствие

ретроградной конденсации состав добываемой смеси и, в частности, характеристики группы C_5^+ непрерывно изменяются. Из рис. 5.10 видно, что при давлении максимальной конденсации фракционный состав группы C_5^+ значительно легче начального.

Результаты численного моделирования процесса дифференциальной конденсации для пластовых смесей, соответствующих четырем интервалам исследования скв. 6 месторождения Караганак, приведены на рис. 5.11.

Данные о компонентном составе пластовой смеси и характеристика группы C_5^+ и дебутанизированного конденсата (ДБК) представлены в табл. 5.8.

Как видно из табл. 5.8, вследствие значительной толщины залежи состав пластовой смеси существенно изменяется от кровли до подошвы, при этом потенциальное содержание углеводородов C_5^+ в газоконденсатной части залежи увеличивается более чем в 1,5 раза.

Расчеты показывают, что коэффициент конденсатоотдачи заметно уменьшается при увеличении начального содержания C_5^+ в пластовой смеси. Это обусловлено несколькими факторами: повышением давления начала конденсации при увеличении содержания компонентов группы C_5^+ в пластовой смеси; значительным увеличением крутизны и максимума пластовой изотермы конденсации. Если условно считать, что начальное пластовое давление составит 10 МПа, то по мере увеличения глубины залегания продуктивных пластов для исследованных газоконденсатных смесей прогнозные значения конденсатоотдачи составляют соответственно 29; 27,7; 25,8 и 21,4 %.

5.8. Математическое моделирование экспериментальных исследований пластовых нефтей

Давление насыщения нефти газом

Давление насыщения пластовой нефти газом p_s — это давление, при котором в процессе изотермического расширения однофазной пластовой нефти появляются первые признаки свободного газа. Давление насыщения — важнейшая характеристика пластовой нефти, в значительной степени определяющая характер разработки нефтяных залежей.

Давление насыщения зависит от состава пластовой нефти и температуры в залежи. С увеличением в составе растворенного газа компонентов, плохо растворимых в нефти, давление насыщения увеличивается. В частности, к таким компонентам относятся азот и метан.

Давление насыщения пластовых нефтей может соответствовать пластовому или быть меньше его. В первом случае нефть полностью насыщена газом, во втором — недонасыщена. Пластовое давление может быть значительно выше давления насыщения нефти. Это особенно характерно для залежей с аномально высоким пластовым давлением (АВПД). Так, на месторождении Тенгиз разница между пластовым давлением и давлением насыщения нефти составляет более 50 МПа.

Таблица 5.9

Компонентный состав и свойства группы C₅+ пластовых нефтей различных месторождений

Параметры	Дмитриевское	Карачаганакское	Тенгизское
Номер скважины	5	33	1
Интервал перфорации, м	1590–1598	5120–5155	4050–4081
Пластовое давление, МПа	15,4	58,2	80
Пластовая температура, °С	51	84	107
Молярная доля компонентов в смеси:			
N ₂	0,99	1,03	0,77
CO ₂	0,33	4,62	2,6
H ₂ S	—	4,32	16,2
CH ₄	35,88	62,69	42,23
C ₂ H ₆	2,82	8,22	8,47
C ₃ H ₈	1,69	3,08	5,21
i-C ₄ H ₁₀	1,12	0,62	1
n-C ₄ H ₁₀	1,05	1,03	2,34
C ₅ H ₁₂ +	56,12	14,39	21,18
C ₅ +, г/см ³	0,84	0,85	0,8
ρ	195	222	158
M _{C₅+}			

Таблица 5.10

Экспериментальные и расчетные значения параметров пластовых нефтей различных месторождений

Параметры	Дмитриевское		Карачаганакское		Тенгизское	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Давления насыщения, МПа	15,4	15,4	57,8	57,7	25,5	25,6
Газосодержание, м ³ /т:						
стандартная сепарация	93	97	623	647	603	618
дифференциальное разгазирование	92	96	633	654	616	635
Объемный коэффициент пластовой нефти при начальных термобарических условиях:						
стандартная сепарация	1,2	1,2	2,17	2,2	1,96	2,02
дифференциальное разгазирование	1,2	1,2	2,28	2,32	2,23	2,31
Плотность нефти, г/см ³ :						
пластовой (начальные термобарические условия)	0,763	0,763	0,605	0,613	0,632	0,639
сепарированной (0,1 МПа; 20 °С)	0,847	0,841	0,856	0,858	0,806	0,808

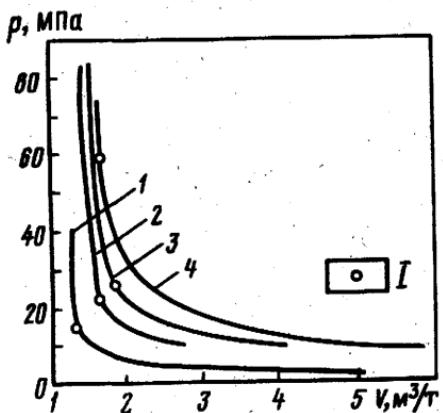


Рис. 5.12. pV -изотермы¹ пластовых нефтей различных месторождений:
 1 – Дмитриевское, при температуре 51 °С; 2, 3 – Тенгизское (скв. 1) при температуре 51 °С (2) и 107 °С (3); 4 – Караганакское (скв. 33) при температуре 84 °С; I – точка начала кипения

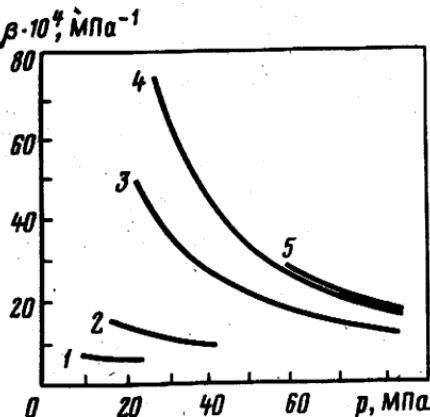


Рис. 5.13. Зависимость от давления коэффициента сжимаемости пластовых нефтей различных месторождений:

1 – Усинское при температуре 19 °С;
 2 – Дмитриевское при температуре 51 °С; 3, 4 – Тенгизское (скв. 1) при температуре 51 °С (3) и 107 °С (4); 5 – Караганакское (скв. 33) при температуре 84 °С

Для измерения давления насыщения пластовых нефтей наибольшее распространение получил так называемый объемный метод. Метод основан на получении изотермы pV -зависимости давления от объема по данным экспериментальных исследований. Проведение эксперимента заключается в постепенном увеличении объема сосуда, в котором находится проба нефти. При этом давление уменьшается. Давление насыщения на pV -зависимости определяется как давление, соответствующее точке излома кривой $p = p(V)$. Однако для нефтей с высоким газосодержанием и при высоких пластовых температурах четкой границы между зависимостью давления от объема нефти в одно- и двухфазном состоянии не существует. Поэтому для таких нефтей применяется визуальный метод определения давления насыщения [27].

Рассмотрим результаты математического моделирования pV -соотношений и других характеристик пластовых нефтей с различным газосодержанием и при отличающихся температурных условиях. Расчеты проводились на основе специально разработанной программы, базирующейся на использовании описанного в гл. 2 нового уравнения состояния многокомпонентных природных систем. При этом адаптация математической модели к реальным пластовым нефтям осуществлялась сравнением расчетных и экспериментальных значений давления насыщения (начала кипения) для каждой пластовой смеси путем корректировки средней

температуры кипения наиболее тяжелой фракции группы C_5^+ . В табл. 5.9 представлены составы пластовых нефтей, а в табл. 5.10 — экспериментальные и расчетные значения их свойств. Из табл. 5.10 следует, что точность математического моделирования вполне удовлетворительна.

Это позволило провести корректную оценку различных свойств исследованных нефтей и анализ закономерностей в широком диапазоне термобарических параметров.

Из рис. 5.12 следует, что по pV -зависимости можно определить давление насыщения лишь для пластовой нефти Дмитриевского месторождения, характеризующейся небольшим газосодержанием. Для нефтей Тенгизского и Караганакского месторождений, отличающихся значительным газосодержанием, применён визуальный метод. Отметим, что даже если бы нефть Тенгизского месторождения находилась в пласте с температурой 51°C , то и тогда определение давления насыщения по pV -зависимости было бы весьма приближенным.

Объем пластовой нефти в процессе разработки и эксплуатации месторождения изменяется в результате снижения давления, уменьшения (обычно) или увеличения (при использовании термических методов воздействия на продуктивные пластины) температуры и выделения из нефти растворенного газа при снижении давления ниже давления насыщения. Влияние давления характеризуется коэффициентом сжимаемости, температуры — температурным коэффициентом объемного расширения, а общее изменение объема пластовой нефти в результате комплексного действия всех трех причин определяется объемным коэффициентом пластовой нефти.

Коэффициент сжимаемости

По определению коэффициент сжимаемости (изотермический коэффициент сжимаемости, объемная упругость)

$$\beta = - \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T. \quad (5.72)$$

Значения β вычисляют при давлениях, превышающих давление насыщения пластовой нефти. В экспериментальных исследованиях это достигается ступенчатым изменением объема сосуда, в котором находится проба нефти. При математическом моделировании с использованием уравнения состояния вида $p=p(v, T)$ коэффициент сжимаемости вычисляется при заданных давлении и температуре по формуле, приведенной в табл. 2.7.

Коэффициент сжимаемости зависит как от термобарических условий, так и от состава пластовой нефти. Нефти, практически не содержащие растворенный газ, имеют низкую объемную упругость, около $0,4\text{--}0,7 \text{ ГПа}^{-1}$. Зависимости, приведенные на рис. 5.13, показывают, что с уменьшением давления, увеличением газосодержания и температуры

значение коэффициента возрастает. Газосодержание, замеренное по результатам стандартной сепарации, составляет для пластовой нефти Усинского месторождения $31 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Дмитриевского – $80 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Тенгизского – $486 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Караганакского – $533 \text{ м}^3/\text{м}^3$. В работе [27] отмечается, что коэффициент сжимаемости реальных пластовых нефтей изменяется от 6 до 60 ГПа^{-1} и выше. Результаты математического моделирования соответствуют пределам изменения β , получаемым при экспериментальных исследованиях (см. рис. 5.13).

В заключение материала о коэффициенте сжимаемости отметим, что хотя газосодержание пластовой нефти Караганакского месторождения выше газосодержания нефти Тенгизского месторождения на $47 \text{ м}^3/\text{м}^3$, пластовая температура ниже на 23°C , а в результате значения β нефтей этих месторождений очень близки (см. рис. 5.13).

Зависимости коэффициента сжимаемости от давления используются при расчетах процессов разработки месторождений на упругом режиме. Знание зависимостей $\beta = \beta(p)$ при пластовой температуре особенно актуально, например, для пластовой нефти Тенгизского месторождения, где, как отмечалось выше, разница между начальным пластовым давлением и давлением насыщения нефти при пластовой температуре составляет более 50 МПа.

Температурный коэффициент объемного расширения

Температурный (или термический) коэффициент объемного расширения

$$\alpha = - \frac{1}{v} \left| \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p . \quad (5.73)$$

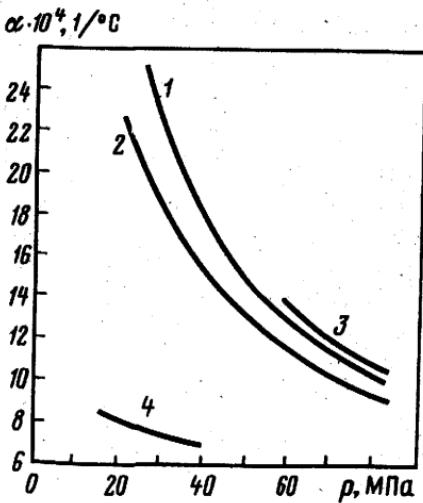


Рис. 5.14. Зависимость от давления температурного коэффициента объемного расширения пластовых нефтей различных месторождений:

1, 2 – Тенгизское (скв. 1) при температуре 51°C (1) и 107°C (2); 3 – Караганакское (скв. 33) при температуре 84°C ; 4 – Дмитриевское при температуре 51°C

Как и β , значения a вычисляют при давлениях, соответствующих однотипному состоянию пластовой нефти. В экспериментальных исследованиях значения a рассчитывают на основе полученных при нескольких температурах pV - зависимостей. При математическом моделировании с использованием уравнения состояния вида $p = p(v, T)$ значение a определяется при заданных давлении и температуре по формуле, приведенной в табл. 2.7.

Зависимости, построенные на рис. 5.14, показывают, что значения a возрастают при уменьшении давления, росте температуры и увеличении газосодержания. Диапазон возможного изменения a весьма широк и для исследованных нефтей находится в пределах от $5 \cdot 10^{-4} \text{ л/°C}$ для нефти с газосодержанием $80 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при температуре 51°C до $26 \cdot 10^{-4} \text{ л/°C}$ для нефти с газосодержанием $533 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при температуре 107°C .

Отметим, что знание температурного коэффициента объемного расширения необходимо при проектировании теплового воздействия на залежь.

Объемный коэффициент и газосодержание

При подсчете запасов нефти и растворенного газа, а также при проектировании разработки нефтяных месторождений используют понятия объемного коэффициента нефти и газосодержания.

При подсчете запасов под нефтью понимают дегазированную товарную нефть, т.е. жидкую фазу, оставшуюся после приведения пластовой нефти к стандартным термобарическим условиям – $0,1 \text{ МПа}$ и 20°C . Объем выделившейся при этом газовой фазы определяется как объем растворенного в пластовой нефти газа. Под объемом газа всегда имеется в виду объем, занимаемый газом в стандартных термобарических условиях. Отношение объема выделившегося из пластовой нефти газа к массе (или объему) дегазированной нефти называется газосодержанием. При подсчете запасов растворенного газа используют значение газосодержания пластовой нефти при начальном пластовом давлении.

Объемный коэффициент характеризует отношение объема, занимаемого жидкой фазой пластовой смеси при пластовых условиях, к объему дегазированной нефти

$$b = V_{\text{пл}} / V_{\text{дег}} \quad (5.74)$$

При подсчете запасов нефти используют значение объемного коэффициента при начальном пластовом давлении. Смысл его применения заключается в том, что если объем порового пространства залежи, занятой пластовой нефтью, разделить на объемный коэффициент, то получится значение геологических запасов дегазированной нефти. Геологические запасы растворенного газа представляют собой произведение начального газосодержания пластовой нефти на рассчитанные запасы дегазированной нефти.

В гидродинамических моделях, предназначенных для прогнозирования разработки залежей в режиме растворенного газа, используются зависимости объемного коэффициента и газосодержания от давления. В таких моделях условно принимают, что многокомпонентная система состоит из двух псевдокомпонентов: дегазированной нефти и газа. Наличие зависимости газосодержания от давления необходимо для определения динамики "состава" жидкой фазы условной пластовой бинарной системы. Растворимостью нефтяного компонента в газовой фазе пренебрегают.

В работе [20] отмечается, что средний коэффициент растворимости, представляющий среднее количество газа, выделяемое из 1 т пластовой нефти при снижении давления на 0,1 МПа, для различных месторождений изменяется от 2 до $30 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{МПа})$. Очевидно, что чем выше коэффициент растворимости, тем ниже эффективность разработки месторождения в режиме растворенного газа.

Гидродинамические модели, основанные на представлении пластовой смеси как псевдобинарной, приемлемы для проектирования разработки месторождений, в которых нефть характеризуется невысоким коэффициентом растворимости и малым содержанием летучих фракций. Для прогнозирования процессов разработки месторождений летучих нефтей и для моделирования методов газового воздействия на нефтяные пласти необходимо применять композиционные модели.

Зависимости растворимости газа в нефти, газосодержания и объемного коэффициента от давления определяют на основании экспериментальных исследований процесса разгазирования нефти.

Количество растворяющегося или выделяющегося из нефти газа при одних и тех же термобарических условиях зависит от характера процесса — осуществляется ли он контактно или дифференциально.

Контактным (однократным, одноступенчатым) разгазированием принято называть такой процесс, при котором весь выделяющийся газ находится в контакте с нефтью. Схема проведения контактного разгазирования нефти аналогична изображенной на рис. 5.3 схеме осуществления контактной конденсации газоконденсатной системы.

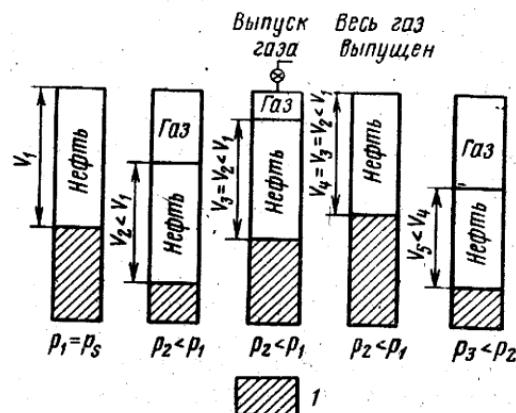
Дифференциальным разгазированием называется такой процесс, при котором выделяющийся из раствора газ непрерывно отводится из системы. При этом состав смеси в процессе разгазирования непрерывно изменяется. Лабораторное моделирование такого процесса затруднено, а иногда и просто невозможно ввиду пенообразования, препятствующего удалению газа из системы [27].

На практике используют ступенчатое (многократное) разгазирование, состоящее в том, что бесконечно малые значения Δp и dV заменяют конечными приращениями, т.е. задаются ступенями снижения давления Δp , а выделяющийся при этом газ ΔV выводят из системы (рис. 5.15).

Считается [6, 27], что в пласте в начальные периоды снижения давления ниже давления насыщения процесс более походит на контакт-

Рис. 5.15. Схематическое представление экспериментальных исследований дифференциального разгазирования пробы пластовой нефти:

I – рабочая жидкость (ртуть или жидкий металлический сплав)



ное дегазирование, поскольку газ в пласте еще неподвижен относительно нефти. В дальнейшем, когда насыщенность пор газовой фазой увеличивается, она быстрее движется к забоям скважин и процесс дегазации нефти напоминает дифференциальный. Однако реальные процессы фильтрации нефтегазовых смесей имеют мало общего с представлениями о дифференциальном разгазировании, поскольку при двухфазной фильтрации каждый элементарный объем пласта характеризуется как оттоком газовой и жидкой фаз, движущихся с разными скоростями, так и притоком газа и жидкости из зон с более высоким давлением. Поэтому не случайно гидродинамические модели, основывающиеся на концепции псевдодвигательной смеси и использующие зависимости от давления газосодержания и объемного коэффициента, дают удовлетворительные результаты только для весьма тяжелых нефтей, находящихся при умеренных термобарических условиях. Количество растворенного в таких нефтях газа обычно невелико, и поэтому результаты контактного и дифференциального разгазирования практически совпадают.

Напротив, весьма ясный физический смысл заложен в методику определения объемного коэффициента и газосодержания при начальном давлении, используемую при подсчете запасов нефти и растворенного газа. Методика рекомендует проводить неизотермическое ступенчатое разгазирование пластовой нефти, моделирующее промысловую сепарацию добываемой пластовой нефти. Полученный таким образом объемный коэффициент показывает, во сколько раз объем товарной (дегазированной) нефти меньше объема, занимаемого пластовой нефтью.

Результаты сравнительного анализа значений параметров, полученных по данным математического моделирования дифференциального разгазирования при пластовой температуре и ступенчатой сепарации, показывают:

1. Для пластовых нефтей с незначительным количеством растворенного газа, находящихся при невысоких давлении и температуре, значения объемного коэффициента, газосодержания и плотности дегазирован-

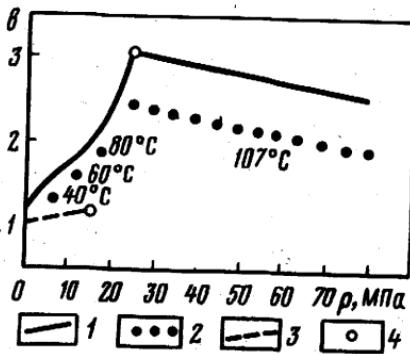


Рис. 5.16. Зависимость объемного коэффициента b пластовых нефтей от давления p :

1 – дифференциальное разгазирование нефти Тенгизского месторождения (скв. 1) при пластовой температуре 107 °C; 2 – ступенчатая сепарация нефти Тенгизского месторождения (скв. 1); 3 – дифференциальное разгазирование нефти Дмитриевского месторождения при пластовой температуре 51 °C и ступенчатая сепарация; 4 – точка начала кипения пластовой нефти

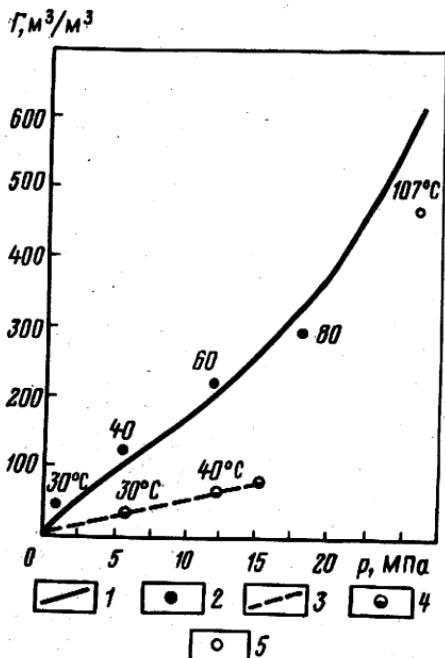


Рис. 5.17. Зависимость газосодержания Γ пластовых нефтей от давления p :

1 – дифференциальное разгазирование нефти Тенгизского месторождения (скв. 1) при пластовой температуре 107 °C; 2 – ступенчатая сепарация нефти Тенгизского месторождения (скв. 1); 3 – дифференциальное разгазирование нефти Дмитриевского месторождения при пластовой температуре 51 °C; 4 – ступенчатая сепарация нефти Дмитриевского месторождения; 5 – точка начала кипения пластовой нефти

ной нефти практически не зависит от способа их определения (рис. 5.16, 5.17).

2. При увеличении количества растворенного газа, давления, температуры значения газосодержания, объемного коэффициента, плотности сепарированной нефти, полученные по данным дифференциального разгазирования при пластовой температуре, возрастают по сравнению с параметрами, определенными в результате ступенчатой сепарации (см. рис. 5.16, 5.17). Это связано с тем, что при высоких температуре и давлении легкокипящие фракции группы C_5+ пластовой нефти интенсивно испаряются в газовую fazу на каждой ступени дифференциального разгазирования и удаляются вместе с газом. В результате этого увеличивается плотность и уменьшается объем дегазированной нефти, что приводит к завышению значений объемного коэффициента и газосодержания пластовой нефти. Использование полученного таким образом объемно-

го коэффициента при подсчете геологических запасов нефти приведет к их существенному занижению.

В заключение данного раздела коснемся методического вопроса, связанного с определением запасов нефти по данным объемного коэффициента, вычисленного по результатам ступенчатой сепарации. Получается, что существует зависимость между схемой сепарации (дегазации) нефти и ее геологическими запасами. Однако геологические запасы нефти являются объективной реальностью и определяются пластовыми условиями, компонентным составом и не зависят от реализованной технологии добычи, а также промысловой обработки добываемого сырья. В этом аспекте представляется правильным применение при подсчете запасов конденсата, проектировании разработки и эксплуатации газо-конденсатных залежей понятия "потенциальное содержание группы C_5+ в пластовом газе".

5.9. Единый подход к определению геологических запасов нефти, газа и конденсата¹

Подсчет запасов газа и конденсата (C_5+) в газоконденсатных залежах осуществляют с использованием коэффициента сверхсжимаемости пластового газа z и потенциального содержания компонентов группы C_5+ в пластовой смеси.

Запасы нефти и растворенного газа подсчитывают на основе данных об объемном коэффициенте и газосодержания пластовой нефти.

Таким образом, подсчет запасов сырья на нефтяных и газоконденсатных объектах проводится на основе разных методических подходов. Вместе с тем, исследования пластовых смесей глубокопогруженных залежей показывают, что нефтяные системы могут содержать растворенного газа до $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а газоконденсатные – конденсата до $1000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и более. Критические температуры таких флюидов близки к пластовым, и, вследствие этого, сближаются физические свойства нефтяных и газоконденсатных систем. При этом небольшое изменение газосодержания при отборе глубинных пластовых и траповых проб может привести к неверной идентификации типа залежи. На такую возможность ранее обращено внимание в монографии [21].

Подобные пластовые смеси обнаружены в глубокопогруженных отложениях Днепровско-Донецкой и Прикаспийской нефтегазоносных провинций. В связи с этим целесообразно проводить исследования и подсчет запасов сырья подобных систем на единой методологической основе. С этих позиций пластовые смеси нефтяных и газоконденсатных залежей независимо от их фазового состояния следует рассматривать как многокомпонентные системы, состоящие из газообразных компо-

¹ По результатам совместных исследований с Г.П. Былинкиным [3].

нентов (N_2 + редкие, CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$) и компонентов группы C_5^+ . При таком подходе в основу подсчета геологических запасов нефти, газа и конденсата должны быть положены плотность смеси при пластовых термобарических условиях и ее компонентный состав.

Независимо от фазового состояния пластовой смеси геологические запасы газовых компонентов и группы C_5^+ должны рассчитываться по простой универсальной формуле

$$Q_i = V \rho_{\text{пл}} g_i , \quad (5.75)$$

где Q — масса (запасы); i — индекс, идентифицирующий либо отдельный компонент смеси, либо их группу, в том числе смесь компонентов группы C_5^+ или газов; V — поровый объем, занимаемый пластовой смесью (без учета остаточных нефти и воды); $\rho_{\text{пл}}$ — плотность смеси при начальных пластовых термобарических условиях; g — массовая доля рассматриваемых компонентов в пластовой смеси.

Переход от массы газовых компонентов к объему в стандартных условиях осуществляется делением массы на плотность при 0,1 МПа и 20 °C.

При изменении состава пластовой смеси по глубине залежи (например, Караганакское нефтегазоконденсатное месторождение) или по площади (Астраханское газоконденсатное месторождение) подсчет запасов осуществляется по отдельным однородным по составу пластовой смеси фрагментам с последующим суммированием.

5.10. Изменение состава пластовой смеси по глубине залежи¹

В залежах с большой толщиной продуктивного горизонта гравитационные силы могут оказывать существенное влияние на распределение компонентов флюида по глубине. В месторождениях такого типа под действием сил гравитации с течением времени происходит изменение состава пластовой смеси таким образом, что в нижней части пласта будут находиться преимущественно тяжелые, а в верхней преимущественно легкие компоненты. В силу этого пластовый флюид в нижней части может представлять собой, например, нефть с большим количеством растворенных газовых углеводородов, а в верхней — газоконденсатную систему.

Традиционный подход к определению компонентного состава месторождения подразумевает некоторый усредненный состав. В случае залежей с большой толщиной продуктивного пласта это может привести к неверным представлениям о фазовом состоянии пластовой смеси, скажется на оценке запасов углеводородов.

¹ По результатам совместных исследований с Н.Г. Вафиной [17].

Первое сообщение о прогнозировании изменения состава углеводородов по разрезу залежи было опубликовано Сейджем и Лейси в 1939 г., которые отмечали, что разделение компонентов смеси пропорционально их молекулярным массам.

А.Ю. Намиот (1954 г.) выполнил расчеты для смесей, моделирующих нефти разного состава. Был сделан вывод о том, что силы гравитации должны оказывать заметное влияние на состав нефтей, которые содержат значительные количества асфальто-смолистых веществ, легких компонентов и растворенного газа. Отмечалось, что состав нефтей, состоящих только из легких жидкых углеводородов, незначительно изменяется по глубине. Более сильное влияние гравитации на состав легких нефтей следует ожидать при состоянии, близком к критическому.

В связи с выяснением причин изменения свойств флюида по разрезу Караганакского нефтегазоконденсатного месторождения сотрудниками ВолгоУралНИПИгаза были выполнены соответствующие расчеты. Вычисления проводились по упрощенной методике: изменение компонентного состава по глубине h залежи рассчитывалось по формуле Больцмана с использованием следующего выражения:

$$\eta_i(h) = \frac{\eta_i(h_0) \exp \{M_i g(h-h_0)/(RT)\}}{\sum_{i=1}^N \eta_i(h_0) \exp \{M_i g(h-h_0)/(RT)\}}, \quad (5.76)$$

где $\eta_i(h)$ — молярная доля i -го компонента смеси на глубине h ; M_i — молекулярная масса; g — ускорение свободного падения; R — универсальная газовая постоянная.

Недостатком методики, как представляется, является то, что компоненты смеси считаются независимыми друг от друга. Это предположение не учитывает реальных свойств смеси и полностью справедливо только для идеального газа.

В работе [17] предложен более точный метод расчета изменения компонентного состава и давления по глубине залежи. Метод основывается на строгих соотношениях термодинамики и более корректном учете реальных свойств флюидов. Его можно использовать при подсчете запасов нефти, газа, газового конденсата, отдельных компонентов смеси, а также при решении вопроса о наличии газонефтяного контакта и предсказания состава нефти.

Исходные соотношения

Итак, рассмотрим изолированную углеводородную залежь и будем считать, что во всем ее объеме установилось состояние термодинамического равновесия. Здесь сразу надо отметить, что рассмотрение будет справедливо только по отношению к залежам, находящимся в состоянии

термодинамического равновесия. Для месторождений, геологические процессы формирования которых еще не вполне завершены, приводимые далее соотношения не будут справедливы.

В соответствии с законами термодинамики в случае равновесия в потенциальном поле химический потенциал μ_i^* каждого компонента смеси с учетом гравитационного слагаемого постоянен по высоте:

$$\mu_i^* = \mu_i - M_i g h = \text{const}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5.77)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента смеси в отсутствие внешнего поля; M_i — молекулярная масса i -го компонента; h — текущая глубина залежи; n — число компонентов смеси. Химический потенциал

$$\mu_i = RT \ln f_i + \mu_i^{(0)} (p = 1, T), \quad (5.78)$$

где f_i — летучесть i -го компонента смеси, $\mu_i^{(0)} (p=1, T)$ — химический потенциал чистого i -го компонента в идеально-газовом состоянии при единичном давлении и температуре T . В свою очередь, летучести f_i компонентов смеси рассчитываются по уравнению состояния с использованием известных соотношений (см. гл. 2).

Условия (5.77) для двух значений глубин h_1 и h_2 имеют вид

$$\mu_i^*(h_2) = \mu_i^*(h_1) \quad (5.79)$$

или

$$\mu_i(h_2) - M_i g h_2 = \mu_i(h_1) - M_i g h_1. \quad (5.80)$$

Отсюда, зная значения химического потенциала $\mu_i(h_1)$ на глубине h_1 , можно найти его значение на глубине h_2 по формуле

$$\mu_i(h_2) = \mu_i(h_1) - M_i g (h_1 - h_2). \quad (5.81)$$

Более удобно иметь дело не с химическим потенциалом, а непосредственно с летучестями f_i . Подставляя выражение для μ_i в форме (5.78) в уравнение (5.81), получаем следующую формулу для пересчета летучностей с глубины h_1 на глубину h_2 :

$$f_i(h_2) = f_i(h_1) \exp \left\{ -\frac{M_i g}{R T} (h_2 - h_1) \right\}. \quad (5.82)$$

Метод решения

Значение химического потенциала зависит от компонентного состава смеси и давления p . Учитывая это, запишем условие (5.79) в виде

$$\begin{aligned} \mu_i^*(y_1(h_2), y_2(h_2), \dots, y_n(h_2), p(h_2)) &= \\ = \mu_i^*(y_1(h_1), y_2(h_1), \dots, y_n(h_1), p(h_1)), \end{aligned} \quad (5.83)$$

где $y_i(h)$ и $p(h)$ – соответственно молярная доля i -го компонента в смеси и давление на глубине h ; n – число компонентов смеси.

Таким образом, если известен компонентный состав y_1, y_2, \dots, y_n смеси и давление p на некоторой глубине h_1 , то по ним с использованием уравнения (5.78) можно рассчитать химический потенциал $\mu_i(h_1)$ на этой глубине. Подставляя найденное значение $\mu_i(h_1)$ и конкретные значения h_1 и h_2 в формулу (5.81), можно определить правую часть этого уравнения. Обозначая значение правой части как D_i , получаем

$$\mu_i(y_1(h_2), y_2(h_2), \dots, y_n(h_2), p(h_2)) = D_i. \quad (5.84)$$

Воспользовавшись формулой пересчета (5.82), аналогичное можно проделать и в отношении летучестей. В результате получаем

$$f_i(y_1(h_2), y_2(h_2), \dots, y_n(h_2), p(h_2)) = C_i, \quad (5.85)$$

где C_i – значение правой части уравнения (5.82).

Система (5.84) состоит из n уравнений. То же самое справедливо и для (5.85). Неизвестными величинами являются молярные доли y_1, y_2, \dots, y_n и давление p , т.е. всего $n+1$ неизвестных.

Здесь надо иметь в виду, что справедливо естественное условие нормировки

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1. \quad (5.86)$$

и поэтому y_n , например, можно выразить через первые $n-1$ молярные доли:

$$y_n = y_n(y_1, y_2, \dots, y_{n-1}) = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} y_i. \quad (5.87)$$

В силу этого за неизвестные системы уравнений (5.84) следует считать величины $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, p$, т.е. всего n неизвестных. Таким образом, число уравнений и число неизвестных совпадают.

Алгоритм

Рассмотрим алгоритм решения задачи. Для начала необходимо по известному компонентному составу y_1, y_2, \dots, y_n рассчитать летучести на глубине h_1 . После этого правая часть уравнений системы (5.85) становится определенной. Система уравнений (5.85) решается относительно неизвестных $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, p$, для чего используется метод Ньютона.

Введем обозначения

$$F_i(y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, p) \equiv f_i(y_1, y_2, \dots, y_n(y_1, \dots, y_{n-1}), p) \quad (5.88)$$

и разложив функции F_i с точностью до членов первого порядка, запишем (5.85) в виде

$$\begin{aligned} F_i(y_1^*, y_2^*, \dots, y_{n-1}^*, p^*) + \frac{\partial F_i}{\partial y_1} \Delta y_1 + \frac{\partial F_i}{\partial y_2} \Delta y_2 + \\ + \frac{\partial F_i}{\partial y_{n-1}} \Delta y_{n-1} + \frac{\partial F_i}{\partial p} \Delta p = C_i, \end{aligned} \quad (5.89)$$

где $y_1^*, y_2^*, \dots, y_{n-1}^*, p^*$ – соответственно молярные доли компонентов смеси и давление на глубине h_1 ; $\Delta y_1, \dots, \Delta y_{n-1}, \Delta p$ – изменение этих величин при переходе от глубины h_1 к глубине h_2 .

Производные

$$\frac{\partial F_i}{\partial y_j} = \frac{\partial f_i}{\partial y_j} + \frac{\partial f_i}{\partial y_n} \frac{\partial y_n}{\partial y_j}, \quad i, j=1, \dots, n-1, \quad (5.90)$$

где с учетом выражения (5.87) имеем

$$\frac{\partial y_n}{\partial y_j} = -1. \quad (5.91)$$

Система (5.89) в векторном виде записывается как

$$F(x) + A \cdot (\Delta x) = 0. \quad (5.92)$$

где векторы x и F , а также матрица A определены следующим образом:

$$x = \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_{n-1} \\ p \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_n \end{pmatrix}, \quad (5.93)$$

$$A = \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial F_1}{\partial y_1} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_1}{\partial p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_n}{\partial y_1} & \frac{\partial F_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial y_{n-1}} & \frac{\partial F_n}{\partial p} \end{array} \right).$$

Найденные в результате решения системы (5.92) неизвестные служат новым приближением в итерационном процессе. Итерации повторяются до тех пор, пока значения переменных, полученных на очередном шаге, не будут отличаться от переменных, полученных на предыдущем шаге меньше, чем на некоторую заданную величину.

В конкретных расчетах учитывается тот факт, что температура в за- лежи возрастает с глубиной. Это достигается путем разбиения продуктивного горизонта на ряд интервалов малой толщины. При этом темпе- ратура внутри каждого интервала считается постоянной. Пересчет моляр- ных долей компонентов смеси и давления от одного интервала к друго- му осуществляется последовательно до нужного значения глубины.

Метод определения глубины газонефтяного контакта

Предложенная методика позволяет по единичной пробе газа, взятой с некоторой глубинной отметки, расчетным путем определить положение границы контакта газ – нефть. Метод заключается в построении в коор- динатах глубина–давление ветвей, соответствующих газовой и жидкой фазам. Их построение осуществляется следующим образом.

Сначала по пробе газа, взятой с некоторой глубины, рассчитываются летучести компонентов. Затем решается система уравнений (5.92) и строятся кривые изменения давления по глубине в газовой $p_g = p_g(h)$ и жидкой $p_l = p_l(h)$ фазах (рис. 5.18). В первом случае, из трех действительных корней (по плотности) уравнения состояния выбирается минимальный положительный, а во втором – наибольший положительный корень. Точка пересечения кривых $p_g(h)$ и $p_l(h)$ определяет глубину границы контакта газ – нефть. Выше точки контакта реализуется состояние, соответствующее газовой ветви, ниже – жидкости. Заметим, что более крутой наклон $p_l(h)$ чем $p_g(h)$ в координатах давление – глубина объясняется большей плотностью жидкости. На глубине, соот- ветствующей границе газонефтяного контакта, можно рассчитать соста- вы сосуществующих фаз.

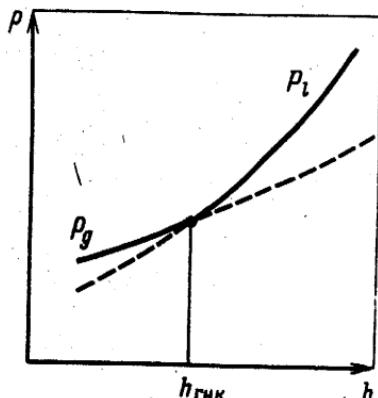


Рис. 5.18. Кривые изменения давления в газовой (p_g) и жидкой (p_l) фазах.

Пунктирная линия обозначает нереализуе- мую область давлений

Пример расчета

По рассмотренной методике было рассчитано изменение давления и состава модельной смеси при увеличении глубины от отметки h_0 более чем на 1000 м. Смесь моделировалась девятью компонентами. Результаты расчетов приведены в табл. 5.11.

Результаты вычислений показывают, что содержание ундекана, моделирующего в расчетах группу C_{5+} , изменяется с глубиной от 5,98 (глубина h_0) до 8,95 (глубина $h_0 + 1000$), т.е. возрастает в 1,5 раза. Молярная доля метана в смеси при этом уменьшается на 4 %.

Таким образом, в залежах с большим этажом продуктивного горизонта (типа Караганакского, Вуктылского, Карадагского месторождений) происходит существенное изменение молярного состава высококипящих углеводородов по глубине. Это соответствует выводу Г.С. Степановой, что под влиянием гравитации пластовая смесь у кровли может представлять газоконденсатную систему, а в нижней части залежи — легкую нефть с большим количеством растворенных в ней углеводородов. При этом переход от газоконденсатной к газонефтяной системе может осуществляться без образования поверхностей раздела.

Таблица 5.11

Изменение состава и давления по глубине

Параметры	Абсолютная отметка, м					
	h_0	$h_0 + 200$	$h_0 + 400$	$h_0 + 600$	$h_0 + 800$	$h_0 + 1000$
Молярная доля компонентов в смеси:						
H_2S	3,69	3,76	3,83	3,9	3,96	4,02
CO_2	4,79	4,86	4,93	5	5,07	5,14
N_2	0,7	0,7	0,69	0,69	0,69	0,69
CH_4	75,4	74,58	73,73	72,88	72,05	71,21
C_2H_6	5,45	5,48	5,52	5,54	5,56	5,58
C_3H_8	2,62	2,67	2,72	2,76	2,8	2,84
$i-C_4H_{10}$	0,43	0,44	0,45	0,47	0,48	0,49
$n-C_4H_{10}$	0,94	0,97	1	1,03	1,05	1,08
$n-C_{11}H_{24}$	5,98	6,54	7,13	7,73	8,34	8,95
Температура, К	343	345,8	348,6	351,4	354,2	357
Давление, МПа	58,1	59	59,9	60,8	61,7	62,7

Глава 6

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО

6.1. Твердая фаза в процессах добычи природных углеводородов

В процессах разработки месторождений нефти и газа часто сталкиваются с образованием твердой фазы в результате выпадения парафинов, асфальто-смолистых веществ, солей, а также некоторых отдельных компонентов, входящих в состав углеводородных флюидов. В условиях низких температур нередко происходит образование гидратов природных газов. В большинстве случаев выпадение твердой фазы – явление негативное. С другой стороны в нефтехимической промышленности специально разрабатываются процессы по выделению ценных твердых компонентов из углеводородного сырья.

С проблемой образования парафинов чаще всего имеют дело при добыче и транспорте нефти. Парафины могут отлагаться в стволе скважины, призабойной зоне пласта, наземных коммуникациях и аппаратах, что ведет к серьезным технологическим осложнениям, проявляющимся в уменьшении дебитов скважин, закупоривании труб. Борьба с парафинами требует применения дорогостоящих реагентов и выполнения специальных ремонтных работ, что существенно удорожает добычу нефти.

Выпадение парафинов может начаться в любой точке технологической схемы, где происходит охлаждение нефти. Чем выше содержание в нефти тяжелых компонентов, тем при более высокой температуре начинается выпадение парафинов. Кристаллизация парафинов происходит также и в случае дегазации нефти, поскольку выделение из нефти легких компонентов приводит к утяжелению ее состава, что увеличивает вероятность образования твердых парафинов.

Отложение парафинов зачастую сопровождается отложением асфальтенов и смол, которые более стойки к механическому разрушению, чем парафины. Асфальтосмолистые вещества с трудом поддаются физическим и химическим воздействиям. Это делает борьбу с отложениями еще более трудной.

Круг проблем, связанных с образованием твердых парафинов, не ограничивается областью добычи и переработки нефти. Выпадение парафинов возможно и из газового конденсата. Так конденсат, выделяемый в процессе низкотемпературной сепарации, в некоторых случаях содержит такое количество тяжелых компонентов, при котором возникает непосредственная опасность образования парафинов. К этому кругу задач можно отнести также вопросы оценки качества дизельных и авиационных топлив в смысле их устойчивости к замерзанию. Выделение из называемых нефтепродуктов даже небольшого количества твердых парафи-

нов приводит к закупорке трубопроводов, фильтров топливной системы двигателя, что может создать аварийные ситуации.

В процессах криогенной переработки природного газа возможно выделение в твердую фазу отдельных компонентов исходного флюида. В частности, образование твердого диоксида углерода в криогенных аппаратах усложняет эксплуатацию установок низкотемпературного выделения гелия, а также установок по сжижению природного газа.

Таким образом, при добыче нефти и газа на протяжении всей технологической цепочки, от пласта до установок по переработке сырья существует возможность выпадения и последующего накопления твердой фазы того или иного состава. В этой связи с целью предупреждения названных процессов и борьбы с ними необходимо обладать определенными знаниями и навыками по предсказанию термодинамических условий образования твердой фазы.

6.2. Основы расчета фазового равновесия жидкость – твердое тело

Условие фазового равновесия

Рассмотрим выпадение в твердую фазу только одного, i -го компонента. Условие фазового равновесия записывается в виде равенства химических потенциалов этого компонента в жидком растворе и в твердой фазе:

$$\mu_i^L \text{ (раствор)} = \mu_i^S \text{ (чистый)}, \quad (6.1)$$

где индексы "L" и "S" обозначают, соответственно, жидкую и твердую фазы.

При решении ряда задач расчёта фазового равновесия неудобно оперировать абсолютными значениями химических потенциалов. Поще использовать разность химических потенциалов. Поэтому вычтем из обеих частей равенства (6.1) химический потенциал жидкости, состоящей только из чистого i -го компонента и получим

$$\mu_i^L \text{ (раствор)} - \mu_i^L \text{ (чистый)} = \mu_i^S \text{ (чистый)} - \mu_i^L \text{ (чистый)}. \quad (6.2)$$

Возникает вопрос: при всех ли температурах и давлениях, при которых рассчитывается фазовое равновесие, i -й компонент находится в жидком состоянии, и всегда ли можно вычислить его химический потенциал μ_i^L (чистый).

Действительно, при некоторых достаточно низких температурах этот i -й компонент будет находиться в твердом состоянии. В этом случае поступим просто, а именно, будем трактовать μ_i^L (чистый) как химический потенциал i -го компонента в переохлажденном жидком состоянии.

Левую часть равенства (6.2) с учётом определения коэффициента активности γ_i можно записать как $R T \ln (\gamma_i x_i)$, где x_i -- молярная доля

i-го компонента в жидкости. Правую часть равенства будем далее обозначать $\Delta \mu_i^{S-L}$, т.е. по определению

$$\Delta \mu_i^{S-L} \equiv \mu_i^S \text{ (чистый)} - \mu_i^L \text{ (чистый)}. \quad (6.3)$$

С учетом этих определений условие фазового равновесия принимает вид

$$RT \ln(\gamma_i x_i) = \Delta \mu_i^{S-L}(T, p). \quad (6.4)$$

Расчет $\Delta \mu_i^{S-L}$

Рассчитаем $\Delta \mu_i^{S-L}$. Величина $\Delta \mu_i^{S-L}(T, p)$ показывает, насколько различаются химические потенциалы однокомпонентного вещества в твердом и в переохлажденном жидком состояниях при данных температуре T и давлении p .

Представим себе фазовую диаграмму чистого вещества в координатах $p - T$ (рис. 6.1, а; кривые 1, 2, 3 соответствуют сублимации, плавлению, кипению). На линии $S-L$ -равновесия (равновесия твердое тело — жидкость), берущей начало в тройной точке t , химические потенциалы чистого вещества в твердом и жидком состояниях равны. Но чем сильнее состояние системы, характеризуемое температурой T и давлением p , отклоняется от $S-L$ -кривой в сторону низких температур и высоких давлений, тем больше разность химических потенциалов $\Delta \mu_i^{S-L}(T, p)$ будет отличаться от нуля.

Для вычисления $\Delta \mu_i^{S-L}(T, p)$ воспользуемся дифференциальным соотношением, связывающим изменение химического потенциала с изменениями температуры и давления

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp, \quad (6.5)$$

где s_i и v_i — соответственно молярные энтропия и объем *i*-го компонента.

Интегрирование будем вести от тройной точки t до заданной точки с координатами T, p по пути, показанному стрелками на рис. 6.1, б. Интегрируя (6.5), для случая твердой фазы получаем

$$\mu_i^S(T, p) - \mu_i^S(T_t, p_t) = - \int_{T_t}^T s_i^S dT + \int_{p_t}^p v_i^S dp. \quad (6.6)$$

Для жидкой фазы имеем аналогичное соотношение

$$\mu_i^L(T, p) - \mu_i^L(T_t, p_t) = - \int_{T_t}^T s_i^L dT + \int_{p_t}^p v_i^L dp, \quad (6.7)$$

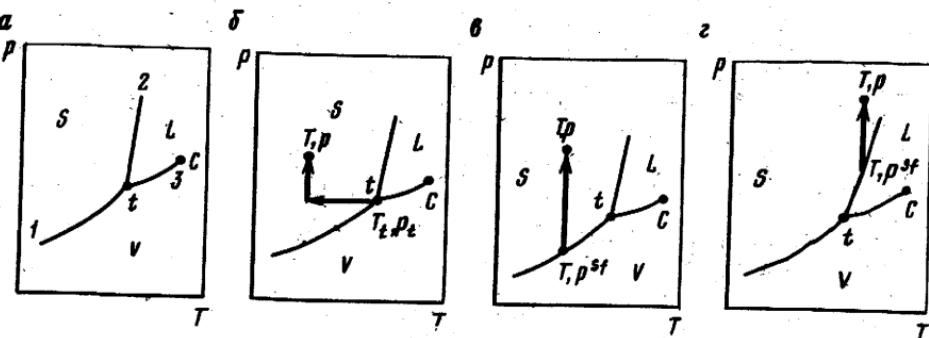


Рис. 6.1. Фазовая диаграмма для расчета химического потенциала твердой фазы

где величины s_i^L и v_i^L – относятся к состоянию переохлажденной жидкости и определяются путем экстраполяции соответствующих параметров жидкости в рассматриваемую область термобарических условий.

В тройной точке химические потенциалы μ_i^S (T_t, p_t) и μ_i^L (T_t, p_t) равны. Учитывая это и используя соотношение (6.6), из выражения (6.7) получаем

$$\Delta \mu_i^{S-L}(T, p) = - \int_{T_t}^T \Delta s_i^{S-L} dT + \int_{p_t}^p \Delta v_i^{S-L} dp, \quad (6.8)$$

где Δs_i^{S-L} и Δv_i^{S-L} – разность соответствующих величин в твердой и жидкой фазах.

Для изобарического процесса можно записать

$$ds = \frac{c_p}{T} dT. \quad (6.9)$$

Это соотношение легко получается из определения изобарной теплоемкости

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (6.10)$$

равной, как известно, отношению полученной системой теплоты TdS к изменению температуры dT .

Имея в виду формулу (6.9), для разности молярных энтропий можно записать

$$\Delta s_i^{S-L}(T) = \Delta s_i^{S-L}(T_t) + \int_{T_t}^T \frac{\Delta c_{p_i}^{S-L}}{T} dT, \quad (6.11)$$

где $\Delta c_{p_i}^{S-L}$ – разность изобарных молярных теплоемкостей i -го компонента в твердом и жидкоком состояниях.

При небольших отклонениях параметров системы от тройной точки свойства жидкости и твердого тела изменяются незначительно. В силу этого будем считать, что молярные объемы v_i^S и v_i^L , а следовательно, и их разность Δv_i^{S-L} не зависят от температуры. То же будем предполагать относительно $\Delta c_{p_i}^{S-L}$. Кроме того, будем считать жидкость и твердое тело несжимаемыми. Это означает, что величины v_p , s_p , c_{p_i} для каждой из фаз не зависят от давления. С учетом сделанных предположений для выражения (6.11) имеем

$$\Delta s_i^{S-L}(T) = \Delta s_i^{S-L}(T_t) + \Delta c_{p_i}^{S-L} \ln \frac{T}{T_t}. \quad (6.12)$$

Подставляя далее выражение (6.12) в формулу (6.8) и выполняя интегрирование, получаем

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i^{S-L}(T, p) = & -\Delta s_i^{S-L}(T_t) [T - T_t] - \Delta c_{p_i}^{S-L}(T_t) \times \\ & \times T \ln \frac{T}{T_t} + \Delta c_{p_i}^{S-L}(T_t) [T - T_t] + \Delta v_i^{S-L}(T_t) [p - p_t]. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Заметим теперь, что для фиксированного давления можно записать

$$dh = Tds, \quad (6.14)$$

где h – молярная энталпия. С учетом этого для разности молярных энтропий имеем формулу

$$\Delta s_i^{S-L}(T_t) = \Delta h_i^{S-L}(T_t)/T_t, \quad (6.15)$$

подстановка которой в выражение (6.13) позволяет перейти к использованию вместо разности молярных энтропий Δs_i^{S-L} более осозаемой физической величины Δh_i^{S-L} – разности молярных энталпий. Значение Δh_i^{S-L} по абсолютной величине равно теплоте плавления моля i -го компонента, но эта величина имеет отрицательное значение, поскольку энталпия твердого тела меньше энталпии жидкости.

Итоговые соотношения

Подставив выражение (6.13) в формулу (6.4), получим соотношение, определяющее равновесие твердой фазы, состоящей из чистого i -го компонента с жидким раствором:

$$\begin{aligned} RT \ln (\gamma_i x_i) = & \Delta h_i^{S-L}(T_t) [1 - \frac{T}{T_t}] - \Delta c_{p_i}^{S-L}(T_t) T \ln \frac{T}{T_t} + \\ & + \Delta \delta_{p_i}^{S-L}(T_t) [T - T_t] + \Delta v_i^{S-L}(T_t) [p - p_t]. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Это уравнение часто используется также в усеченном виде:

$$RT \ln(\gamma_i x_i) = \Delta h_i^{S-L}(T_{m_i}) [1 - \frac{T}{T_{m_i}}], \quad (6.17)$$

где T_{m_i} — температура плавления (величина, близкая к T_t).

Последнее уравнение получено из выражения (6.16) путем разложения $\ln(T/T_t)$ в ряд и взаимного сокращения второго и третьего слагаемых уравнения (6.16). При этом пренебрегали также четвертым слагаемым, что можно делать в случае невысоких давлений.

Решаемые задачи

Уравнения (6.16) и (6.17) используются для решения двух задач: для определения температуры выпадения однокомпонентной твердой фазы из многокомпонентной жидкости, а также для расчета растворимости индивидуального твердого компонента в некотором растворителе.

В первом случае для решения задачи необходимо задать состав жидкости, из которой выделяется твердая фаза, и решить уравнение (6.16) и (6.17) относительно температуры T . А именно, уравнение (6.17) дает

$$T = \frac{\Delta h_i^{S-L}(T_{m_i}) - RT \ln(\gamma_i x_i)}{\Delta h_i^{S-L}(T_{m_i})/T_{m_i}}. \quad (6.18)$$

Примеры решения задач этого типа приводятся в следующем разделе.

Для решения второй задачи необходимо задать состав растворителя и температуру, а уравнение (6.16) или (6.17) нужно решать относительно x_i — молярного содержания растворяемого вещества в жидкой фазе. Если жидкость считать идеальным раствором, то искомые величины выражаются в явном виде. Из уравнения (6.17), например, имеем

$$x_i = \exp \left[\frac{\Delta h_i^{S-L}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right) \right]. \quad (6.19)$$

Другой вид уравнения фазового равновесия

В уравнение (6.16) входят термодинамические характеристики i -го компонента в тройной точке: это температура плавления T_t , разность молярных энталпий Δh_i^{S-L} , а также Δc_i^{S-L} , Δv_i^{S-L} , p_t , т.е. довольно большое число экспериментально определяемых величин.

В расчетах фазового равновесия чистого твердого вещества с жидкостью или газом используется и другой вид записи уравнения фазового равновесия, в котором вместо характеристик выпадающего компонента в тройной точке фигурирует давление сублимации p_i^{Sf} и молярный объем твердого тела v_i^S .

Приведем вывод этого уравнения. Будем исходить из уравнения (6.1) и дифференциального соотношения (6.5). В отличие от предшествующего случая, в котором путь интегрирования берет начало в тройной точке (см. рис. 6.1, б), здесь интегрирование осуществляется от некоторой точки p_i^{Sf} на кривой сублимации (либо плавления) до интересующей нас точки T, p . В данном случае интегрирование проводится при фиксированной температуре. Следует заметить, что выбор кривой сублимации (либо плавления) зависит от температуры T . Это хорошо видно из рис. 6.1, в, г.

Интегрируя по указанному пути, получаем

$$\mu_i^S(T, p) = \mu_i^f(T, p^{Sf}) + \int_{p^{Sf}}^p v_i^S(T, p) dp. \quad (6.20)$$

Если считать твердую fazу несжимаемой (т.е. полагать v_i^S постоянным), то интеграл упрощается до вида $v_i^S(p - p^{Sf})$.

Переходя далее от химических потенциалов к летучестям, получаем

$$RT \ln \frac{f_i^S(T, p)}{f_i^f(T, p^{Sf})} = v_i^S(p - p^{Sf}), \quad (6.21)$$

где f_i^f — летучесть однокомпонентного флюида при давлении сублимации (плавления).

Имея в виду, что летучести компонентов f_i^S, f_i^L в твердой и жидкой фазах равны, условие равновесия чистого твердого вещества с жидким раствором можно записать в виде

$$RT \ln \frac{f_i^L(T, p)}{f_i^f(T, p^{Sf})} = v_i^S(p - p^{Sf}). \quad (6.22)$$

Заметим, что все фигурирующие в этом уравнении летучести можно рассчитать, например, по уравнению состояния или каким-либо другим способом.

6.3. Примеры расчета

Проиллюстрируем методы расчета выпадения однокомпонентной твердой фазы тремя примерами. В этих примерах будем описывать

флюид уравнениями идеального и регулярного растворов, а также с помощью уравнений модели ЮНИФАК.

Случай идеального раствора

Рассчитаем температуру выпадения твердого α -эйкозана ($C_{20}H_{42}$) из его раствора в этилбензоле. Молярные доли α -эйкозана и этилбензола в жидкой фазе равны 0,204 и 0,796, соответственно. Температура плавления эйкозана $T_{m_1} = 309,8\text{ К}$, энタルпия плавления $\Delta h_1^{S-L} = -69920 \text{ Дж/моль}$.

Будем считать жидкость идеальным раствором и исходить из формулы (6.18). Подставляя в эту формулу указанные значения параметров, получаем $T = -69920 / (-69920/309,8 + 8,31 \ln 0,204) = 292,7 \text{ К}$.

Для сравнения заметим, что экспериментально определенная температура выпадения твердого α -эйкозана равна 293,9 К. В данном случае погрешность расчета невелика и составляет всего 1,2 К.

Расчет по модели регулярного раствора

Рассчитаем температуру выпадения твердого α -эйкозана из того же раствора. В данном случае будем считать жидкость регулярным раствором.

В теории регулярного раствора коэффициенты активности компонентов рассчитываются по формуле

$$RT \ln \gamma_i = v_i (\delta_i - \bar{\delta})^2, \quad (6.23)$$

где v_i — молярный объем i -го компонента в жидким состоянии; δ_i — параметр растворимости Гильдебранда. Параметр $\bar{\delta}$ определяется суммированием:

$$\bar{\delta} = \sum_k \Phi_k \delta_k, \quad (6.24)$$

где $\Phi_i = x_i v_i / \sum_k (x_k v_k)$ — объемная доля i -го компонента в жидкости.

Подставляя выражение (6.23) в формулу (6.18) и решая полученное уравнение относительно температуры выпадения твердой фазы, получаем

$$T = \frac{\Delta h_1^{S-L} - v_1 (\delta_1 - \bar{\delta})^2}{\Delta h_1^{S-L} / T_{m_1} + R \ln x_1}.$$

Параметры растворимости компонентов, их молярные объемы, а также промежуточные результаты расчета коэффициентов активности представлены ниже.

Компонент	Эйкозан	Этилбензол
Исходные данные:		
молярная доля	0,204	0,796
$v_f, \text{м}^3/\text{моль}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
$\delta_f, (\text{Дж}/\text{м}^3) 1/2$	16553	17965
Расчетные параметры уравнения (6.23):		
Φ_f	0,427	0,573
δ	17362	17362
γ_i	1,101	1,018

В результате расчетов получаем, что температура выпадения равна 293,7 К. Таким образом, учет неидеальности жидкости по модели регулярного раствора позволил уменьшить погрешность расчета с 1,2 до 0,2 К.

Пример использования модели ЮНИФАК

Пусть задан состав бинарной жидкости, состоящей из *n*-декана ($C_{10}H_{22}$) и *n*-бутана (C_4H_{10}). Рассчитаем температуру выпадения твердого *n*-декана из этого раствора с использованием уравнений модели ЮНИФАК. Данные из расчетов: температура плавления *n*-декана $T_m = -243,5$ К, разность молярных энталпий $\Delta h_1^{S-L} = -28600$ Дж/моль.

Коэффициенты активности компонентов в модели ЮНИФАК рассчитываются по формуле:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{комб}} + \ln \gamma_i^{\text{ост}}. \quad (6.25)$$

Подставляя вычисленное значение γ_i в выражение (6.18), можно получить искомую температуру. Особенностью расчета по уравнению (6.18) в случае неидеального раствора является то, что его правая часть тоже зависит от T , поскольку коэффициент активности γ_i является функцией температуры. Выразить здесь температуру T в явном виде из уравнения (6.18) нельзя. Поэтому будем определять ее методом последовательных приближений по следующей процедуре:

1. В качестве начального приближения для температуры T берется температура плавления декана ($T = 243,5$ К).

2. С использованием уравнений модели ЮНИФАК [см. формулу (6.25)] рассчитываются коэффициенты активности компонентов γ_i при температуре T .

3. По формуле (6.18) вычисляется новое значение температуры T . Если полученное значение T отличается от предыдущего на величину, большую чем 0,01 К, то расчеты повторяются, начиная с п. 2. Если же

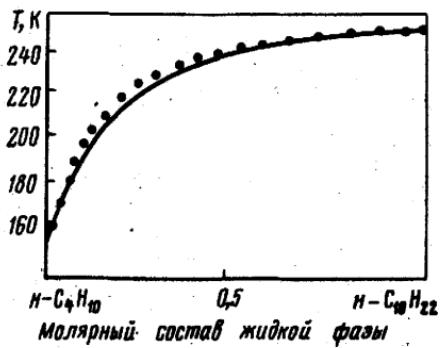


Рис. 6.2. Условия выпадения н-декана, растворенного в н-бутане.
Сплошная кривая — расчет; точки — эксперимент

новое значение T отличается на меньшую величину, то будем считать, что это значение и есть температура выпадения твердой фазы.

Результаты расчета и соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 6.2. Как видно из рисунка, погрешность расчета температуры выпадения твердой фазы в данном случае не превышает 4–5 К.

6.4. Расчет условий образования твердого диоксида углерода

В этом разделе в качестве более сложного примера расчета условий образования твердой фазы будет рассмотрена задача о выпадении диоксида углерода CO_2 из сжиженного природного газа. Задача представляет интерес в двух отношениях:

во-первых, как пример решения конкретной технологической задачи (такая задача возникает при проектировании процессов сжижения и разделения природных газов. В этих процессах при криогенных температурах диоксид углерода может выпадать в твердую фазу, что нарушает нормальный технологический режим работы криогенных аппаратов);

во-вторых, данная задача интересна в теоретическом плане. (Это связано с тем, что в зависимости от термобарических условий углеводородный флюид может находиться как в однофазном состоянии (либо жидким, либо газовым), так и в двухфазном ("парожидкостном") состоянии. Такая особенность обуславливает некоторые трудности при расчете условий образования твердой фазы. Случай выпадения твердого CO_2 из парожидкостной системы служит простейшей иллюстрацией метода расчета трехфазного равновесия. Здесь же постараемся обратить внимание на все тонкости расчетов).

Помимо прочего, данный пример полезен и в методическом плане, поскольку он демонстрирует нужную последовательность шагов решения такого рода задач.

Рассмотрим следующие основные этапы: постановка задачи; обдумывание метода расчета; выбор подходящих уравнений для описания

фаз; уточнение параметров модели по данным о фазовом равновесии; разработка алгоритма; анализ возможных осложнений, которые могут возникнуть при расчетах на ЭВМ; анализ результатов расчета; оценка погрешности.

Постановка задачи

В зависимости от компонентного состава и термобарических условий система, как указывалось, может находиться либо в однофазном (жидком или газовом), либо в двухфазном парожидкостном состоянии. При положительных температурах и умеренных давлениях углеводородная смесь, как правило, находится в однофазном газовом состоянии. Понижение температуры сопровождается переходом системы в двухфазное состояние. При дальнейшем охлаждении количество жидкости увеличивается, и в конце концов смесь оказывается полностью сжиженной.

Имея это в виду, необходимо рассматривать следующие возможные случаи образования твердого диоксида углерода. Во-первых, CO_2 может образовываться из газа, во-вторых, из жидкости и, в-третьих, из двухфазной системы.

В каждом из этих трех случаев нужно решать две задачи: а) рассчитать температуру начала выпадения твердого CO_2 из смеси заданного состава при условии, что давление p задано, и б) определить количество CO_2 , выпавшего в твердую фазу при заданных температуре T и давлении p .

Методы расчета, применяемые во всех указанных случаях, в значительной степени схожи. Поэтому не будем рассматривать каждый случай в отдельности, а приведем только один наиболее сложный из них, а именно, случай, когда выпадение CO_2 происходит из двухфазной системы. Будем рассчитывать трехфазное равновесие газ — жидкость — твердое тело.

Заметим, что при изменении термодинамических условий состав газа и жидкости будет изменяться не только за счет перераспределения компонентов между этими двумя фазами, но также и за счет выпадения диоксида углерода в твердую фазу. Имея это в виду, условимся различать два понятия: "брутто-состав" всей системы в целом и состав ее флюидной части.

Под "брутто-составом" будем понимать общий состав, включая и количество выпавшего CO_2 . Под флюидной частью системы будем понимать суммарно жидкую и газовую фазы. Как можно видеть, при выпадении в твердую фазу некоторого количества диоксида углерода состав флюидной части будет отличаться от брутто-состава.

Итак, задача формулируется следующим образом. Задан брутто-состав системы η_i , температура T и давление p . Требуется рассчитать фазовое состояние, а именно, определить выпадет или нет при заданных T и

р твердый CO_2 . И если выпадет, то рассчитать это количество. Требуется определить также состав и количество жидкой и газовой фазы.

Метод расчета фазового равновесия

В качестве исходного соотношения будем использовать полученное ранее условие фазового равновесия (6.22):

$$RT \ln \frac{f_i^L(T, p)}{f_i f(T, p^{Sf})} = v_i^S(p - p^{Sf}). \quad (6.26)$$

Молярный объем диоксида углерода v_i^S составляет $2,876 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Его легко вычислить на основании справочных данных о плотности твердого CO_2 . Кривую сублимации диоксида углерода $p^{Sf}(T)$ будем рассчитывать по эмпирической формуле

$$\lg p^{Sf} = -1368/T + 7,034. \quad (6.27)$$

Индекс "Sf" в данном формуле обозначает фазовое равновесие твердое тело -- газ.

Летучесть газа и жидкости будем определять по уравнению состояния Пенга -- Робинсона. Остановим свой выбор именно на этом уравнении, так как оно нашло широкое применение в расчетах фазового равновесия широкого круга углеводородов и является достаточно точным.

Определение количества выпавшего диоксида углерода

Запишем теперь уравнения, которые позволяют рассчитать количество выпавшей твердой фазы. Смысл приводимых далее уравнений материального баланса заключается в следующем.

При заданных T и p в жидкости либо газе может раствориться лишь строго определенное количество твердого диоксида углерода. Остальное его количество должно оставаться в твердом состоянии. Поэтому, зная общее количество CO_2 в исходной системе (до выпадения), а также его растворимость, можно рассчитать количество CO_2 в твердой фазе.

Итак, суммарное число молей CO_2 в трехфазной системе

$$N_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2}^L + N_{\text{CO}_2}^V + N_{\text{CO}_2}^S, \quad (6.28)$$

где $N_{\text{CO}_2}^L$, $N_{\text{CO}_2}^V$, $N_{\text{CO}_2}^S$ -- число молей CO_2 соответственно в жидкой, газовой и твердой фазах.

Обозначая N^L , N^V , N^S -- суммарное число молей всех компонентов в перечисленных фазах, уравнение (6.28) можно записать в виде

$$N_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} N^L + y_{\text{CO}_2} N^V + \theta_{\text{CO}_2} N^S, \quad (6.29)$$

где x_{CO_2} , y_{CO_2} , θ_{CO_2} – молярные доли CO_2 в соответствующих фазах. Поделив теперь правую и левую части уравнения (6.29) на общее число молей всех компонентов в системе, получим соотношение

$$\eta_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} L + y_{\text{CO}_2} V + S, \quad (6.30)$$

где L , V , S – молярные доли жидкой, газовой и твердой фаз, соответственно; η_i – молярные доли компонентов во всей системе (брутто-состав). Здесь учтено, что в твердую фазу выпадает чистый CO_2 , т.е. $\theta_{\text{CO}_2} = 1$.

Решая соотношение (6.30) относительно S , можно определить молярную долю выпавшей твердой фазы

$$S = \eta_{\text{CO}_2} - x_{\text{CO}_2} L - y_{\text{CO}_2} V. \quad (6.31)$$

Итак, брутто-состав η_i системы задан. Составы x_i , y_i жидкой и газовой фаз, находящихся в равновесии с твердым CO_2 , а также число этих фаз определяется путем решения соответствующих уравнений фазового равновесия двухфазной системы газ – жидкость. Число молей выпавшего CO_2 получается путем умножения суммарного числа молей всех компонентов исходной смеси на величину S – молярную долю твердой фазы в системе.

Алгоритм расчета

Рассмотрим алгоритм решения задачи расчета фазового равновесия газ – жидкость – твердый CO_2 при температурах 120–220 К и давлении до 10 МПа.

Коротко напомним суть задачи. Известен брутто-состав системы η_i (например, это состав сжиженного природного газа). Требуется определить долю S твердого CO_2 , выпадающего при данных температуре T и давлении p . Нужно найти также составы y_i , x_i и количества V , L газовой и жидкой фаз, соответственно.

В задаче подразумевается, что флюидная часть системы представлена двумя фазами – газом и жидкостью. В том случае, если известен состав флюидной части системы, рассчитать равновесие газ – жидкость не составляет труда. Однако до тех пор, пока неизвестно количество выпадавшей твердой фазы, ничего нельзя сказать и о составе флюида. С другой стороны, пока не определен состав газа и жидкости, нет возможности рассчитать количество выпавшего CO_2 . Такой "заколдованный круг" обычен для задач фазового равновесия. Выходом является использование итерационных процедур. Общая идея алгоритма заключается в последовательном уточнении, от итерации к итерации, количества твердой

фазы и состава флюидов. Расчеты следует начинать с некоторого начального приближения.

1. Начальное приближение. Поскольку при заданных T и p ни количество фаз, ни их составы заранее не известны, в качестве начального приближения будем предполагать, что состав флюидной части системы соответствует ее брутто-составу. Это подразумевает, что твердая фаза пока отсутствует, т.е. ее доля S равна нулю.

2. Определение фазового состояния флюидной части. Для того, чтобы понять, что же представляет из себя флюидная часть системы, определим для неё при заданной температуре T две величины: давление насыщения p_h и давление начала конденсации p_k . Расчет этих величин будем осуществлять с использованием уравнения состояния Пенга – Робинсона.

Если давление p окажется больше давления насыщения p_h , то это означает, что флюидная часть системы – просто однофазная жидкость. Если $p < p_k$, то это – газ. Если же $p_k < p < p_h$, то система парожидкостная.

В первых двух случаях состав жидкости (газа) соответствует составу флюидной части системы. В третьем случае для определения составов y_i , x_i и количества V' , L' газа и жидкости необходимо по известной методике выполнить расчет парожидкостного равновесия (величины V' и L' здесь обозначают молярные доли газа и жидкости во флюидной части системы).

3. Расчет температуры начала образования твердого CO_2 . По полученному составу газа и жидкости рассчитаем температуру T_b , при которой начинается выпадение твердого CO_2 . Для этого уравнение (6.26) следует решить относительно температуры T . В явном виде T из уравнения (6.26) не выражается. В силу этого нужно использовать метод подбора. А именно, с нескольких попыток подбирается такое значение температуры T , при котором выполняется равенство (6.26). Это и будет T_b .

В случае, если T_b оказывается ниже, чем температура T , то при заданных термобарических условиях выпадение твердой фазы произойти не может. Расчет считается законченным. В противном случае осуществляется расчет количества образовавшейся твердой фазы.

4. Определение количества выпавшей твёрдой фазы. Прежде всего определили состав жидкости, которая могла бы сосуществовать в равновесии с твердым CO_2 . Расчет заключается в нахождении при заданных T и p растворимости x'_{CO_2} твердого CO_2 в жидкой фазе. Для вычисления этой величины используем условие (6.26). Варьируя состав, подбираем такое содержание CO_2 в жидкости, при котором равенство (6.26) является справедливым.

Очевидно, что равновесное содержание x'_{CO_2} меньше исходного содержания x_{CO_2} диоксида углерода в жидкости, поэтому в ходе выполнения данной процедуры молярные доли всех остальных компонентов-растворителей нужно пропорционально увеличить таким образом,

чтобы в сумме получилась единица. В результате выполнения этих вычислений получаем равновесный состав жидкости.

После определения состава жидкости рассчитывается доля твердой фазы S по формулам

$$L = L' (1 - S^k), \quad (6.32)$$

$$V = V' (1 - S^k), \quad (6.33)$$

$$S^{k+1} = n_{\text{CO}_2} - x'_{\text{CO}_2} L - y_{\text{CO}_2} V, \quad (6.34)$$

где обозначения те же, что и в формуле (6.30).

Суть данных вычислений заключается в том, что количество выпавшей твердой фазы определяется разницей равновесного содержания CO_2 и его начального содержания в жидкой фазе. Приведенная процедура определения S является итерационной, индекс при S обозначает номер итерации.

5. Уточнение состава флюидной части. В связи с тем, что часть диоксида углерода выпадает в твердую фазу, состав флюидной части системы z_i отличается от ее брутто-состава η_i . Молярное содержание диоксида углерода во флюидной части системы рассчитывается по формуле

$$z_{\text{CO}_2} = (\eta_{\text{CO}_2} - S) / (1 - S). \quad (6.35)$$

Молярное содержание z_i всех остальных компонентов флюидной части системы пересчитываются по формуле

$$z_i = \eta_i \frac{1 - z_{\text{CO}_2}}{1 - \eta_{\text{CO}_2}}. \quad (6.36)$$

В ходе этой нормировочной процедуры содержание компонентов-растворителей пропорционально изменяется. В результате добиваемся того, чтобы сумма молярных долей компонентов была равна единице.

6. Условие окончания итерационного процесса. Процедура, определенная в п. 2–5, повторяется до тех пор, пока разница в значениях S на предшествующем и последующем итерационном шаге не станет меньшей, например, 0,0001.

Как показывает практика расчетов, в интервале температур ниже критической алгоритм устойчив. Вблизи критической точки возможны некоторые затруднения. В случае попадания в околокритическую область и возникновения сбоя следует более корректно определить начальное приближение.

С использованием данного алгоритма были выполнены конкретные расчеты выпадения CO_2 . Сначала в уравнение состояния Пенга – Робинсона подставлялись значения параметров парного взаимодействия

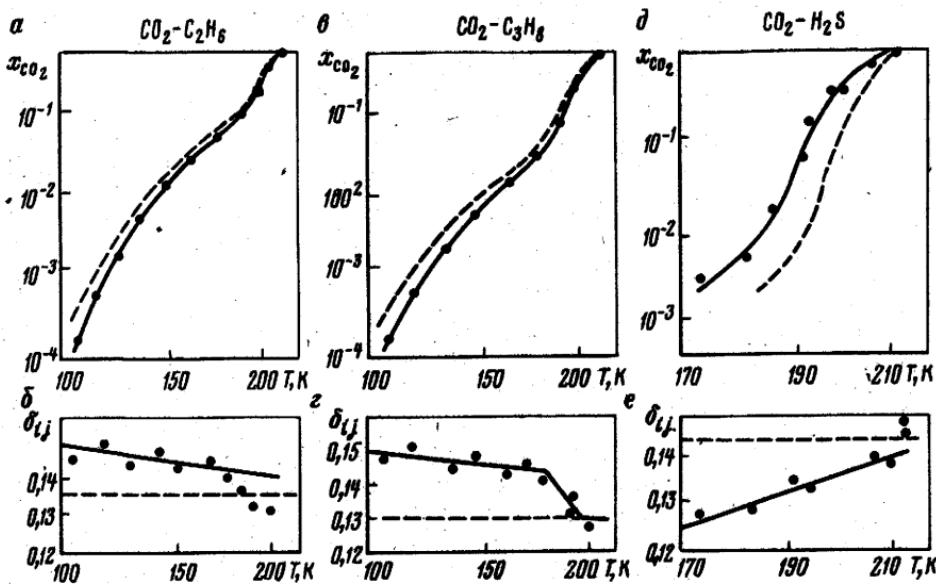


Рис. 6.3. Условия образования твердого CO₂ (а, в, д) и линейная аппроксимация параметров δ_{ij} (Т) (б, г, е) для трех бинарных систем

компонентов, которые используются для положительных температур. Результаты расчетов приведены на рис. 6.3, а, в, д (пунктирная линия). Заметим, что из рисунка легко можно извлечь как информацию о растворимости твердого диоксида углерода в зависимости от температуры T , так и о температуре выпадения твердого CO₂ из жидкости известного состава.

На рис. 6.3, б, г, е пунктирной линией помечены значения параметров парного взаимодействия δ_{ij} , которые применялись в расчетах. Значения параметров постоянны и от температуры не зависят.

Сравнение результатов расчета (пунктир) с экспериментальными данными (точки) обнаруживает довольно значительное расхождение.

Адаптация уравнения состояния Пенга – Робинсона для криогенных температур

Указанное расхождение вызвано тем, что уравнение состояния Пенга – Робинсона не приспособлено для температур образования твердого CO₂, т.е. для очень низких температур (ниже 216 К). А, как известно, параметры уравнения подбирались для положительных температур. Поэтому в данной задаче требуется соответствующая адаптация уравнения состояния для криогенных условий. Скорректируем значения параметров парного взаимодействия.

Таблица 6.1

Параметры A и B кусочно-линейной аппроксимации коэффициентов δ_{ij} (T)

Система	Температура, К	A	B
CH_4-CO_2	≤ 198	0,156	$2,57 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_6-\text{CO}_2$	≥ 198	0,105	0
	≤ 190	0,158	$7 \cdot 10^{-5}$
	≥ 190	0,428	$1,49 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_3\text{H}_8-\text{CO}_2$	≥ 200	0,13	0
	≤ 196	0,174	$1,41 \cdot 10^{-4}$
	≥ 196	0,557	$2,1 \cdot 10^{-3}$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}-\text{CO}_2$	≥ 206	0,125	0
	≥ 182	0,15	0
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}-\text{CO}_2$	≥ 222	0,309	$8,75 \cdot 10^{-4}$
	≤ 200	0,115	0
	≥ 200	0,202	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}-\text{CO}_2$	≥ 216	0,538	$1,96 \cdot 10^{-3}$
	≤ 206	0,115	0
	≥ 206	0,326	$8,73 \cdot 10^{-4}$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}-\text{CO}_2$	≥ 212	1,203	$5,13 \cdot 10^{-3}$
	≤ 210	0,115	0
	≥ 210	0,3	$7,14 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$	≥ 216	1,367	$5,8 \cdot 10^{-3}$
	$\leq 227,24$	0,115	0
	$\geq 227,24$	-0,143	$-1,23 \cdot 10^{-3}$
		0,135	0

Параметры парного взаимодействия δ_{ij} уравнения Пенга – Робинсона будем считать зависящими от температуры. Это, как будет показано, позволит добиться большей точности расчета условий образования твердого CO_2 , чем в случае неизменных параметров.

Обычно адаптация параметров парного взаимодействия уравнения состояния осуществляется по давлению насыщения бинарных смесей. В данном случае значения параметров δ_{ij} для CO_2 будем уточнять не по давлению насыщения, а по условиям выпадения твердого диоксида углерода из бинарных смесей при низких температурах.

Параметры δ_{ij} находились следующим образом. Для бинарной системы заданного состава выполнялись расчеты температуры выпадения твердого CO_2 с различными значениями δ_{ij} . Те значения параметров, при которых расчетная температура выпадения в точности соответствовала экспериментально определенной, отмечены точками на рис. 6.3, б, г, е.

Оказалось, что в рассматриваемом интервале температур разброс получаемых значений δ_{ij} невелик. Прослеживается линейная зависимость параметров парного взаимодействия δ_{ij} от температуры T . Эта зависимость показана сплошной линией на рис. 6.3, б, г, е, которые поясняют методику аппроксимации параметров δ_{ij} (T) для трех бинарных систем $\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$.

На рис. 6.3, а, в, д сплошными линиями показаны результаты расчета с уточненными параметрами $\delta_{ij}(T)$. Как видим, сплошные линии проходят гораздо ближе к экспериментальным точкам, чем пунктирные. Сказанное означает, что коррекция параметров оказывается оправданной.

Для согласования полученных зависимостей $\delta_{ij}(T)$ со значениями, которые традиционно используются в расчетах парожидкостного равновесия, применяли кусочно-линейную аппроксимацию. Аналитическая зависимость $\delta_{ij}(T)$ определялась уравнением прямой линии.

$$\delta_{ij}(T) = A - BT \quad (6.37)$$

Значения коэффициентов A и B приводятся в табл. 6.1. В эту таблицу включены те компоненты, которые чаще всего присутствуют в составе природных газов. Коэффициенты подбирались таким образом, чтобы выполнялись два условия: а) зависимость $\delta_{ij}(T)$ должна быть непрерывной; б) при повышении температуры значения $\delta_{ij}(T)$ должны соответствовать общепринятым.

Чтобы не усложнять рис. 6.3 большим числом линий, кусочно-линейная аппроксимация показана только для системы $\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ (см. рис. 6.3, г).

Результаты расчетов и оценка погрешности

Для оценки погрешности было проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Расчеты выполнялись для следующих бинарных систем: CO_2 — все н-алканы ряда C_1-C_7 , CO_2 — сероводород. Также выполнялись расчеты

Таблица 6.2

Условия выпадения твердого CO_2 из склоненной смеси $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_3\text{H}_8$

Молярный состав смеси				$T_{\text{эксперимент}}, \text{К}$	$T_{\text{расчет}}, \text{К}$	$T_{\text{расчет}} - T_{\text{эксперимент}}$
CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8			
0,6741	0,2242	0,0686	0,0331	208,2	207,62	-0,58
0,6566	0,1761	0,0424	0,1249	208,2	208,09	-0,11
0,643	0,1755	0,1224	0,0591	208,2	207,54	-0,66
0,4976	0,32	0,1225	0,0599	205,2	205,18	-0,02
0,4888	0,2381	0,0676	0,2055	205,2	205,67	0,47
0,4829	0,1438	0,252	0,1213	205,2	205,6	0,4
0,3151	0,4147	0,1774	0,0928	200,2	200,41	0,21
0,3136	0,3188	0,2533	0,1143	200,2	200,4	0,2
0,3025	0,1964	0,1291	0,372	200,2	201,38	1,18
0,1673	0,4301	0,1102	0,2924	190,2	192,6	2,4
0,153	0,4447	0,2749	0,1274	190,2	190,92	0,72
0,1477	0,2734	0,1636	0,4153	190,2	191,68	1,48

ты для тройных и многокомпонентных систем. Результаты расчета для четырехкомпонентной системы $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ -- $\text{C}_2\text{H}_6\text{--C}_3\text{H}_8$ приведены в табл. 6.2.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает, что средняя погрешность определения температуры выпадения твердого CO_2 составляет 1 К. В некоторых довольно редких случаях погрешность может возрастать до 2–3 К. Для практических целей это вполне приемлемая точность.

6.5. Фазовые диаграммы жидкость – твердое тело

До сих пор речь шла о выпадении в твердую фазу веществ, состоящих только из одного компонента. Однако чаще встречается ситуация, когда твердая фаза представляет собой смесь нескольких компонентов. В этом случае задача расчета фазового равновесия существенно усложняется, так как теперь для описания твердой фазы требуются довольно сложные молекулярно-статистические модели.

В следующей главе будут обсуждаться вопросы расчета фазового равновесия углеводородных флюидов с твердыми парафинами. Для того, чтобы лучше разобраться в этом материале, предварительно рассмотрим основные типы фазовых диаграмм жидкость – твердое тело. Проясним термодинамический смысл возникновения фазовых диаграмм того или иного вида. Заметим, что для случая выпадения парафинахарактерны все основные типы фазовых диаграмм, а именно, "сигарообразная", эвтектическая и перитектическая.

Рассмотрим фазовые диаграммы бинарных *n*-алканов – основных компонентов, из которых состоят парафины, выпадающие из природных углеводородов. Эти диаграммы имеют довольно сложный вид. Чтобы объяснить причину возникновения именно такой формы фазовых диаграмм, нужно проанализировать взаимное положение кривых свободной энергии различных фаз.

Принцип минимума свободной энергии

Из термодинамики известно, что система стремится оказаться в таком состоянии, в котором соответствующий данным условиям термодинамический потенциал минимален. В данном случае речь будет идти о свободной энергии, а под "состоянием" будем понимать фазовое состояние системы, которое характеризуется компонентным составом и температурой. То состояние системы (жидкое, газообразное или твердое), свободная энергия F которого минимальна, и будет реализовываться в действительности. При этом может оказаться, что более выгоден случай, когда часть объема занимает одна фаза, а остальной объем – другая. В этом случае свободная энергия системы, вычисленная как сумма свобод-

ных энергий сосуществующих фаз, оказывается меньше, чем она была бы в случае, когда весь объем занимает какая-либо одна фаза.

Теперь о том, какие фазы будут рассматриваться. Существует всего одна жидккая фаза (здесь не рассматриваются жидкокристаллические структуры). В случае твердого тела, как известно, вещество может находиться в одном из нескольких кристаллических состояний, которые отличаются друг от друга структурой кристаллической решетки.

Основные типы фазовых диаграмм

Имея дело с бинарной системой, рассмотрим применение приведенных выше принципов и определим, что же при данных термодинамических условиях для системы более выгодно: находиться в жидком или же в каком-либо кристаллическом состоянии. Для этого для жидкой L и твердой S фаз в зависимости от компонентного состава построим кривые свободной энергии F (рис. 6.4, а).

При некоторой температуре T_1 , превышающей температуру кристаллизации обоих компонентов, свободная энергия жидкой фазы меньше, чем свободная энергия твердой фазы того же состава. При этой температуре система всегда будет находиться в однофазном жидком состоянии.

При очень низкой температуре T_3 ситуация противоположная. Свободная энергия твердой фазы любого состава меньше свободной энергии жидкости. Поэтому система всегда будет существовать в однофазном твердом состоянии.

При промежуточной температуре T_2 кривые S и L (свободные энергии твердой и жидкой фаз) пересекутся. В некоторой области составов

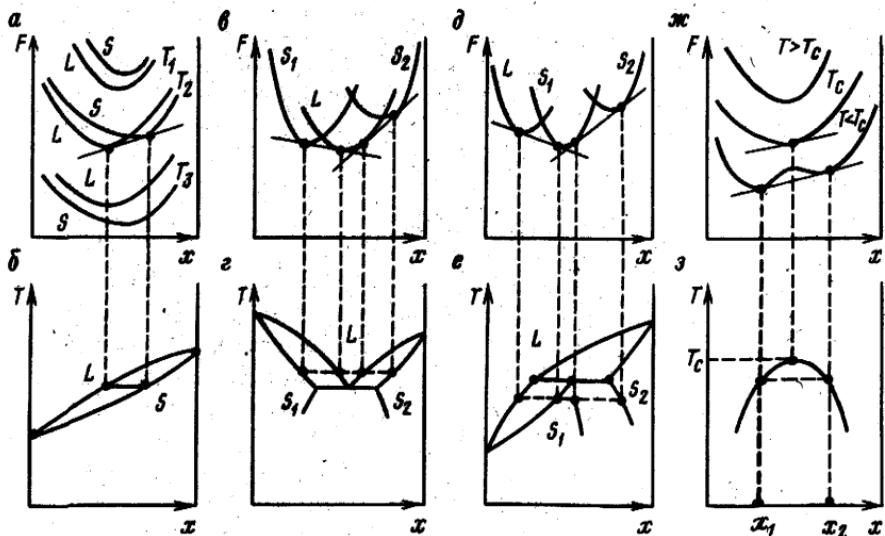


Рис. 6.4. Принцип построения фазовых диаграмм основных типов

минимум свободной энергии будет достигаться при реализации двухфазного состояния. Составы сосуществующих фаз будут определяться путем построения касательной к кривым S и L (см. рис. 6.4, а). Спроектировав точки касания на диаграмму $T-x$ и повторив построение для других температур, получим фазовую диаграмму "сигарообразного" типа (рис. 6.4, б).

Возможны и другие случаи. Компоненты в твердом состоянии могут образовывать различные разновидности твердой фазы S_1 и S_2 , которые смешиваются друг с другом в ограниченных соотношениях. Ограниченнная растворимость компонентов в твердом состоянии означает, что относительное расположение кривых свободной энергии для твердых и жидкой фаз оказывается таким, как показано на рис. 6.4, в. Данному виду кривых свободной энергии соответствует фазовая диаграмма эвтектического типа (рис. 6.4, г). В случае, если взаиморасположение кривых свободной энергии рассматриваемых фаз такое, как показано на рис. 6.4, д, получаем фазовую диаграмму перитектического типа (рис. 6.4, е).

Расслаивание твердого раствора

Рассмотрим диаграмму расслаивания твердого раствора. На рис. 6.4, ж представлен характерный вид кривых свободной энергии при низких температурах. При температурах выше некоторой критической температуры T_c графическая зависимость $F(x)$ имеет характерную U -образную форму, поэтому твердый раствор устойчив при любом количественном соотношении компонентов. При температурах ниже критической U -образная форма свободной энергии изменяется на W -образную. Это означает, что существует такой интервал молярных долей $[x_1, x_2]$, в котором однофазное состояние твердого раствора неустойчиво. Свободная энергия двухфазной системы будет меньшей, чем у однофазного твердого раствора, поэтому случай расслаивания системы на две твердые фазы с составами x_1 и x_2 является термодинамически более выгодным. Составы сосуществующих фаз x_1 и x_2 определяются путем построения касательной к W -образной кривой свободной энергии (рис. 6.4, ж, з).

Глава 7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ С ТВЕРДЫМИ ПАРАФИНАМИ

Несмотря на общепризнанную в нефтедобыче важность проблемы расчета условий выпадения парафинов, теория расчета разработана слабо. Лишь в последние годы опубликовано несколько интересных работ, посвященных методам расчета фазового равновесия углеводородных систем с твердыми парафинами. Однако по существу все эти методы являются полуэмпирическими. Тем не менее, они все же дают неплохие количественные результаты.

Недавно была предложена молекулярно-статистическая модель твердого раствора *n*-алканов, в которой молекулы представляются как твердые стержни, упакованные слоями [1]. Предложенная модель в определенной степени условна, так как в ней не учитываются конформации молекул. Эта модель будет подробно рассмотрена в разделе 7.6.

Начнем главу с краткого обобщения основных представлений о структуре и фазовых переходах индивидуальных и многокомпонентных *n*-алканов в твердом состоянии. Затем перейдем к изложению конкретных моделей.

7.1. Состав твердых парафинов

Рассмотрим химический состав твердых парафинов — веществ, выпадающих из нефти и газового конденсата при понижении температуры.

В состав природных углеводородов входят вещества самого разнообразного строения, а именно, алканы, циклоалканы, ароматические соединения и другие.

Как известно, алканами называются предельные углеводороды, имеющие общую химическую формулу C_nH_{2n+2} . Это метан, этан, пропан, бутан и т.д. Молекулы алканов могут быть либо неразветвленными, либо иметь более сложную форму. Алканы неразветвленного строения называются нормальными или *n*-алканами. Обычно считают, что молекулы *n*-алканов имеют линейную форму. Если выражаться более точно, то атомы углерода углеводородной цепи расположены зигзагообразно вдоль некоторого направления. Алканы разветвленного строения называются изо-алканами. Они содержат ответвления — боковые цепи.

В зависимости от числа атомов углерода в молекуле *n*-алканы могут находиться в различных агрегатных состояниях. Так, при нормальных условиях (температуре 20 °C и атмосферном давлении) легкие *n*-алканы (метан, этан, пропан и бутан) находятся в газообразном сос-

Таблица 7.1

Характеристики трех образцов парафинов

Свойство	Образец		
	A	B	C
Массовое содержание, %:			
нормальных алканов	84,4	82,2	79
изо-алканов	15,6	17,8	18,5
циклоалканов (наftenов)	0	0	2,5
Температура плавления, °C	57,1	61,5	64
Средняя молекулярная масса	417	433	464

тояния. Более тяжелые гомологи метана с числом атомов углерода от 5 до 16 при нормальных условиях являются жидкостями, а с числом атомов углерода более 16 – находятся в твердом состоянии.

Среди циклических соединений, входящих в состав природных углеводородов, доминируют циклоалканы. Их часто называют также наftenами. Молекулы наftenовых углеводородов имеют одно, либо несколько колец, к которым могут примыкать короткие или более длинные боковые цепи как нормального, так и разветвленного строения. К числу циклических соединений относятся и ароматические углеводороды, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец. Простейшими примерами ароматических углеводородов являются бензол и толуол.

Твердая фаза, образующаяся из нефтей, а также из нефтепродуктов и газового конденсата, представляет собой смесь различных компонентов, состоящую преимущественно из алканов нормального строения. Именно это является причиной того, почему выпадающий твердый осадок обычно именуют попросту "парафином". Этот устоявшийся термин часто используют для обозначения всей гаммы тяжелых углеводородов, выделяющихся из нефти при ее охлаждении.

Заметим, что говоря о твердых осадках, выпадающих из нефти, здесь умышленно обходим вопрос образования асфальтенов, поскольку механизм из выделения совершенно иной и обсуждаться не будет. Данная разновидность твердой фазы термином "парафины" не охватывается.

В качестве примера в табл. 7.1 представлены составы и свойства трех различных образцов парафинов (A, B, C), полученных из нефти.

Как видим, алканы доминируют в составе нефтяных парафинов, суммарное содержание изо-алканов, наftenов и ароматических углеводородов относительно мало и, как правило, не превышает 20–30 %. Здесь прослеживается следующая закономерность: из более легкой по составу нефти (либо нефтепродукта) выпадает твердая фаза с более высоким содержанием алканов. В общем случае, в зависимости от состава углеводородной жидкости, из которой образовались парафины,

они могут содержать примерно 65–97 % *н*-алканов. Для сравнения заметим, что в самой углеводородной жидкости содержание *н*-алканов гораздо ниже и может составлять в нефти и керосине примерно 18–22 %, в дизельном топливе – 12–28 %.

Следует также отметить, что нередко встречаются нефти, у которых значительную часть твердого осадка составляют так называемые церезины и восковые продукты. Основные компоненты церезинов – это тяжелые циклоалканы, содержащие боковые цепи как нормального, так и разветвленного строения с преобладанием последних. Восковые продукты также имеют довольно сложный состав. По сравнению с церезинами они характеризуются более высоким содержанием углеводородов циклического строения.

Итак, состав твердых парафинов определяется прежде всего *н*-алканами. Имея это в виду, при рассмотрении фазового равновесия углеводородных флюидов с твердыми парафинами будем далее для простоты полагать, что последние состоят исключительно из *н*-алканов.

7.2. Структура и фазовые переходы

Форма молекул

Форму молекулы *н*-алканов можно наглядно представить в виде зигзагообразной цепочки атомов (рис. 7.1, *a*, *b*, *c*). Конфигурация, в которой атомы углерода в плоскости так называемого алифатического зигзага располагаются вдоль одной прямой, называют транс-формой. В ней угол между соседними связями атомов углерода составляет $109^{\circ}30'$.

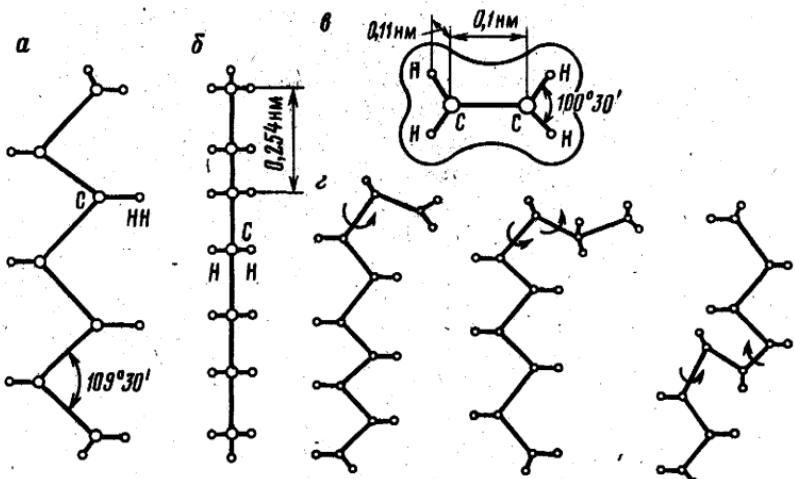


Рис. 7.1. Форма молекулы *н*-алкана:

a, b, c – транс-форма в трех проекциях; *d* – возможные конформации молекулы

Для большинства молекул характерна именно транс-форма, поскольку это наиболее выгодное энергетическое состояние. Тем не менее, некоторая часть молекул имеет несколько иную форму. Наиболее часто встречающимися видами конформаций являются загибы одного либо двух концевых сегментов молекулы, а также "зигзаги" в ее средней части (рис. 7.1, г). Любая конформация сопровождается увеличением энергии молекулы.

Структура твердой фазы

Твердая фаза *n*-алканов имеет регулярное кристаллическое строение. В кристалле парафина молекулы располагаются послойно. Каждый мономолекулярный слой состоит из параллельных друг другу молекул.

Если молекулу *n*-алкана представить в виде продолговатого стержня (а это можно сделать, так как большинство молекул имеет транс-форму), то возможные варианты послойной упаковки молекул можно изобразить, как это показано на рис. 7.2.

Различают четыре основные разновидности твердого состояния *n*-алканов. Это гексагональная (*H*), орторомбическая (*R*), моноклинная (*M*) и триклиническая (*T*) фазы, которые отличаются друг от друга по способу упаковки молекул в слое (см. рис. 7.2). Для гексагональной и орторомбической структур характерно перпендикулярное расположение оси молекул к плоскости слоя. В триклинической фазе угол между осью молекул и плоскостью слоя составляет $63^{\circ}30'$, в моноклинной фазе — 73° . Во всех фазах кроме гексагональной взаимная ориентация молекул в плане строго фиксирована, и поворот молекул относительно оси не допускается. Отличительная особенность гексагональной фазы — отсутствие фиксированной ориентации молекул относительно оси. Имеет место ориентационный беспорядок в расположении молекул (см. рис. 7.2, а, где возможность произвольной ориентации молекул показана пунктирной линией).

Очевидно, что если хотя бы часть молекул изменит свою форму, регулярность строения кристалла нарушится, т.е. появятся дефекты структуры. Для *n*-алканов характерна некоторая разупорядоченность в расположении молекул в твердой фазе, вызванная наличием различных конформаций молекулы (см. рис. 7.1, г).

Известно, что ковалентная химическая связь между атомами углерода С — С, в отличие от двойной С = С или тройной С ≡ С связей, не накладывает строгих ограничений на взаимную ориентацию двух соседних атомов углерода. Каждый из атомов может вращаться относительно общей "точки зацепления". В силу такой возможности некоторые из С — С связей могут оказаться "провернутыми", как это условно показано стрелкой на рис. 7.1, г. Поворот С — С связи вызывает изменение формы молекулы *n*-алкана. Именно это и приводит к разупорядочен-

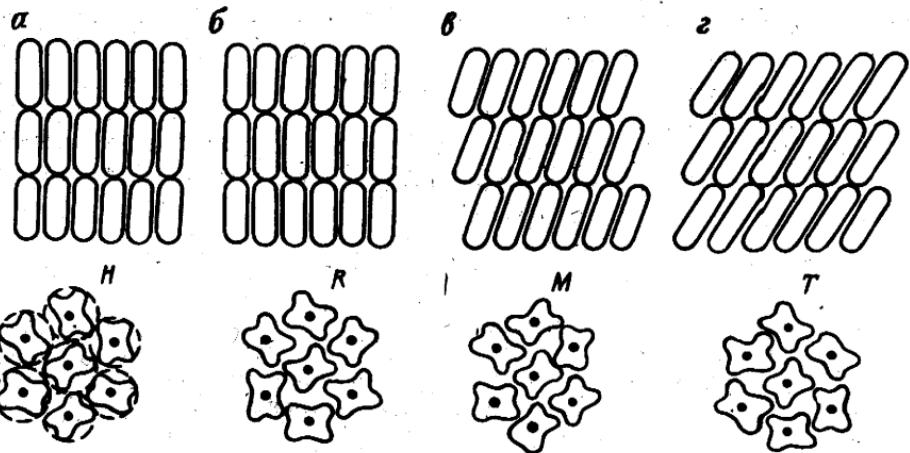


Рис. 7.2. Упаковка молекул n -алканов в твердой фазе:

α — гексагональная; β — орторомбическая; γ — моноклинная; δ — триклинная

ности кристаллической структуры. Возникают так называемые конформационные дефекты.

Конформации молекул n -алканов изучались методом инфракрасной спектроскопии с использованием техники замещения определенных атомов водорода в молекуле n -алкана дейтерием. Результаты исследований показали, что в гексагональной фазе количество конформационных изгибов молекул значительно больше, чем в орторомбической. При этом наблюдается резкое увеличение числа дефектов при приближении температуры образца к температуре перехода орторомбической фазы в гексагональную.

Рассмотрим, например, связь между вторым и третьим атомами углерода молекулы. Поворот этой связи вызывает загиб концевой молекулярной группы (см. рис. 7.1, γ). Как было установлено экспериментально, доля "превернутых" связей в указанной позиции для гексагональной структуры может составлять 2–15 %, в то же время для орторомбической фазы доля таких дефектов — не более 0,4 %.

Было также обнаружено, что в центральной части молекулы дефекты возникают значительно реже, чем на периферии. Наибольшее количество дефектов приурочено к концевым частям молекулы. С увеличением температуры количество дефектов растет.

Обсудим теперь особенности структуры многокомпонентных n -алканов. Прежде всего отметим, что в многокомпонентных твердых растворах конформационные дефекты проявляются в существенно большей степени, чем в однокомпонентном случае. Причина в том, что теперь в монослои укладываются различные по длине n -алканы. Толщина слоев близка к средней длине молекул смеси, поэтому чтобы не выс-

тупать за пределы слоя, концы более длинных молекул вынуждены загибаться, что и приводит к увеличению количества дефектов.

В процессе рентгеноструктурного исследования твердых растворов Дорсет (1987 г.) выявил еще одну особенность строения кристаллов *n*-алканов: скачкообразный, ступенчатый характер изменения толщины мономолекулярного слоя в зависимости от состава кристалла. Изучались бинарные системы $C_{32} - C_{36}$ и $C_{33} - C_{36}$.

В твердом растворе упакованы молекулы различной длины, поэтому толщина слоя зависит от соотношения концентраций компонентов. Очевидно, что при увеличении относительного количества более длинных молекул толщина слоя увеличивается. Интересной особенностью является то, что изменение толщины слоя оказывается не плавным, а скачкообразным. При непрерывном изменении состава твердой фазы наблюдается ступенчатое изменение толщины слоя. А именно, при добавлении молекул C_{36} к фазе, состоящей из чистого C_{32} , толщина слоя, соответствующая сначала длине молекулы C_{32} , затем в некоторый момент скачком увеличивается, соответствуя длине молекулы C_{33} . Далее подобные скачки повторяются. Таким образом, в некоторый момент толщина слоя соответствует длине молекулы C_{34} , затем C_{35} и наконец C_{36} . Интересно отметить, что при некоторых соотношениях концентраций компонентов наблюдается существование микрофаз с различной толщиной слоя.

Наибольший интерес представляет информация о строении кристаллов, выпадающих из многокомпонентных природных углеводородов. Рентгеноструктурные исследования одного из образцов природного парафина показали, что большая часть монослоев имела толщину, соответствующую длине молекулы $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$. Это, по-видимому, было связано с тем, что C_{29} доминировал в составе данного образца. Одновременно было обнаружено наличие слоев, толщина которых соответствовала длинам молекул соседних гомологов (C_{28} и C_{30}).

Структура и фазовые переходы индивидуальных *n*-алканов далее будут рассмотрены более подробно. Здесь же, забегая несколько вперед, уделим внимание типам структур, которые характерны для многокомпонентных систем. Отметим, что твердые парафины, выпадающие из многокомпонентных углеводородов, практически всегда имеют гексагональную либо орторомбическую структуру. При этом в момент начала кристаллизации, как правило, образуется фаза с гексагональной структурой, а затем при понижении температуры она преобразуется в орторомбическую. Кристаллы с моно- и триклинической структурами в парафинах, выделившихся из природных углеводородов, отсутствуют. Два эти типа структуры более характерны для однокомпонентной фазы. Реальные же образцы парафинов представляют собой многокомпонентные твердые растворы, в состав которых входит целых ряд *n*-алканов. Легких и очень тяжелых *n*-алканов в составе твердых парафинов мало. Доминируют компоненты с числом атомов углерода 25–35.

Остановимся на форме кристаллов. Твердые парафины выделяются из углеводородных жидкостей в виде отдельных кристаллов. В зависимости от термодинамических условий размеры и число кристаллов могут варьироваться. Так, при охлаждении светлых нефтепродуктов наблюдается помутнение, что является результатом образования огромного количества мелких кристалликов твердой фазы, которые можно увидеть лишь под микроскопом. Напротив, при охлаждении бинарного жидкого раствора $C_{1,} - C_{1,9}$, например, размеры образующихся кристаллов довольно велики, их можно рассмотреть невооруженным глазом.

Результаты микроскопического наблюдения свидетельствуют о том, что форма кристаллов зависит от состава твердой фазы. При выпадении в твердую фазу индивидуальных компонентов, как правило, образуются кристаллы продолговатой иглообразной формы. В случае многокомпонентного твердого раствора наблюдаются мелкие пластинчатые кристаллы квадратной формы. Их образование наблюдается, в частности, при охлаждении жидкого углеводородного топлива. Иглообразных кристаллов, характерных для однокомпонентной твердой фазы, в данном случае не обнаруживается.

*Фазовые диаграммы индивидуальных *n*-алканов*

Тип кристаллической структуры индивидуальных *n*-алканов определяется температурой и длиной молекулы. Рассмотрим раздельно фазовые переходы *n*-алканов с нечетным и четным числом *n* атомов углерода в молекуле.

Как видно из рис. 7.3, фазовое поведение нечетных *n*-алканов по сравнению с четными более сложно. Алканы с нечетным *n* кристаллизуются при $9 \leq n \leq 43$ из жидкости (*L*) сначала в твердую фазу с гексагональной (*H*) структурой. Затем при понижении температуры в случае $n \leq 23$ происходит переход в орторомбическую (*R*) фазу. При $n > 23$

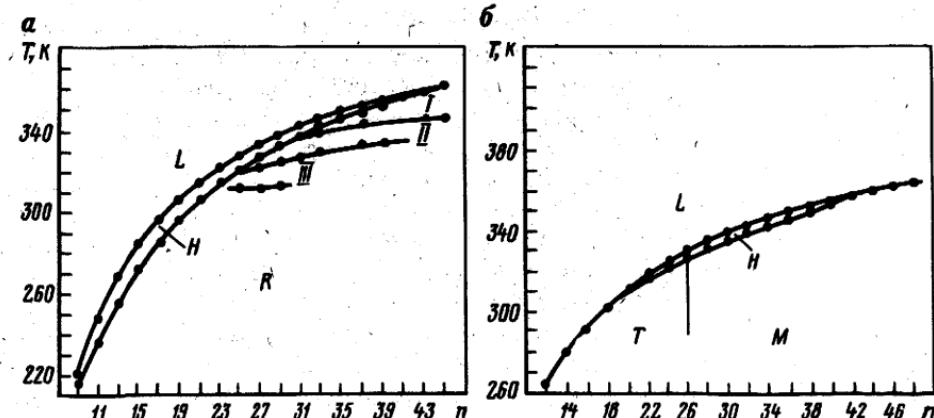


Рис. 7.3. Фазовые переходы в нечетных (а) и четных (б) *n*-алканах

Таблица 7.2

Число атомов углерода	Температура, К°			
	плавления		фазового перехода	
	$H \rightarrow L$	$T \rightarrow L$	$R \rightarrow H$	$T \rightarrow H, M \rightarrow H, M \rightarrow R$
11	247,6	—	236,6	—
12	—	263,6	—	—
13	267,8	—	255	—
14	—	279	—	—
15	283,1	—	270,9	—
16	—	291,3	—	—
17	295,1	—	283,7	—
18	—	301,3	—	—
19	305,2	—	295,2	—
20	—	309,8	—	—
21	313,4	—	305,7	$T \rightarrow H$
22	317,2	—	—	316,2
23	320,7	—	313,7	—
24	323,8	—	—	321,3
25	326,7	—	320,2	$M \rightarrow H$
26	329,5	—	—	326,5
27	332	—	326,2	—
28	334,4	—	—	331,2
29	336,6	—	331,4	—
30	338,6	—	—	335,2
31	340,6	—	336,2	—
32	342,5	—	—	338,7
33	344,3	—	340,6	$M \rightarrow R$
34	345,9	—	342,6	342,2
35	347,7	—	345,1	—
36	349,1	—	347	345,3
37	350,6	—	348,7	—
38	352,2	—	350,6	348,1
39	353,5	—	352,3	—
40	354,7	—	353,9	—
41	356,1	—	355,5	—
42	357,3	—	357	—
43	358,5	—	358,4	—

переход от гексагональной структуры к орторомбической осуществляется не сразу, а проходит через промежуточные кристаллические фазы, отмеченные цифрами I, II, III на рис. 7.3. Упаковка молекул в промежуточных фазах отличается небольшими деталями и в настоящее время изучена недостаточно.

Четные *n*-алканы с $22 \leq n \leq 40$ кристаллизуются в твердую фазу с гексагональной упаковкой. Далее при охлаждении происходит переход в фазу с триклинической (*T*) структурой (в случае $n < 26$) или в фазу с моноклинической (*M*) структурой (в случае $n > 26$). Если $n = 26$, то возможно образование твердых фаз как с триклинической, так и с моноклинической структурами. Для *n*-алканов с $n < 22$ кристаллизация происходит непос-

Таблица 7.3

Число атомов углерода	Теплота, кДж/моль			
	плавления		фазового перехода	
	$H \rightarrow L$	$T \rightarrow L$	$R \rightarrow H$	$T \rightarrow H, M \rightarrow H, M - R$
11	22,19	—	6,862	—
12	—	36,86	—	—
13	28,52	—	7,666	—
14	—	45,1	—	—
15	34,62	—	9,173	—
16	—	53,39	—	—
17	40,51	—	11,07	—
18	—	62,01	—	—
19	45,85	—	13,82	—
20	—	69,92	—	—
21	47,73	—	15,49	$T \rightarrow H$
22	48,99	—	—	28,22
23	54,01	—	21,77	—
24	54,93	—	—	31,32
25	57,78	—	26,08	$M \rightarrow H$
26	59,54	—	—	34,25
27	60,46	—	28,97	—
28	64,69	—	—	35,46
29	66,15	—	31,57	—
30	68,87	—	—	37,51
31	—	—	28,05	—
32	76,62	100,1*	—	—
33	—	105,5*	—	—
34	80,01	—	—	48,06
35	86,46	118,5*	30,56	$M \rightarrow R$
36	88,89	—	30,56	9,923
40	350,6	113,9*	—	—
43	352,2	143,6*	—	—

*Суммарная теплота плавления в промежуточных фазовых переходах

редствлено в твердую фазу с триклинической структурой, а для *n*-алканов с $n > 40$ – в фазу с моноклинической структурой.

Температуры и теплоты фазовых переходов индивидуальных *n*-алканов приводятся в табл. 7.2 и 7.3. Эти данные потребуются при рассмотрении методов расчета условий фазового равновесия парафинов.

Фазовые диаграммы бинарных *n*-алканов

Для *n*-алканов характерны все основные типы фазовых диаграмм жидкость – твердое тело. Примеры "сигарообразных", эвтектических и перитектической фазовых диаграмм бинарных *n*-алканов приведены на рис. 7.4.

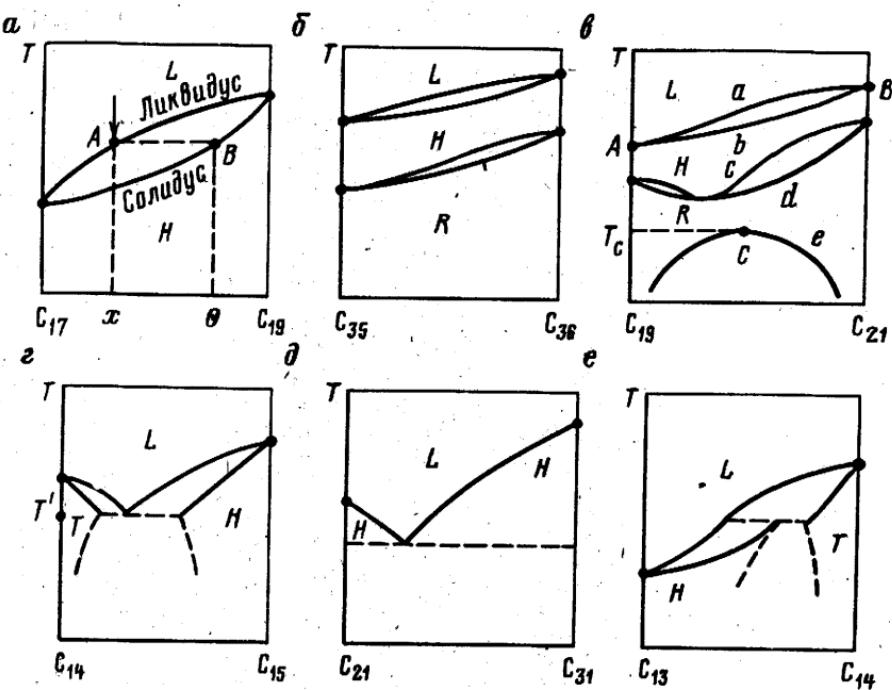


Рис. 7.4. Фазовые диаграммы бинарных смесей *n*-алканов:
а, б, в – сигарообразные; г, д – эвтектические; е – перитектическая

Рассмотрим кратко два экспериментальных метода построения фазовой диаграммы для бинарной смеси.

Первый метод состоит в визуальном определении температуры начала кристаллизации. В этом методе жидкую смесь *n*-алканов известного состава загружается в термостатируемую прозрачную колбу и медленно охлаждается до начала выпадения твердой фазы. Момент появления первых кристаллов фиксируется визуально. Исходный состав жидкости x при температуре начала образования твердой фазы соответствует точке А на кривой ликвидуса (см. рис. 7.4, а). Компонентный состав выпавшей твердой фазы θ определяется с помощью хроматографа. Он соответствует точке В на кривой солидуса. Повторение экспериментов со смесями различного состава позволяет построить всю фазовую диаграмму. Именно так была построена фазовая диаграмма для системы $C_{17} - C_{19}$, (см. рис. 7.4, а)¹.

Второй метод калориметрический. Жидкую смесь известного компонентного состава охлаждают, контролируя температуру образца T и суммарное количество отведенной теплоты ΔH . Фазовый переход

¹ Эксперимент был выполнен М.Ю. Захаровым в ИГ и РГИ под руководством Т.П. Сафоновой

характеризуется скрытой теплотой, поэтому в моменты его начала и окончания резко изменяется темп падения температуры. Температура фазового перехода определяется по характерным изломам кривой охлаждения, построенной в координатах $R - \Delta H$. Метод позволяет определить не только температуру, но и теплоту фазового перехода.

В качестве примера рассмотрим более внимательно фазовую диаграмму бинарной системы $C_{19} - C_{21}$ (см. рис. 7.4, в). При понижении температуры из жидкости (L) образуется сначала твердая фаза с гексагональной структурой (H). При дальнейшем охлаждении в твердой фазе происходит фазовый переход: гексагональная структура (H) переходит в орторомбическую (R). На рис. 7.4, в точки A и B определяют температуру плавления чистых компонентов. Кривая a (ликвидус) соответствует температуре начала кристаллизации бинарного жидкого раствора. Кривая b (солидус) характеризует состав твердой фазы (H). Кривые c и d определяют переходы гексагональной фазы (H) в орторомбическую (R). Дальнейшее охлаждение твердого раствора приводит к расслаиванию на две фазы, которые имеют одинаковую кристаллическую структуру (R), но различаются составом. Кривая e характеризует температуру расслаивания твердого раствора. Точка C , в которой составы фаз совпадают, называется критической, а температура T_C — критической температурой расслаивания.

В случаях, показанных на рис. 7.4, а, б, в каждый из индивидуальных компонентов (C_{17} , C_{19} , C_{21} и др.) кристаллизуется в твердую фазу одного и того же типа. То же самое можно сказать и об их смесях. Как видно из приведенных диаграмм, при любом компонентом составе из жидкости всегда образуется твердая фаза с гексагональной структурой.

Часто встречаются ситуации, когда индивидуальные компоненты в отдельности образуют твердую фазу разного типа. В этом случае при высокой концентрации одного из компонентов твердая фаза стремится сохранить тип структуры, характерный именно для этого компонента. Такая ситуация, в частности, наблюдается при образовании твердой фазы из бинарного раствора $C_{14} - C_{15}$ (см. рис. 7.4, г). Для чистого C_{14} (тетрадекана) характерна триклиническая структура (T), а для чистого C_{15} (пентадекана) — гексагональная (H). Если в жидкой смеси доминирует C_{15} , то структура образующейся твердой фазы гексагональная, если доминирует C_{14} — триклиническая. При температурах ниже T' одновременно существуют кристаллы двух твердых фаз с различающейся (T и H) структурой. В этом случае говорят об "ограниченной растворимости" компонентов в твердой фазе.

Поясним этот термин. В бинарном твердом растворе доминирующий компонент определяет тип структуры, а молекулы "гостевого" компонента как бы встраиваются в эту структуру, "растворяются" в ней. Но такое растворение может осуществляться лишь до определенного предела. Избыток встраиваемого компонента приводит к образованию новой твердой фазы с иной структурой.

Существуют эмпирические правила А.И. Китайгородского, согласно которым необходимым и достаточным условием образования твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов является близость размеров молекул смешиваемых компонентов. Обязательное условие неограниченной взаимной растворимости компонентов — одинаковый тип твердых фаз чистых компонентов.

В случае невыполнения этих условий взаимная растворимость *n*-алканов оказывается ограниченной. Поясним это. Если длины молекул *n*-алканов близки, то, как правило, имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии. При любых концентрациях компонентов в твердой фазе тип ее структуры остается одним и тем же. Примером является система $C_{19} - C_{21}$ (см. рис. 7.4, в); противоположный пример — система $C_{21} - C_{31}$ (см. рис. 7.4, д). Во втором случае разница длин оказывается настолько значительной, что в твердом состоянии компоненты C_{21} и C_{31} становятся практически нерастворимы друг в друге.

В то же время, согласно правилам Китайгородского, ограниченная растворимость возможна даже и при малой разнице длин молекул. Так бывает в том случае, если для индивидуальных компонентов, входящих в состав бинарного твердого раствора, характерны различные типы структур твердой фазы.

Чтобы проиллюстрировать это, возвратимся к примеру системы $C_{14} - C_{15}$ (см. рис. 7.4, г). Индивидуальные компоненты различаются по четности числа атомов углерода в молекулах. По этой причине первый из них в чистом виде кристаллизуется в твердую фазу с триклиновой структурой, а вторая — с гексагональной. Несмотря на минимальную разницу длин молекул, в данном случае растворимость компонентов друг в друге оказывается ограниченной.

Отметим также, что если растворимость компонентов в твердом состоянии неограничена, то имеем "сигарообразный" (см. рис. 7.4, а, б, в) тип фазовой диаграммы, если же взаимная растворимость оказывается ограниченной, то — эвтектический (см. рис. 7.4, г, д), либо перитектический тип фазовой диаграммы (см. рис. 7.4, е).

В заключение заметим, что в некоторых случаях правила Китайгородского нарушаются. Это характерно для *n*-алканов с более длинными молекулами. Так, например, твердый раствор $C_{32} - C_{36}$ имеет орторомбическую структуру, в то время как для каждого из отдельных компонентов в чистом виде характерна моноклинная структура.

7.3. Однокомпонентная модель

Для расчета температуры выпадения твердых парафинов из многокомпонентной жидкой смеси Рэдди [51] предложил метод, суть которого сводится к представлению всей совокупности парафиновых компонентов жидкости некоторым одним *n*-алканом, выбранным за эталонный.

Метод довольно прост и обладает высокой точностью. Он апробирован на образцах дизельного топлива, а также на нескольких искусственных приготовленных многокомпонентных смесях, представляющих собой растворы *n*-алканов в триметилензоле. Погрешность предсказания температуры начала кристаллизации составляет один градус. С высокой точностью рассчитываются также состав и количество выпадающих парафинов.

Важно отметить, что в предложенном методе жидких растворов полагается идеальным. Это означает, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на условия образования твердой фазы, что не совсем верно. По сути метод представляет собой полуэмпирическую корреляцию между температурой начала выпадения твердой фазы и содержанием *n*-алканов в жидкости. В силу этого метод более применим к жидкостям относительно несложного компонентного состава, в которых молекулы не существенно различаются по длине. Применять данный метод к нефтям и другим сложным углеводородным системам следует с большой осторожностью, поскольку предположение об идеальности раствора может привести к значительным погрешностям расчета.

Исходная концепция

Известно (см. (6.17)), что фазовое равновесие однокомпонентного твердого вещества с жидким раствором, рассматриваемым как идеальный, описывается следующим уравнением:

$$\ln x = \frac{\Delta h_{S-L}}{RT} (1 - T/T_m). \quad (7.1)$$

Это уравнение, как указывалось, можно применять для решения трех основных задач: а) расчет растворимости индивидуального алканы при заданной температуре; б) расчет температуры начала выполнения компонента в твердую фазу из жидкости заданного состава; в) расчет количества твердой фазы, выделившейся из раствора заданного состава при некоторой температуре.

В реальных случаях, однако, из углеводородных жидкостей выпадает не один, а сразу несколько компонентов. По этой причине для описания данного процесса уравнение (7.1) не подходит. Но если все же допустить, что твердую фазу можно каким-то образом моделировать как однокомпонентную, то уравнение (7.1) можно попытаться использовать для разработки упрощенного метода расчета.

Чтобы реализовать эту идею, Рэдди предложил способ пересчета суммарного количества всех различных *n*-алканов, которые входят в состав жидкости, в некоторое фиктивное число молей одного из компонентов, выбранного эталонным.

Итак, пусть в составе исходной жидкости присутствуют *n*-алканы. Будем считать, что именно они и только они выпадают в твердую фазу.

Пересчитаем состав жидкости, заменив все *n*-алканы некоторым эталонным компонентом. Указанный пересчет должен быть осуществлен таким образом, чтобы температура начала выпадения твердой фазы как в исходном, так и в пересчитанном гипотетическом растворе оказалась одинаковой. Если это условие выполняется, то полученное количество эталонного компонента в гипотетическом растворе будем называть "эквивалентным". Легко видеть, что "эквивалентное" количество эталонного компонента зависит от концентрации каждого из *n*-алканов в исходной жидкости. Поэтому оно должно определяться как сумма вкладов от каждого из индивидуальных *n*-алканов, входящих в состав этой жидкости.

Предложенную концепцию Рэдди поясняет следующей аналогией, сравнивая индивидуальные *n*-алканы в смеси с долями различных стран в международном банке. Если банк оперирует американскими, австралийскими, гонконгскими и канадскими долями, номинальная стоимость которых различна, то стоимость всех находящихся в банке денег может быть оценена в какой-либо одной из валют, например в американских долларах. Для проведения операции пересчета необходимо знать соответствующие обменные курсы. В рассматриваемом случае в жидкой смеси содержатся различные *n*-алканы, одни из которых более растворимы, чем другие. Поэтому, чтобы осуществить пересчет исходного количества *n*-алканов в некоторое "эквивалентное" количество эталонного компонента, нужно использовать пересчетные коэффициенты – аналог понятию обменного курса.

Следуя данной концепции, всю совокупность *n*-алканов в жидком растворе заменим одним компонентом. Это даст нам возможность использовать простое уравнение (7.1) для расчета выпадения многокомпонентного парафина, несмотря на то, что оно предназначено лишь для случая выпадения индивидуальных компонентов.

Коэффициенты пересчета

Приведем формулу для определения пересчетных коэффициентов. Сначала рассмотрим два бинарных раствора.

Пусть в одном и том же количестве растворителя (растворитель будем далее обозначать индексом *s*) в первом случае растворен некоторый *i*-й компонент, а во втором – эталонный компонент (его будем обозначать индексом *r*). Будем считать количества растворенных компонентов эквивалентными. Сказанное означает, что в первом и во втором случаях твердая фаза начинает выпадать при одной и той же температуре *T*.

Молярная доля *i*-го компонента в первом растворе

$$x_i = n_i / (n_i + n_s), \quad (7.2)$$

где n_r , n_s — число молей соответственно растворенного вещества и растворителя. Для случая второго раствора

$$x_r = n_r / (n_r + n_s). \quad (7.3)$$

С учетом этих двух выражений запишем уравнение (7.1) для i -го компонента

$$\ln \frac{n_i}{n_i + n_s} = - \frac{\Delta h_i^{S-L}}{RT} (1 - T/T_{m_i}), \quad (7.4)$$

а также для эталонного компонента r

$$\ln \frac{n_r}{n_r + n_s} = - \frac{\Delta h_r^{S-L}}{RT} (1 - T/T_{m_r}). \quad (7.5)$$

По определению пересчетный коэффициент F_i равен отношению эквивалентных количеств эталонного и i -го компонентов:

$$F_i = n_r / n_i, \quad (7.6)$$

т.е. пересчетные коэффициенты F_i определяются уравнением

$$F_i = \frac{1 - [\exp \left\{ \frac{\Delta h_i^{S-L}}{RT} (1 - T/T_{m_i}) \right\}]^{-1}}{1 - [\exp \left\{ \frac{\Delta h_r^{S-L}}{RT} (1 - T/T_{m_r}) \right\}]^{-1}}. \quad (7.7)$$

Это уравнение получено из соотношений (7.4) и (7.5), которые были решены предварительно относительно n_i и n_r соответственно.

Для примера рассмотрим раствор n -алканов от C_{12} до C_{22} в триметилбензоле. Состав исходной жидкости приведен в табл. 7.4. Пересчет будем осуществлять в расчете на 100 молей смеси. Из 100 молей 11,284 моля приходятся на n -алканы, а остальные 88,716 — на триметилбензол. В качестве эталонного компонента выберем C_{20} . Число молей индивидуальных n -алканов n_i в смеси пересчитывается в эквивалентное число молей эталонного компонента путем умножения на коэффициент F_i . Результат представлен в четвертой колонке табл. 7.4.

Для расчета коэффициентов F_i по формуле (7.7) требуются данные о температурах и теплотах плавления индивидуальных компонентов. Рэнди рекомендует разности молярных энталпий Δh_i^{S-L} (Дж/моль) n -алканов в твердом и жидкоком состояниях вычислять по формуле

$$\Delta h_i^{S-L'} = - 2030,2 C_i - 7276,2, \quad (7.8)$$

где C_i — количество атомов углерода в молекуле.

Таблица 7.4

Пример пересчета количества *n*-алканов к эквивалентному количеству C_{20}

Число атомов углерода в <i>n</i> -алканах	Число молей <i>n</i> -алканов в исходной сме- си	F_i	Эквивалентное число молей эта- лонного компо- нента
12	0,313	0	0
13	0,651	0,0061	0,004
14	0,941	0,0537	0,0505
15	1,443	0,0886	0,1278
16	1,884	0,1862	0,3508
17	1,996	0,2672	0,5333
18	1,676	0,4568	0,7656
19	1,142	0,6387	0,7294
20	0,661	1	0,661
21	0,405	1,4451	0,5853
22	0,172	2,134	0,3671
Итого	11,284	—	4,1848

В приведенном примере суммарное эквивалентное количество эталонного компонента C_{20} получилось равным 4,1848 моля. При этом необходимо считать, что исходное количество растворителя (88,716 моля) осталось неизменным.

Надо заметить, что изначально температура начала выпадения твердого парафина из смеси не известна, а ее значение требуется, так как без него невозможно по формуле (7.7) вычислить коэффициенты пересчета. В этой связи используется следующий алгоритм.

1. Задается некоторое начальное приближение для температуры начала выпадения твердой фазы. Например, 273 К — значение, близкое к температуре помутнения многих образцов дизельного топлива.

2. Для данного значения температуры по уравнению (7.7) вычисляются пересчетные коэффициенты F_i . Затем рассчитывается эквивалентное количество эталонного компонента путем домножения истинного содержания *n*-алканов в смеси на соответствующий пересчетный коэффициент F_i , после чего определяется суммарное эквивалентное количество эталонного компонента в смеси и ее состав.

3. По уравнению

$$T = \left[\frac{1}{T_{m_r}} + \frac{R \ln x_r}{\Delta h_r^S - L} \right]^{-1}, \quad (7.9)$$

полученному из уравнения (7.1), уточняется температура начала выпадения твердой фазы T .

4. Если значение температуры T мало отличается от полученного на предшествующей итерации (менее, например, чем на 0,1 К), то это значение считается равным истинной температуре начала выпадения

твердого парафина. Если это не так, то организуется итерационный процесс, т.е. вычисления повторяются, начиная с п.2.

В рассматриваемом случае расчетная температура выпадения твердой фазы составляет 265,3 К. Ее экспериментально определенное значение есть 264,15 К. Таким образом, погрешность составляет 1,15 К.

Пример. Тройная система представляет собой жидкий раствор *n*-алканов $C_{22}H_{46}$ и $C_{24}H_{50}$ в этилбензоле. Соответствующее молярное содержание компонентов есть 8,86, 9,94 и 81,2 %. Требуется определить температуру выпадения твердой фазы.

Расчетная температура, полученная с использованием изложенного выше алгоритма, равна 296,8 К. Экспериментальная температура выпадения – 299,3 К. Таким образом, погрешность расчета в этом примере составляет 2,5 К.

Состав и количество твердой фазы

Помимо температуры начала выпадения твердых парафинов, методика позволяет определять также состав и количество образующейся твердой фазы. Рассмотрим, как это делается.

При охлаждении жидкой смеси ниже температуры начала выпадения парафинов в твердую фазу выделяется некоторое количество каждого из *n*-алканов. На основании опытных данных Рэдди сделал предположение о том, что в твердой фазе количество *i*-го *n*-алкана пропорционально его исходному количеству в жидкости, умноженному на пересчетный коэффициент. Действительно, чем выше значение пересчетного коэффициента F_i , т.е. чем тяжелее компонент, тем более склонен он выпадать в твердую фазу. Таким образом, количество *i*-го компонента N_i , выпавшего в твердую фазу, рассчитывается по формуле

$$N_i = k n_i F_i \quad (7.10)$$

где n_i – число молей *i*-го компонента в исходном жидкокомпонентном растворе; k – некоторый коэффициент пропорциональности, значение которого предстоит определить.

Чтобы вычислить неизвестный коэффициент k , запишем уравнения материального баланса. Число молей *i*-го компонента, остающееся в растворенном состоянии, равно исходному его числу n_i в растворе за вычетом числа молей N_i , перешедших в твердое состояние, т.е.

$$n_i - k n_i F_i \quad (7.11)$$

Очевидно, что для нахождения суммарного количества *n*-алканов, оставшихся в растворенном состоянии после выделения твердой фазы, следует просуммировать разность (7.11) по всем *n*-алканам;

$$\sum_i (n_i - k n_i F_i) \quad (7.12)$$

Далее это оставшееся в жидкости суммарное количество *n*-алканов приводится к определенному количеству эталонного компонента. Для этого используется уже знакомая процедура умножения на пересчетные коэффициенты F_i . Эквивалентное количество эталонного компонента есть

$$\sum_i F_i (n_i - k n_i F_i). \quad (7.13)$$

Теперь можно определить величину x_r — молярную долю эталонного компонента. Для этого сумму (7.13) следует разделить на суммарное число молей всех компонентов, включая и растворитель:

$$x_r = \frac{\sum_i F_i (n_i - k n_i F_i)}{[\sum_i F_i (n_i - k n_i F_i)] + n_s}. \quad (7.14)$$

Подставляя x_r в уравнение растворимости (7.1), получаем

$$\ln \frac{\sum_i F_i (n_i - k n_i F_i)}{[\sum_i F_i (n_i - k n_i F_i)] + n_s} = \frac{\Delta h_r^{S-L}}{R} \left(\frac{1}{T_b - \Delta T} - \frac{1}{T_{m_r}} \right), \quad (7.15)$$

где T_{m_r} — температура плавления эталонного компонента.

Обратим внимание на то, что уравнение записано для температуры, которая на некоторую величину ΔT ниже температуры T_b начала выпадения твердой фазы. Для температур, превышающих T_b , уравнение типа (7.15) не имеет смысла, поскольку твердая фаза в этом случае отсутствует.

На заключительном этапе вычислений уравнение (7.15) должно быть решено относительно k , после чего по уравнению (7.10) рассчитывается число молей N_i , выпавших в твердую фазу *n*-алканов, а затем и состав фазы.

7.4. Твердый парафин как регулярный раствор

Уон (1986 г.) предложил использовать в расчетах выпадения парафинов теорию регулярного раствора для моделирования твердой фазы. Задача решалась в общей постановке, а именно, рассматривалось трехфазное равновесие твердое тело — жидкость — газ. Дополнительный учет растворимости газа в жидкости позволяет оценить влияние давления на условия выпадения твердых парафинов. Это, в частности, важно в случае газоконденсатных систем.

В работе [57] модель получила дальнейшее развитие. Она была адаптирована для расчета температуры помутнения легких нефтепродуктов. Погрешность расчета этой величины при 210–320 К составляет в среднем 3 К.

На основе этой модели регулярного раствора было рассмотрено образование твердых парафинов в более сложных углеводородных системах – нефтях [36]. По этой методике погрешность расчета температуры начала выпадения парафинов в большинстве случаев не превышает 4 К.

Исходные соотношения

Итак, рассмотрим расчетный метод, изложенный в работе Уона. Условием фазового равновесия твердое тело – жидкость – газ является равенство химических потенциалов компонентов в каждой из трех сосуществующих фаз:

$$\mu_i^S = \mu_i^L, \quad i = 1, m; \quad (7.16)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L, \quad i = 1, n \quad (7.17)$$

Здесь индексы "S", "L", "V" указывают на твердую, жидкую и газовую фазы соответственно; n – общее количество компонентов смеси; m – количество компонентов в составе твердой фазы.

Химический потенциал i -го компонента твердой и жидкой фаз записывается в виде

$$\mu_i^S = \mu_{0i}^S + RT \ln (\Gamma_i \theta_i), \quad (7.18)$$

$$\mu_i^L = \mu_{0i}^L + RT \ln (\gamma_i x_i), \quad (7.19)$$

где μ_{0i}^S и μ_{0i}^L – химические потенциалы однокомпонентного чистого вещества в твердой фазе и жидком состоянии соответственно; Γ_i , γ_i – коэффициенты активности, θ_i , x_i – молярные доли i -го компонента соответственно в твердой и жидкой фазах.

При выполнении расчетов фазового равновесия обычно оперируют коэффициентами распределения компонентов. Коэффициент K_i^{SL} , характеризующий распределение i -го компонента между твердой и жидкой фазами, определяется так

$$K_i^{SL} = \theta_i / x_i \quad (7.20)$$

Решая уравнения (7.18) и (7.19) относительно θ_i и x_i и подставляя

Таблица 7.5

Параметры модели Уона

Число атомов углерода	Температура плавления T_{m_i} , К	Энталпия плавления Δh_k^{S-L} , Дж/моль	Параметры растворимости, Дж/моль	
			δ_i^L	δ_i^S
1	90	0	11622	11622
2	101	-1612	13505	13505
3	86	0	13607	13607
4	138	0	13607	13607
5	97	-4170	14364	15592
6	143	-7327	14835	16635
7	176	-10509	15162	17392
8	201	-8667	15408	17965
9	221	-13691	15612	18416
10	237	-16873	15776	18763
11	250	-20097	15919	19070
12	261	-23279	16021	19316
13	270	-26502	16124	19541
14	278	-29726	16206	19725
15	285	-32950	16287	19889
16	291	-36174	16349	20032
17	297	-39398	16410	20175
18	302	-42705	16472	20298
19	306	-46055	16513	20400
20	311	-48986	16553	20462
21	314	-52335	16594	20666
22	318	-55684	16635	20666
23	321	-62383	16676	20666
24	324	-65314	16717	20871
25	327	-68664	16738	20871
26	329	-72013	16779	21076
27	332	-75362	16799	21076
28	334	-76712	16819	21076
29	336	-79549	16860	21076
30	338	-85411	16881	21280
31	340	-88760	16901	21280
32	342	-92110	16922	21280
33	343	-95459	16942	21280
34	345	-98808	16963	21280
35	346	-102158	16983	21485
36	348	-105507	17004	21485
37	349	-108857	17024	21485
38	351	-112206	17045	21485
39	352	-115556	17065	21485
40	353	-118905	17085	21689

результат в формулу (7.20), с учетом равенства химических потенциалов $\mu_i^S = \mu_i^L$ для коэффициентов распределения имеем

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i}{\Gamma_i} \exp \left[- \frac{\mu_{oi}^S - \mu_{oi}^L}{RT} \right]. \quad (7.21)$$

Воспользуемся теперь формулой (7.17) и выразим разность химических потенциалов однокомпонентного твердого тела и жидкости через разность их энталпий $\Delta h_i^S - L$ и температуру плавления T_{m_i} . Получаем

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i}{\Gamma_i} \exp \left[- \frac{\Delta h_i^{S-L}}{RT} (1 - T/T_{m_i}) \right]. \quad (7.22)$$

Это уравнение и определяет характер распределения компонентов системы между твердой и жидкой фазами. Для того, чтобы им воспользоваться, необходимо уметь рассчитывать коэффициенты активности γ_i и Γ_i .

Если твердую и жидкую фазы считать идеальными растворами, т.е. полагать, что коэффициенты активности γ_i и Γ_i равны единице, то коэффициенты распределения (7.22) определяются только величинами T_{m_i} и Δh_i^{S-L} , значения которых для *n*-алканов можно найти в соответствующих справочниках. Рекомендуемые значения приведены в табл. 7.5.

Некоторое отличие значения этих величин от справочных вызвано тем, что в предлагаемой модели параметры T_{m_i} и Δh_i^{S-L} рассматриваются как подгоночные.

Если учитывать отклонения от идеальности, то возникает вопрос о выборе модели твердого и жидкого растворов.

Адаптация модели регулярного раствора для твердых парафинов

Уон для расчета коэффициентов активности компонентов твердой фазы Γ_i предложил использовать модель регулярного раствора, т.е. описывать твердую фазу предложено той же теорией регулярного раствора, что изначально была разработана для жидких смесей.

В соответствии с теорией регулярных растворов коэффициент активности γ_i компонента в жидкой фазе рассчитывается по следующим уравнениям:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^L (\delta^L - \delta_i^L)^2}{RT}, \quad (7.23)$$

$$\delta^L = \sum_i \Phi_i^L \delta_i^L, \quad (7.24)$$

$$\Phi_i^L = x_i v_i^L / \sum_k (x_k v_k^L), \quad (7.25)$$

где v_i — молярный объем; δ_i — параметр растворимости; Φ_i — объемная доля *i*-го компонента в растворе; δ — средневзвешенный параметр растворимости.

Коэффициенты активности компонентов в твердой фазе Γ_i рассчитываются аналогично, но с той разницей, что в уравнении (7.25) вместо

x_i фигурируют θ_i — молярные доли компонентов в твердой фазе, а в уравнениях (7.23) и (7.24) — соответствующие параметры растворимости будут определены не для жидкой, а для твердой фазы:

$$\ln \Gamma_i = \frac{v_i^S (\bar{\delta}^S - \delta_i^S)^2}{R T}, \quad (7.26)$$

$$\bar{\delta}^S = \sum_i \Phi_i^S \delta_i^S, \quad (7.27)$$

$$\Phi_i^S = \theta_i v_i^S / \sum_k \theta_k v_k^S. \quad (7.28)$$

Параметры растворимости характеризуют межмолекулярное взаимодействие в жидкости и твердом теле и определяются энергией когезии, которая, в свою очередь, в случае жидкости определяется теплотой испарения, а в случае твердого тела — суммой теплот плавления и испарения. Численные значения параметров растворимости индивидуальных компонентов δ_j для жидкой и твердой фаз представлены в табл. 7.5.

Чтобы получить выражение для входящего в формулу (7.22) отношения коэффициентов активности γ_i / Γ_i решим уравнения (7.23) и (7.26) относительно γ_i , Γ_i и затем, считая, что молярные объемы компонентов v_i в твердой и жидкой фазах равны, найдем отношение коэффициентов активности γ_i и Γ_i :

$$\frac{\gamma_i}{\Gamma_i} = \exp \left[\frac{v_i}{R T} \left\{ (\bar{\delta} - \delta_i)_L^2 - (\bar{\delta} - \delta_i)_S^2 \right\} \right]. \quad (7.29)$$

Уон рекомендует молярный объем v_i ($\text{м}^3/\text{моль}$) вычислять по эмпирической формуле

$$v_i = M_i 10^{-6} / (0,8155 + 0,6271 \cdot 10^{-4} - 13,06/M_i), \quad (7.30)$$

где M_i — молекулярная масса i -го компонента.

Подставляя полученное выражение (7.29) в (7.22), для коэффициентов распределения компонентов между твердой и жидкой фазами имеем

$$K_i^{SL} = \exp \left[-\frac{\Delta h_i^{S-L}}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right) + \frac{v_i}{R T} \left\{ (\bar{\delta} - \delta_i)_L^2 - (\bar{\delta} - \delta_i)_S^2 \right\} \right]. \quad (7.31)$$

Что касается распределения компонентов между газовой и жидкой фазами, то оно характеризуется соответствующими коэффициентами

$K_i^{VL} = y_i/x_i$, где y_i – молярная доля i -го компонента в газовой фазе. Для расчета коэффициентов распределения K_i^{VL} в рассматриваемой работе использовалось уравнение состояния Соаве – Редлиха – Квонга.

Алгоритм

Суть алгоритма расчета фазового равновесия твердое тело – жидкость – газ заключается в последовательном выполнении расчетов двухфазных равновесий твердое тело – жидкость и газ – жидкость.

Пример. Пусть жидкая смесь состоит из трех налканов: C_7H_{16} , $C_{22}H_{46}$ и $C_{24}H_{50}$. Соответствующие молярные доли компонентов 0,9937, 0,0033 и 0,003. Расчет по модели Уона дает значение температуры выпадения твердой фазы 263,9 К. Для сравнения, экспериментальное значение равно 264 К. Погрешность расчета составляет 0,1 К.

Представление остатка

В рассматриваемом методе условия фазового равновесия (7.16) и (7.17) записываются индивидуально для каждого компонента. Поэтому требуется подробная информация о компонентном составе углеводородного флюида вплоть до самых тяжелых компонентов. На практике, однако, для природных углеводородов определяется содержание лишь ряда наиболее легких компонентов, обычно до C_{10} и реже до C_{20} . Для моделирования остатка, состоящего из более тяжелых компонентов, Уон предложил использовать следующий метод. Молярные доли z_i компонентов остатка предложено определять экстраполяцией с использованием допущения о том, что между молярными долями и молекулярной массой M_i компонентов существует экспоненциальная зависимость

$$z_i = \exp(-AM_i + B), \quad (7.32)$$

где коэффициенты экстраполяции A и B подбираются по данным о содержании в смеси компонентов C_{15} – C_{19} . Если оказывается, что полученные по аппроксимации молярные доли компонентов остатка в сумме не равны единице, то выполняется обычная нормализующая процедура

$$z'_i = z_i / \sum z_i. \quad (7.33)$$

Очевидно, что представляя таким способом остаток, необходимо решить, до какого компонента будем моделировать смесь. Рассматривая три варианта и принимая в качестве самых тяжелых компонентов C_{30} , C_{40} , C_{70} , Уон пришел к выводу, что произвольность выбора начинает сказываться на результатах расчета лишь в том случае, если за самый тяжелый принимается компонент легче C_{40} .

Развитие метода

Дальнейшее развитие метода расчета получил в следующей работе Уона [57]. Автор усовершенствовал модель и применил ее для расчета температуры помутнения (начала кристаллизации) легких нефтепродуктов – дизельного и авиационного топлива, а также для определения количества и состава образующейся твердой фазы. Были обобщены все известные экспериментальные данные по температурам начала кристаллизации легких углеводородных жидкостей известного состава. Рассмотрим изменения, внесенные в модель.

Во-первых, расчет разности химических потенциалов твердого тела и жидкости осуществляется не по приближенной формуле (7.17), а по более точной формуле (7.16), в которой учитываются слагаемые, содержащие разность теплоемкостей. Соответствующие дополнительные слагаемые возникают и в выражении для коэффициентов распределения:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i}{\Gamma_i} \left[-\frac{\Delta h_i^{S-L}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{\Delta C_p^{S-L}}{R} \left(1 - \frac{T_{m_i}}{T} + \ln \frac{T_{m_i}}{T} \right) \right]. \quad (7.34)$$

Во-вторых, более детальным образом предложено описывать жидкую фазу. А именно по экспериментальным данным об условиях образования однокомпонентной твердой фазы в бинарных системах *n*-алканов подобраны более точные аппроксимации для коэффициентов активности γ_i . Такой метод определения величин γ_i является более корректным.

В-третьих, иначе записывается формула для определения Δh_i^{S-L} (Дж/моль):

$$\Delta h_i^{S-L} = -209,3 - 163,3 M_i. \quad (7.35)$$

Путем коррекции этой величины удалось несколько улучшить точность расчетов.

За счет внесенных изменений удалось приспособить модель для предсказания момента начала кристаллизации *n*-алканов из углеводородных топлив. При температурах 210–320 К погрешность расчета температуры помутнения (начала кристаллизации) составляет в среднем 3 К. С неплохой степенью точности рассчитывается также количество и состав выпавшей твердой фазы.

Интересно отметить, что выполненные Уоном расчеты показали, что коэффициенты активности компонентов в жидкой и твердой фазах близки к единице. Это дало основания рекомендовать упрощенную

методику, в которой отношение γ_i/Γ_i в формуле (7.34) принимается равным единице. Это по существу означает, что жидкая и твердая фазы представляются идеальными растворами. Тем не менее даже в такой простейшей обстановке результаты оказываются вполне удовлетворительными.

Образование парафинов из нефти

Несколько модифицировав модель Уона, Хансен и др. рассмотрели образование твердых парафинов из нефти [36]. Основные отличия от модели Уона заключаются в следующем.

Во-первых, по утверждению авторов, для большинства нефтей температура начала образования твердой фазы оказывается ниже равновесной, т.е. при понижении температуры, имеет место переохлажденное состояние, которое довольно стабильно.

Экспериментально были исследованы условия начала выпадения твердых парафинов для 17 образцов нефти. Температура появления первых кристаллов определялась визуально с помощью микроскопа. Образцы нефти охлаждали со скоростью 8–10 градусов в час.

Запаздывание при образовании твердых парафинов авторы объясняют отсутствием центров кристаллизации. Они описывают данное явление с помощью введения соответствующего слагаемого в избыточную энергию Гиббса. Это слагаемое учитывает кривизну поверхности зародыша твердой фазы. Данная поправка считается более важной по отношению к учету неидеальности твердого раствора.

Во-вторых, предполагается, что в состав твердой фазы помимо *n*-алканов могут входить также углеводороды других классов, которые способны встраиваться в кристаллическую решетку *n*-алканов. В этой связи предложена новая формула для расчета температуры плавления T_{m_i} , которая пригодна теперь не только для смесей *n*-алканов, но также учитывает присутствие углеводородов других классов (наftenовых, ароматических). Температуру плавления рекомендуется рассчитывать по формуле

$$T_{m_i} = 402,4 - 0,01896 M_i - 27 \cdot 109/M_i. \quad (7.36)$$

В-третьих, внесено изменение в метод представления состава нефти и ее тяжелого остатка. Это вызвано тем, что результаты расчета температуры начала кристаллизации в случае нефти сильно зависят от степени детализации состава остатка $C_7 +$.

Была разработана специальная процедура представления состава тяжелого остатка. Состав нефти представлялся отдельными узкими фракциями, которые характеризовались числом атомов углерода в молекуле. Данные о составе до компонентов $C_{20} - C_{30}$ обычно получают с помощью хроматографа. Для более тяжелых компонентов (вплоть до C_{80}) принятая логарифмическая зависимость их молярной

доли в смеси от числа атомов углерода в молекуле компонента. Каждая фракция подразделялась на две подфракции: парафино-нафтеноющую и ароматическую. В силу этого суммарное число фракций доходило до 160.

Смысл указанного представления состава заключается именно в высокой степени детализации. Конечно, столь большое число фракций затрудняет расчет, но при описании столь сложных по составу систем как нефти без детализации состава не обойтись.

Понимая эти трудности, авторы исследовали влияние числа фракций на точность расчета. Была рассмотрена возможность укрупнения фракций и оказалось, что разбиение остатка на столь большое их число проводить нецелесообразно. Упомянутые 160 фракций можно объединять в несколько укрупненных фракций. Рекомендуется использовать разбиение остатка C_{7+} на 40 фракций. Представление остатка меньшим числом фракций начинает сказываться на результатах.

В-четвертых, для описания жидкой фазы было предложено использовать обобщенную теорию Флори, разработанную для полимерных растворов. Это связано с тем, что в состав нефти входят углеводороды различных классов, причем среди них значительную часть составляют высокомолекулярные соединения.

В результате указанных модификаций модели удалось добиться более удовлетворительной точности расчетов. Так, для 10 из 17 исследованных образцов нефти погрешность расчета температуры начала образования твердых парафинов не превышала 2 К.

7.5. Твердый парафин как полимерный раствор

Асбаш и др. в работе [32] предложили использовать модель полимерного раствора для описания фазового равновесия жидкость – твердое тело в бинарных системах n -алканов.

Модель полимерного раствора применяется обычно для жидких растворов длинноцепочечных молекул, к числу которых относятся также и n -алканы. Модель твердого раствора n -алканов, предложенная Асбашем с соавторами, построена по аналогии с моделью жидкого полимерного раствора. Естественно, что для этого потребовалось осуществить подгонку ряда параметров.

Предложенный подход позволил довольно точно воспроизвести фазовые диаграммы бинарных n -алканов. Более того, это первая известная нам попытка получить термодинамические характеристики твердой фазы n -алканов, исходя из рассмотрения ее слоистой структуры. Следует однако отметить, что результаты имеют ограниченную применимость, поскольку речь идет исключительно о бинарных системах, и, кроме того, энергетические параметры для каждой бинарной системы были подобраны индивидуально.

Модель

Приведем уравнения для описания жидкости по модели полимерного раствора. Раствор представляет собой совокупность молекул различной длины, которые по-разному взаимодействуют друг с другом. Чем больше длина касания молекул, тем сильнее их взаимодействие. Молекулы налканов одинаковы по строению и состоят из сегментов CH_2 и CH_3 . Суммарная энергия взаимодействия молекул складывается из энергии взаимодействия их сегментов. В этой связи удобно выражать длину молекулы l числом сегментов, и энергетические параметры взаимодействия определять также для сегментов.

Выражение для химического потенциала i -го компонента в жидкой фазе записывается следующим образом:

$$\mu_i^L(T, p) = \mu_{0i}^L(T, p) + RT [\ln(\gamma_i x_i) + l_i x^L x (1 - \varphi_i^L)^2], \quad (7.37)$$

где $\mu_{0i}^L(T, p)$ – химический потенциал однокомпонентной жидкости при T и p ; l_i – число сегментов в молекуле i -го компонента (ее длина); x^L – безразмерный энергетический параметр, характеризующий энергию взаимодействия сегментов молекул; φ_i^L – объемная доля i -го компонента в жидком растворе, определяемая как

$$\varphi_i^L = \frac{n_i^L l_i}{\sum_k n_k^L l_k} = \frac{l_i}{\langle l \rangle^L} x_i, \quad (7.38)$$

где n_i^L – число молей соответствующего компонента в растворе; x_i – его молярная доля

$$x_i = n_i^L / \sum_k n_k^L. \quad (7.39)$$

Средняя длина молекулярной цепочки в жидком растворе

$$\langle l \rangle^L = x_1 l_1 + (1 - x_1) l_2. \quad (7.40)$$

Коэффициент активности γ_i , входящий в формулу (7.37), определяется из соотношения длин молекул:

$$\gamma_i = \frac{l_i}{\langle l \rangle^L} \exp\left(1 - \frac{l_i}{\langle l \rangle^L}\right). \quad (7.41)$$

Рассмотрим теперь, как теория полимерного раствора адаптирована к твердой фазе. При построении модели учтем следующие соображения.

Как известно, расположение молекул *n*-алканов в слое строго упорядочено, что напоминает пчелиные соты. Каждая ячейка (сота) занята одной молекулой. Предполагается, что молекулы разной длины распределены по ячейкам случайным образом. Поэтому в качестве первого шага можно записать энтропию смешения идеального раствора, т.е. слагаемое $RT \ln \theta_i$.

Если все расположенные в соседних ячейках молекулы взаимодействовали бы одинаково, то на этом можно было бы остановиться. Однако характер взаимодействия молекул зависит от их распределения по ячейкам. Это связано с тем, что в соседних ячейках могут оказаться молекулы разной длины, которые по-разному взаимодействуют друг с другом. Отклонение энтропии от идеальности, обусловленное этим фактором, в модели учитывается с помощью введения дополнительного слагаемого и соответствующей подгонки энергетических параметров $\chi^S(T)$.

Итак, для расчета химических потенциалов $\mu_i^S(T, p)$ компонентов твердого раствора по аналогии с жидкостью предложено следующее выражение:

$$\mu_i^S(T, p) = \mu_{0i}^S(T, p) + RT [\ln \theta_i + \chi^S(1 - \theta_i)^2], \quad (7.42)$$

где $\mu_{0i}^S(T, p)$ — химический потенциал однокомпонентной твердой фазы; θ_i — молярная доля *i*-го компонента в твердом растворе,

$$\theta_i = n_i^S / \sum_k n_k^S. \quad (7.43)$$

Условие фазового равновесия

Условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов μ_{0i}^L , μ_i^S в жидкой и твердой фазах. Приравнивая выражения (7.37) и (7.42), получаем

$$\frac{\mu_{0i}^S - \mu_{0i}^L}{RT} = \ln \frac{\gamma_i x_i}{\theta_i} - (\chi_s^S - \chi_h^S/T) x \\ x (1 - \theta_i)^2 + l_i (\chi_s^L - \chi_h^L/T) (1 - \varphi_i^L)^2. \quad (7.44)$$

Энергетический параметр χ^a (индекс *a* обозначает тип фазы) для каждой из фаз расписывается через так называемые энтропийную и энталпийную составляющие:

$$\chi^a = \chi_s^a - \chi_h^a / T. \quad (7.45)$$

В гл. 6 получено выражение для разности химических потенциалов чистого вещества. Здесь запишем

$$\frac{\mu_{0i}^S - \mu_{0i}^L}{RT} = l_i \frac{\Delta h_i^{S-L}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_i}} \right). \quad (7.46)$$

Эта формула отличается от обычной записи, поскольку величине Δh_i^{S-L} придается несколько иной смысл. Здесь величина Δh_i^{S-L} означает разность энталпий в расчете на сегмент молекулы, а не на всю ее длину.

Уравнения (7.44), (7.46) дают итоговое условие существования жидкой и твердой фаз. Решая эти уравнения относительно температуры выпадения твердой фазы T , Асбаш и др. получили следующее выражение:

$$T = T_{m_i} \frac{1 - \frac{R}{l_i \Delta h_i^{S-L}} [x_h^S (1 - \theta_i)^2 - l_i x_h^L (1 - \varphi_i^L)^2]}{1 - \frac{RT_{m_i}}{l_i \Delta h_i^{S-L}} [-\ln \frac{\gamma_i x_i}{\theta_i} + x_s^S (1 - \theta_i)^2 - l_i x_s^L (1 - \varphi_i^L)^2]} \quad (7.47)$$

Результаты расчета

На основе формулы (7.47) были получены все энергетические параметры модели для жидкой и твердой фаз. За счет подгонки параметров для ряда бинарных систем удалось довольно точно описать их фазовые диаграммы, причем не только $S - L$ -переходы, но также фазовые переходы в твердом состоянии.

7.6. Модель парафина как слоя твердых стержней

В предыдущих теориях твердая фаза описывалась на основе представлений, развитых при моделировании жидких растворов. Здесь мы изложим теорию, в которой моделируется реальная структура твердых парафинов [1]. В модели молекулы *n*-алканов представляются в виде жестких стержней, упакованных в слои. Такое представление является в определенной степени условным, поскольку некоторая часть молекул имеет конформационные дефекты. Тем не менее, при расчете условий выпадения твердых парафинов предлагаемая модель позволяет получить правильные результаты, не уступая другим теориям.

Модель

Как было установлено, твердые *n*-алканы следует рассматривать как совокупность слоев, расположенных друг над другом (см. рис. 7.2). Основная часть молекул имеет линейную форму. В слое

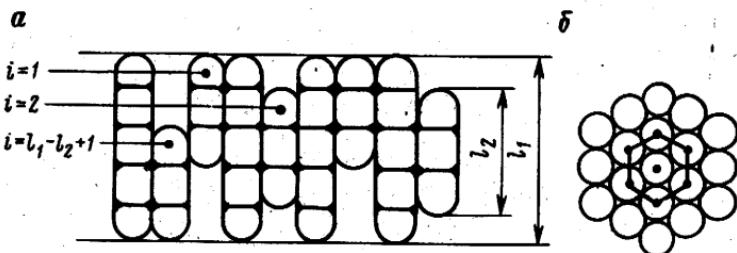


Рис. 7.5. Модель размещения молекул в слое

молекулы располагаются так, что их продольные оси оказываются параллельными. Каждую молекулу окружает строго определенное число ближайших соседей.

Приведенные представления о структуре твердых парафинов служат основой для построения модели. Переходим теперь к ее формулировке.

Итак, будем представлять молекулы n -алканов твердыми стержнями разной длины. Число l сегментов CH_2 - и CH_3 , из которых составлена углеводородная цепочка молекулы, определяет длину стержня. Поскольку все слои в кристалле идентичны, будем иметь дело только с одним из них. Для простоты рассмотрим вначале бинарный случай, т.е. случай, когда в состав твердого парафина входят лишь два компонента.

Пусть слой составлен из стержней двух типов с длиной l_1 и l_2 , $l_1 > l_2$ (рис. 7.5, а). Стержни упакованы вплотную друг к другу таким образом, что если посмотреть на слой в плане, то можно увидеть картину, напоминающую пчелиные соты (рис. 7.5, б). Для размещения каждого из стержней отводится одна ячейка. В ней стержень оказывается в окружении шести своих ближайших соседей. Поэтому говорят, что координационное число z рассматриваемой упаковки есть 6.

Для простоты будем считать, что каждая ячейка может быть занята лишь одной молекулой. Из рассмотрения исключается случай заполнения ячейки двумя короткими стержнями, что соответствует наложению условия $2l_2 > l_1$.

Внутри ячейки положения коротких стержней не остаются фиксированными. Поясним это. Будем считать, что толщина слоя определяется размером l_1 более длинных стержней (см. рис. 7.5, а). Поскольку концы стержней не должны выступать за пределы слоя, длинные стержни не имеют возможности двигаться в продольном направлении, и поэтому их положение в ячейке является строго определенным. Напротив, короткие стержни обладают подвижностью в продольном направлении. Они, не выходя за границы слоя, могут занимать одно из нескольких дискретных положений. Нетрудно подсчитать, что число дискретных положений короткого стержня равно $l_1 - l_2 + 1$.

В модели полагается, что между собой взаимодействуют лишь мо-

лекулы, расположенные по соседству. Энергия взаимодействия определяется суммой энергий взаимодействий отдельных молекулярных сегментов. Взаимодействие сегмент—сегмент характеризуется энергетическим параметром ϵ . Случаю притяжения молекул соответствуют отрицательные значения ϵ .

Модель не ориентируется на какой-либо определенный тип структуры твердых n -алканов, поэтому она универсальна. При моделировании различных кристаллических фаз n -алканов не будем вдаваться в подробности строения слоя. Для простоты примем, что твердые n -алканы с разной структурой отличаются друг от друга только энергией ϵ контакта сегмент—сегмент и удельной теплотой плавления Δh_i^{S-L} .

Общая энергия взаимодействия молекул кристалла определяется как сумма молекулярной энергии взаимодействия внутри слоев и энергии межслойного взаимодействия. В силу того, что межслойное взаимодействие дает относительно небольшой вклад, в данной модели принимать во внимание его не будем.

Статистическая сумма

Статистическая сумма Z в общем случае записывается в виде

$$Z = \sum_i \exp [-U_i/(kT)], \quad (7.48)$$

где U_i — энергия i -й конфигурации системы (суммирование производится по всем возможным конфигурациям). Будем считать, что конфигурация является определенной, если указано, в каких именно ячейках размещены длинные и короткие стержни, и, кроме того, указаны конкретные положения коротких стержней в занимаемых ими ячейках.

Рассмотрение модели будем проводить в приближении Брэгга—Вильямса, а именно, будем считать, что статическую сумму можно записать в виде

$$Z = g \exp [-\bar{U}/(kT)], \quad (7.49)$$

где g — число возможных конфигураций системы; \bar{U} — средняя энергия конфигурации, рассчитываемая в предположении о молекулярном хаосе.

Подсчитаем число конфигураций g . Для нашего случая число конфигураций определяется двумя факторами: во-первых, размещением длинных и коротких стержней по ячейкам и, во-вторых, положением каждого из коротких стержней внутри занятой им ячейки. Число способов размещения длинных и коротких стержней по L ячейкам равно $L!/(N_1! N_2!)$, где $L = N_1 + N_2$ (т.е. все ячейки заполнены). В каждом из заданных способов размещения стержней возможны различные дискретные положения коротких стержней в ячейках. Каждый из стержней может занимать одно из $l_1 - l_2 + 1$ положений. Следовательно, каждому

варианту размещения стержней по ячейкам соответствует $(l_1 - l_2 + 1)^{N_2}$ вариантов расположения коротких стержней в пределах своих ячеек.

Суммарное число всех возможных конфигураций

$$g = \frac{L!}{N_1! N_2!} (l_1 - l_2 + 1)^{N_2}. \quad (7.50)$$

Рассчитаем среднюю энергию \bar{U} . Применим к рассматриваемому случаю предположение о молекулярном хаосе означает случайный характер размещения длинных и коротких стержней по ячейкам, а также равноправность каждого из возможных положений коротких стержней в занимаемых ими ячейках.

Для того, чтобы вычислить энергию слоя \bar{U} , нужно энергию единичного межсегментного контакта ϵ умножить на суммарное число контактов. Очевидно, что число контактов зависит от конфигурации, в которой находится система. И поскольку речь идет о среднем значении энергии, это означает, что число контактов нужно усреднять по всем возможным конфигурациям системы. При усреднении будем использовать гипотезу о молекулярном хаосе, что эквивалентно предположению о равноправии всех конфигураций системы.

Обозначим N_{ij} — число контактов сегмент—сегмент, реализующихся между стержнями i -го и j -го типов. Тогда общее число всех межсегментных контактов в слое равно $N_{11} + N_{12} + N_{22}$, где индексы 1 и 2 относятся соответственно к длинным и коротким стержням. Рассмотрим каждое из слагаемых в отдельности.

Сначала проанализируем случай соседнего расположения двух длинных стержней. Возьмем один из них. Известно, что его окружают z ближайших соседей, среди которых могут быть как длинные, так и короткие стержни. Вероятность того, что любая из z соседних ячеек заполнена длинным стержнем, равна θ_1 , т.е. равна доле длинных стержней в системе N_1/L . Отсюда среднее число длинных стержней, окружающих каждый отдельно взятый длинный стержень, есть $z\theta_1$. Длинные стержни неподвижны и касаются друг друга по всей своей длине, что соответствует возникновению l_1 контактов. Переходя к рассмотрению не одного, а всей совокупности длинных стержней, для числа контактов N_{11} имеем

$$N_{11} = \frac{1}{2} N_1 z \theta_1 l_1. \quad (7.51)$$

Отметим, что в процедуре расчета числа контактов каждая пара стержней "проходит" дважды: сначала первый из стержней считается "соседом" второго, а затем "соседом" считается первого. В результате расчетное число контактов оказывается в 2 раза большим, чем в действительности. Именно по этой причине в выражении (7.51) появляется множитель $1/2$. Обратим внимание не то, что множитель необходим лишь в случае рассмотрения взаимодействия стержней одинакового типа.

Рассмотрим теперь число контактов N_{12} , возникающих между длинными и короткими стержнями. Эта величина определяется аналогично предшествующей

$$N_{12} = N_1 z \theta_2 l_{22}, \quad (7.52)$$

где θ_2 — доля коротких стержней.

Обратим внимание на два момента. Во-первых, при соседнем расположении разнотипных стержней всегда возникает l_{22} межсегментных контактов, поскольку какое бы дискретное положение не занимал короткий стержень, с соседним длинным стержнем он во всех случаях контактирует по всей своей длине l_2 . Во-вторых, множитель $1/2$ в данном случае отсутствует, так как рассматриваются контакты стержней различного типа.

Ситуация иная в случае, когда по соседству располагаются два коротких стержня. Вследствие подвижности каждого из них, они касаются друг друга по-разному. Поэтому речь должна идти о среднем числе контактов N_{22} — средней длине касания к коротким стержням. Вывод формулы для средней длины касания пары коротких стержней l_{22} довольно длинный, он будет приведен в следующем подразделе. Имея в виду результат этих выкладок, число контактов между двумя соседними короткими стержнями запишем как

$$N_{22} = \frac{1}{2} N_2 z \theta_2 l_{22}. \quad (7.53)$$

Таким образом, энергия слоя

$$\begin{aligned} \bar{U} = \epsilon (N_{11} + N_{12} + N_{22}) &= z e L \left(\frac{1}{2} \theta_1^2 l_1 + \theta_1 \theta_2 l_2 + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \theta_2^2 l_{22} \right). \end{aligned} \quad (7.54)$$

В итоге, подставляя полученную ранее формулу (7.50) для числа конфигураций в выражение для статистической суммы (7.49), получаем

$$Z = \frac{L!}{N_1! N_2!} (l_1 - l_2 + 1)^{N_2} \exp [-\bar{U}/(k T)], \quad (7.55)$$

где средняя энергия \bar{U} определяется по формуле (7.54).

Свободная энергия F получится путем логарифмирования Z ($F = -kT \ln Z$). Вычисления несколько осложняются присутствием в выражении (7.55) факториального сомножителя. Воспользовавшись формулой Стирлинга, получим

$$\ln(L!/(N_1! N_2!)) = -L(\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2). \quad (7.56)$$

И в итоге для свободной энергии имеем

$$F = kTL(\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2) - kTL x \\ \times \theta_2(l_1 - l_2 + 1) + z\epsilon L\left(\frac{1}{2}\theta_1^2 l_1 + \theta_1 \theta_2 l_2 + \frac{1}{2}\theta_2^2 l_{22}\right). \quad (7.57)$$

Коротко обсудим вывод формул в многокомпонентном случае. Пусть теперь твердый раствор состоит из n компонентов, нумерация которых проводится в порядке уменьшения длины молекул. Толщина мономолекулярного слоя определяется, как и прежде, размером l_1 самых длинных стержней, которые считаются неподвижными. Все более короткие стержни могут перемещаться в продольном направлении и занимать различные дискретные положения.

Статистическая сумма системы по аналогии с выражением (7.55) записывается в виде

$$Z = \frac{L!}{\prod_{i=1}^n (N_i!)^l} \prod_{i=1}^n (l_1 - l_i + 1)^{N_i} \exp[-\bar{U}/(kT)], \quad (7.58)$$

где энергия \bar{U} определяется суммой энергий межсегментных контактов. Можно показать, что справедлива формула

$$\bar{U} = \frac{1}{2} z \epsilon L \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \theta_i \theta_j l_{ij}, \quad (7.59)$$

где l_{ij} — средняя длина касания стержней i - и j -го типов.

Свободная энергия системы

$$F = kTL \sum_{i=1}^n \theta_i \ln \theta_i - kTL \sum_{i=1}^n \theta_i x \\ \times \ln(l_1 - l_i + 1) + \frac{1}{2} z \epsilon L \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \theta_i \theta_j l_{ij}. \quad (7.60)$$

Средняя длина касания коротких молекул

Покажем, как рассчитывается средняя длина касания l_{22} двух расположенных рядом коротких стержней. Считается, что все дискретные положения короткого стержня в ячейке равноправны, и первый верхний сегмент каждого стержня может с равной вероятностью занимать одно из $l_1 - l_2 + 1$ положений. Координата первого сегмента при этом изменяется от 1 до $l_1 - l_2 + 1$ (см. рис. 7.5).

Составим матрицу a_{ij} , характеризующую длину касания коротких стержней в зависимости от координат i и j их первых сегментов (рис. 7.6). Так, если первые сегменты обоих стержней занимают, например, самое верхнее положение, т.е. $i = j = 1$, то этому будет соответст-

	1	2	3	4	...	$l_1 - l_2 + 1$
1	l_2	$l_2 - 1$	$l_2 - 2$	$l_2 - 3$...	$l_2 - k$
2	$l_2 - 1$	l_2	$l_2 - 1$	$l_2 - 2$	$l_2 - 3$...
3	$l_2 - 2$	$l_2 - 1$	l_2	$l_2 - 1$	$l_2 - 2$	$l_2 - 3$
4	$l_2 - 3$	$l_2 - 2$	$l_2 - 1$	l_2	$l_2 - 1$	$l_2 - 2$
...	...	$l_2 - 3$	$l_2 - 2$	$l_2 - 1$	l_2	$l_2 - 1$
$l_1 - l_2 + 1$	$l_2 - k$...	$l_2 - 3$	$l_2 - 2$	$l_2 - 1$	l_2

Рис. 7.6. Матрица для определения средней длины касания двух коротких стержней

вовать элемент матрицы a_{11} . Величина этого элемента будет равна l_2 , т.е. максимальной длине касания коротких стержней. Если координаты первых сегментов отличаются на единицу, то при этом длина касания стержней равна $l_2 - 1$ и т.д. Таким образом, значения элементов a_{ij} матрицы задаются соотношением

$$a_{ij} = l_2 - |i - j|. \quad (7.61)$$

Средняя длина касания коротких стержней l_{22} определяется усреднением по всем возможным дискретным положениям соседних стержней в их ячейках по формуле

$$l_{22} = \sum_{i=1}^{l_1 - l_2 + 1} \sum_{j=1}^{l_1 - l_2 + 1} a_{ij} / (l_1 - l_2 + 1)^2. \quad (7.62)$$

Рассмотрим элементы матрицы, стоящие на главной диагонали и на других ее диагоналях; расположенных выше и ниже главной. Элементы, расположенные на каждой из диагоналей, равны между собой. На главной диагонали располагаются максимальные по значению элементы матрицы, равные l_2 . Значения элементов матрицы уменьшаются при удалении от главной диагонали

Учитывая указанное свойство матрицы и ее симметрию, заметим, что суммирование элементов матрицы (7.62) удобнее всего проводить подиагонально. Для этого пронумеруем все диагонали. Главной диагонали дадим номер "0", двум соседним — "1", диагоналям, расположенным далее — "2" и т.д. Каждая k -я диагональ содержит $l_1 - l_2 + 1 - k$ одинаковых элементов, численно равных $l_2 - k$.

Просуммируем элементы матрицы, расположенные выше главной диагонали, т.е. запишем

$$S = \sum_{k=1}^{l_1 - l_2} (l_1 - l_2 + 1 - k) (l_2 - k). \quad (7.63)$$

Производя суммирование, получим

$$S = (l_1 - l_2 + 1) (l_1 - l_2) [l_2 - \frac{1}{2}(l_1 + 1) + \sum_{k=1}^{l_1 - l_2} k^2]. \quad (7.64)$$

Сумма всех элементов матрицы есть сумма элементов, стоящих на главной диагонали, плюс, учитывая симметрию матрицы, удвоенная сумма элементов, расположенных выше главной диагонали:

$$\sum_{i=1}^{l_1 - l_2 + 1} \sum_{j=1}^{l_1 - l_2 + 1} a_{ij} = (l_1 - l_2 + 1) l_2 + 2S. \quad (7.65)$$

Подставляя выражение (7.65) в формулу (7.62), получаем

$$l_{22} = \frac{(l_1 - l_2 + 1) [l_2 + (l_1 - l_2) (2l_2 - l_1 - 1) + 2 \sum_{k=1}^{l_1 - l_2} k^2]}{(l_1 - l_2 + 1)^2}. \quad (7.66)$$

Выражение довольно громоздкое. Несколько упростим его, переходя к рассмотрению непрерывного случая, т.е. случая, в котором допускается возможность непрерывного расположения стержней в ячейке. Для этого, поступая по аналогии с рассмотренным выше дискретным случаем, можно прийти к следующей формуле для длины касания l_{22} двух коротких стержней:

$$l_{22} = l_2 (4\lambda - 1)/(3\lambda) \quad \text{при } \lambda > 1/2, \quad (7.67)$$

$$l_{22} = l_2 \lambda (3 - 4\lambda)/[3(1 - \lambda)^2] \quad \text{при } \lambda \leq 1/2, \quad (7.68)$$

где $\lambda = l_2/l_1$. Эти выражения следует понимать не как точный результат, а как некоторое приближение.

Дадим некоторые пояснения к выводу. Во-первых, от дискретной матрицы следует перейти к непрерывной функции двух переменных $a(x_1, x_2)$, которая определена формулой

$$a(x_1, x_2) = l_2 - |x_1 - x_2|, \quad (7.69)$$

где x_i — координата начала i -го стержня. Во-вторых, средняя длина касания l_{22} в данном случае определяется соотношением, эквивалентным по смыслу формуле (7.62), т.е.

$$l_{22} = \int_0^{l_1 - l_2} \int_0^{l_1 - l_2} a(x_1, x_2) dx_1 dx_2 / (l_1 - l_2)^2. \quad (7.70)$$

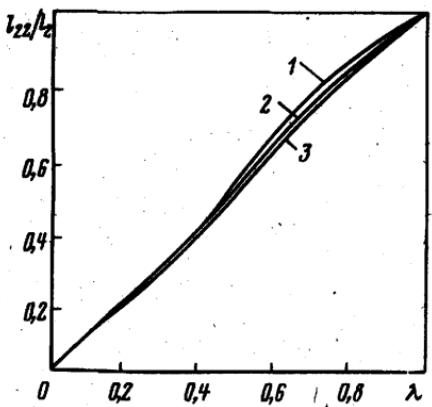


Рис. 7.7. Зависимость средней длины касания двух коротких стержней l_{22}/l_2 от отношения их длин λ :

1 – интегральное решение; 2 и 3 – дискретные решения для $l_1 = 20$ и $l_1 = 10$, соответственно.

Производя замену переменных $y_1 = \sqrt{2}(x_1 - x_2)/2$ и интегрируя, получаем

$$\int_0^{l_1 - l_2} \int_0^{l_1 - l_2} a(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 2 \int_0^{\sqrt{2}(l_1 - l_2)/2} a(y) h(y) dy, \quad (7.71)$$

где

$$a(y) = l_2 - \sqrt{2}|y|, \quad (7.72)$$

$$h(y) = \sqrt{2}(l_1 - l_2) - 2|y|. \quad (7.73)$$

Подставляя эти выражения в формулу (7.70), приходим к формулам (7.67) и (7.68).

Результаты расчетов для дискретного и непрерывного случаев представлены на рис. 7.7. Сопоставление показывает, что результаты решения задачи о средней длине касания в дискретной и непрерывной постановках отличаются незначительно. Поэтому при проведении конкретных расчетов далее вместо выражения (7.66) будем использовать более простую формулу (7.67).

Приведем также выражение для средней длины касания двух стержней различной длины.

В задаче имеются стержни m - и n -го типов несколько более короткие, чем толщина слоя l_1 . Обозначим $\lambda_m = l_m/l_1$, $\lambda_n = l_n/l_1$ и предположим для определенности, что $\lambda_m > \lambda_n$. Рассуждая по аналогии с предыдущим, можно показать, что средняя длина касания l_{mn} двух стержней определяется по формуле

$$l_{mn} = l_n \left[1 - \frac{(1 - \lambda_m)^2}{3\lambda_n(1 - \lambda_n)} \right]. \quad (7.74)$$

Расслаивание твердой фазы

При понижении температуры бинарный твердый раствор *n*-алканов может расслаиваться на две фазы. Рассматриваемая модель позволяет описать данное явление.

Анализируя выражение для свободной энергии (7.57), покажем, что при температурах ниже некоторой критической температуры T_c бинарный твердый раствор действительно должен разделиться на две фазы.

Свободную энергию в формуле (7.57) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT_L} = & [(1 - \theta_2) \ln (1 - \theta_2) + \theta_2 \ln \theta_2] - \theta_2 \ln x \\ & \times [l_1(1 - \lambda) + 1] + \frac{z\epsilon}{2kT} [(1 - \theta_2)^2 l_1 + 2\theta_2(1 - \theta_2)l_1\lambda + \\ & + \frac{1}{3}\theta_2^2 l_1(4\lambda - 1)], \end{aligned} \quad (7.75)$$

где θ_2 — молярная доля второго компонента в твердой фазе.

Анализируя графическую зависимость $F(\theta_2)$, видим, что при температурах ниже некоторой критической она имеет *W*-образную форму.

Критическая температура расслаивания T_c соответствует температуре перехода от *U*-образной формы кривой свободной энергии к *W*-образной. Условием такого перехода служит появление точки, в которой вторая производная свободной энергии F по молярной доле θ_2 равна нулю:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2^2} = 0. \quad (7.76)$$

С учетом выражения (7.75) имеем

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} \left(\frac{F}{kT_L} \right) = \left(\frac{1}{\theta_2} + \frac{1}{1 - \theta_2} \right) + \frac{2z\epsilon l_1}{3kT} (1 - \lambda). \quad (7.77)$$

Приравнивая к нулю, получаем

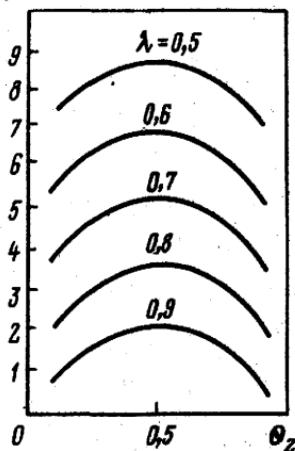
$$(\theta_2^2 - \theta_2 - 3kT)/(2z\epsilon l_1(1 - \lambda)) = 0. \quad (7.78)$$

Отсюда критическая температура

$$T_C = z|\epsilon|(l_1 - l_2)/(6k). \quad (7.79)$$

Нетрудно убедиться, что критическая точка соответствует значению $\theta_2 = 1/2$.

Рис. 7.8. Условия расслабивания твердой фазы



Определим составы сосуществующих фаз. Для этого, как известно, следует построить касательную к W -образной кривой свободной энергии. Точки касания будут соответствовать составам равновесных фаз.

Анализ уравнения (7.75) позволяет сделать вывод о том, что положение точек касания зависит лишь от двух безразмерных параметров: приведенной температуры $\bar{T} = kT/(z|\epsilon|l_1)$ и отношения длин молекул λ . Следовательно и составы фаз определяются именно этими параметрами, и поэтому фазовую диаграмму естественно строить в безразмерных координатах $\bar{T} - \theta_2$. Результаты расчетов представлены на рис. 7.8.

Обратим внимание на один важный момент. Согласно эмпирическим правилам Китайгородского, условием неограниченной растворимости *н*-алканов в твердой фазе является близость размеров молекул компонентов смеси. Однако правила не конкретизируют, насколько размеры молекул должны быть близки.

Данная модель позволяет указать разницу длин молекул, при которой имеет место неограниченная растворимость. Действительно, из формулы (7.79) видно, что если разница длин молекул $l_1 - l_2$ меньше $6kT_C/(z|\epsilon|)$, то два *н*-алкана образуют бинарный твердый раствор при любых составах.

Химический потенциал

Условием фазового равновесия жидкости и твердого тела является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих твердой (*S*) и жидкой (*L*) фазах. А именно,

$$\mu_i^S(\text{раствор}) = \mu_i^L(\text{раствор}). \quad (7.80)$$

Химический потенциал *i*-го компонента вычисляется как частная производная свободной энергии *F* по числу частиц N_i этого компонента

при фиксированном числе частиц других сортов. Химический потенциал компонентов твердой фазы

$$\mu_i^S = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_j, j \neq i} \quad (7.81)$$

Воспользуемся выражением для свободной энергии (7.57), полученным для бинарного твердого раствора n -алканов. Для удобства дифференцирования перепишем его таким образом, чтобы в качестве аргументов фигурировали непосредственно числа частиц N_1 и N_2 :

$$F = kT(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}) - kTN_2 \ln (l_1 - l_2 + 1) + \frac{z\epsilon}{N_1 + N_2} \left(\frac{1}{2} N_1^2 l_1 + N_1 N_2 l_2 + \frac{1}{2} N_2^2 l_{22} \right). \quad (7.82)$$

Дифференцирование дает

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \frac{z\epsilon}{N_1 + N_2} (N_1 l_1 + N_2 l_2) - \frac{z\epsilon}{(N_1 + N_2)^2} \left(\frac{1}{2} N_1^2 l_1 + N_1 N_2 l_2 + \frac{1}{2} N_2^2 l_{22} \right), \quad (7.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_2} &= kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} - kT \ln (l_1 - l_2 + 1) + \frac{z\epsilon}{N_1 + N_2} \times \\ &\times (N_1 l_2 + N_2 l_{22}) - \frac{z\epsilon}{(N_1 + N_2)^2} \left(\frac{1}{2} N_1^2 l_1 + N_1 N_2 l_2 + \frac{1}{2} N_2^2 l_{22} \right). \end{aligned} \quad (7.84)$$

Химические потенциалы (7.83), (7.84) определены с точностью до некоторой постоянной, значения которой зависят от температуры. Учитывая это, запишем полученные выражения для химических потенциалов в виде

$$\begin{aligned} \mu_1^S(T) &= \mu_{01}^S(T) + C_1 + kT \ln \theta_1 + z\epsilon(\theta_1 l_1 + \theta_2 l_2) - \\ &- z\epsilon \left(\frac{1}{2} \theta_1^2 l_1 + \theta_1 \theta_2 l_2 + \frac{1}{2} \theta_2^2 l_{22} \right), \end{aligned} \quad (7.85)$$

И в итоге для свободной энергии имеем

$$F = kTL(\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2) - kTL \times \\ \times \theta_2(l_1 - l_2 + 1) + z\epsilon L \left(\frac{1}{2} \theta_1^2 l_1 + \theta_1 \theta_2 l_2 + \frac{1}{2} \theta_2^2 l_{22} \right). \quad (7.57)$$

Коротко обсудим вывод формул в многокомпонентном случае. Пусть теперь твердый раствор состоит из n компонентов, нумерация которых проводится в порядке уменьшения длины молекул. Толщина мономолекулярного слоя определяется, как и прежде, размером l_1 , самых длинных стержней, которые считаются неподвижными. Все более короткие стержни могут перемещаться в продольном направлении и занимать различные дискретные положения.

Статистическая сумма системы по аналогии с выражением (7.55) записывается в виде

$$Z = \frac{L!}{\prod_{i=1}^n (N_i!)^l} \prod_{i=1}^n (l_1 - l_i + 1)^{N_i} \exp [-\bar{U}/(kT)], \quad (7.58)$$

где энергия \bar{U} определяется суммой энергий межсегментных контактов. Можно показать, что справедлива формула

$$\bar{U} = \frac{1}{2} z \epsilon L \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \theta_i \theta_j l_{ij}, \quad (7.59)$$

где l_{ij} — средняя длина касания стержней i - и j -го типов.

Свободная энергия системы

$$F = kTL \sum_{i=1}^n \theta_i \ln \theta_i - kTL \sum_{i=1}^n \theta_i \times \\ \times \ln (l_1 - l_i + 1) + \frac{1}{2} z \epsilon L \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \theta_i \theta_j l_{ij}. \quad (7.60)$$

Средняя длина касания коротких молекул

Покажем, как рассчитывается средняя длина касания l_{22} двух расположенных рядом коротких стержней. Считается, что все дискретные положения короткого стержня в ячейке равноправны, и первый верхний сегмент каждого стержня может с равной вероятностью занимать одно из $l_1 - l_2 + 1$ положений. Координата первого сегмента при этом изменяется от 1 до $l_1 - l_2 + 1$ (см. рис. 7.5).

Составим матрицу a_{ij} , характеризующую длину касания коротких стержней в зависимости от координат i и j их первых сегментов (рис. 7.6). Так, если первые сегменты обоих стержней занимают, например, самое верхнее положение, т.е. $i = j = 1$, то этому будет соответст-

ческих потенциалов, а их разностями. С этой целью к левой части уравнения (7.80) добавим и вычтем соответственно химический потенциал чистой однокомпонентной жидкости $\mu_{0i}^L(T)$ и химический потенциал однокомпонентной твердой фазы $\mu_{0i}^S(T)$. Перенося все слагаемые в уравнении в левую часть, получаем

$$\mu_i^S - \mu_i^L = (\mu_{0i}^S - \mu_{0i}^L) + (\mu_i^S - \mu_{0i}^S) - (\mu_i^L - \mu_{0i}^L) = 0. \quad (7.90)$$

Распишем скобки более подробно. Как было показано в гл. 6, для разности химического потенциала однокомпонентного твердого тела μ_{0i}^S и жидкости μ_{0i}^L имеем выражение

$$\mu_{0i}^S - \mu_{0i}^L = \Delta h_i^{S-L} (1 - T/T_{m_i}), \quad (7.91)$$

где Δh_i^{S-L} – разность молярных энталпий однокомпонентной твердой фазы и жидкости; T_{m_i} – температура плавления i -го компонента.

Разность химических потенциалов компонентов в жидком растворе и чистой жидкости, состоящей целиком из i -го компонента, запишем в виде

$$\mu_i^L - \mu_{0i}^L = RT \ln (\gamma_i x_i), \quad (7.92)$$

где γ_i и x_i – коэффициент активности и молярная доля i -го компонента в жидком растворе соответственно. При записи формулы (7.92) подразумевается, что в качестве стандартного состояния выбирается состояние однокомпонентной жидкости при температуре T .

Для разности химических потенциалов в твердом состоянии имеем аналогичное соотношение

$$\mu_i^S - \mu_{0i}^S = RT \ln (\Gamma_i \theta_i), \quad (7.93)$$

где Γ_i и θ_i – соответственно коэффициент активности и молярная доля i -го компонента в твердом растворе. Здесь при определении коэффициента активности Γ_i в качестве стандартного состояния выбрано состояние однокомпонентного твердого тела при температуре T .

Из сопоставления выражений (7.93) и (7.89) видно, что логарифм коэффициента активности i -го компонента в твердом растворе

$$\ln \Gamma_i = \frac{z \epsilon}{2RT} \left(2 \sum_{k=1}^n \theta_k l_{ik} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n \theta_m \theta_j l_{mj} - l_{ii} \right). \quad (7.94)$$

Запишем теперь условие фазового равновесия в развернутом виде. Подставляя выражения (7.91) – (7.93) в формулу (7.90), получаем

$$\mu_i^S - \mu_i^L = \Delta h_i^{S-L} (1 - T/T_{m_i}) + RT \ln (\Gamma_i \theta_i) - RT \ln (\gamma_i x_i) = 0. \quad (7.95)$$

Алгоритм расчета фазового равновесия

Наша задача заключается в определении температуры начала выпадения твердой фазы T и ее состава. Состав жидкой фазы считается известным, потребуется решить систему уравнений типа (7.95), записанную для каждого компонента, входящего в состав твердой фазы. Однако этих уравнений недостаточно, поскольку число неизвестных оказывается на единицу больше числа уравнений. В качестве замыкающего соотношения будем использовать следующее условие нормировки:

$$\sum_{i=1}^n \theta_i = 1. \quad (7.96)$$

Задачу можно решить разными способами. Выбор того или иного алгоритма решения диктуется соображениями удобства его реализации и во многом является делом вкуса программиста. Будем использовать алгоритм, аналогичный тому, который часто применяется для расчета парожидкостного равновесия. Это итерационный алгоритм, в котором последовательно уточняется температура начала выпадения твердой фазы.

Прежде, чем приступить к алгоритму, определим коэффициент распределения K_i . Это отношение молярных долей i -го компонента в твердой и в жидкой фазах:

$$K_i = \theta_i / x_i. \quad (7.97)$$

Алгоритм заключается в выполнении следующих действий.

1. Определяются длины касания для различных пар стержней.
2. За начальное приближение для температуры выпадения твердой фазы T принимается температура плавления самого тугоплавкого компонента, входящего в состав жидкой фазы. Состав твердой фазы заранее не известен. Он определяется по формуле $\theta_i = K_i x_i$, где x_i – известное содержание i -го компонента в составе жидкой фазы. Коэффициенты распределения K_i в первом приближении принимаются равными единице. Это равносильно допущению, что составы жидкой и твердой фаз одинаковы.
3. Коэффициенты активности γ_i компонентов жидкой фазы рассчитываются по уравнениям модели ЮНИФАК.
4. Коэффициенты активности Γ_i компонентов твердой фазы рассчитываются по формуле (7.94).
5. Рассчитывается отношение летучестей f_i всех компонентов в твердой и жидкой фазах. Для этого используется следующее, полученное из формулы (7.95), соотношение:

$$\frac{f_i^S}{f_i^L} = \exp \left[\frac{\Delta h_i^{S-L}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_i}} \right) - \frac{\Gamma_i \theta_i}{\gamma_i x_i} \right]. \quad (7.98)$$

6. Известно, что в случае равновесия отношение f_i^S/f_i^L равно единице. Поэтому для каждого из компонентов, входящих в состав твердой фазы, проверяется выполнение указанного условия. Если хотя бы для одного из компонентов оно не выполняется с некоторой наперед заданной точностью, то проводится уточнение коэффициентов распределения:

$$K_i^{(m+1)} = K_i^{(m)} / \left(\frac{f_i^S}{f_i^L} \right)^{(m)}, \quad (7.99)$$

где верхние индексы в скобках обозначают номер итерации.

7. Состав твердой фазы вновь определяется по формуле $\theta_i = K_i x_i$. Если сумма молярных долей θ_i компонентов не получится равной единице, то проводится соответствующая коррекция. А именно, все значения θ_i умножаются на некоторый коэффициент, выбранный так, чтобы условие (7.96) выполнялось точно.

8. Значения коэффициентов распределения K_i уточняются по формуле (7.97).

9. Уточняется значение температуры T , с этой целью уравнение (7.95) для самого тугоплавкого компонента решается относительно температуры T . Но поскольку из уравнения (7.95) T в явном виде не выражается, поэтому используются численные методы.

10. С уточненными значениями T и θ_i действия п.п. 3–9 повторяются до тех пор, пока для каждого из компонентов условие $f_i^S/f_i^L = 1$ не выполнится с некоторой наперед заданной точностью.

Отметим, что при выполнении расчетов по изложенному алгоритму значения температур и теплот фазовых переходов для индивидуальных компонентов выбираются из табл. 7.2 и 7.3.

Пример

Пусть жидкий раствор состоит из двух компонентов: $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$ (первый) и $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ (второй). Соответствующие молярные доли компонентов $x_1 = 0,5$ и $x_2 = 0,5$. Длины молекул $l_1 = 19$ и $l_2 = 17$. Для простоты жидкий раствор будем считать идеальным, т.е. положим, что $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$. Температуры плавления компонентов $T_{m_1} = 305,2$ К, $T_{m_2} = 295,1$ К. Разности молярных энталпий $\Delta h_{1-2}^{S-L} = -45850$ Дж/моль и $\Delta h_2^{S-L} = -40510$ Дж/моль (табличные данные). Энергию межсегментного контакта ϵ примем равной -343 Дж/моль (о способе определения параметра ϵ модели будет сказано далее). В задаче требуется определить температуру начала выпадения твердых парафинов T и их состав θ_i .

Выполним вычисления по изложенному выше алгоритму.

1. Определим значения l_i : $l_{11} = 19$, $l_{12} = l_{21} = 17$, $l_{22} = 16,33$ (последнее значение рассчитывается по формуле (7.67)).

2. В качестве первого приближения положим, что температура выпадения твердой фазы равна температуре плавления ионацекана $T = 305,2$ К, а состав твердой фазы такой же, как и состав жидкости: $\theta_1 = 0,5$ и $\theta_2 = 0,5$.

3. Коэффициенты активности компонентов жидкости $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$.

4. Коэффициенты активности компонентов в твердой фазе, рассчитанные по формуле (7.94), $\Gamma_1 = 1,144$, $\Gamma_2 = 1,144$.

5. Отношение летучестей компонентов в твердой и жидкой фазах рассчитывается по формуле (7.98).

$$f_1^S/f_1^L = 1,144; f_2^S/f_2^L = 1,976.$$

Так как оба полученных значения отличаются от единицы, необходимы дальнейшие итерации.

6. По формуле (7.99) корректируются значения коэффициентов распределения: $K_1 = 1/1,144 = 0,874$, $K_2 = 1/1,976 = 0,506$.

7. Определяется состав твердой фазы $\theta_1 = K_1 x_1 : \theta_1 = 0,874 \cdot 0,5 = 0,437$, $\theta_2 = 0,506 \cdot 0,5 = 0,253$. В сумме эти молярные доли не равны единице. Поэтому выполняется пропорциональная коррекция: $\theta_1 = 0,437 / (0,437 + 0,253) = 0,633$; $\theta_2 = 0,253 / (0,437 + 0,253) = 0,367$.

8. По формуле (9.97) вычисляются новые значения коэффициентов распределения: $K_1 = 0,633/0,5 = 1,266$, $K_2 = 0,367/0,5 = 0,734$.

9. Уточняется значение температуры начала выпадения твердой фазы – уравнение (7.95) для первого компонента решается относительно T . Получаем $T = 299,1$ К.

10. Действия п.п. 3–9 в итерационном цикле повторяются до тех пор, пока отношения величин f_i^S/f_i^L для каждого из компонентов не станут отличаться от единицы менее, чем на 0,01.

Ниже приведены промежуточные результаты расчетов.

Номер итерации	1	2	3	4
Γ_1	1,144	1,077	1,06	1,056
Γ_2	1,144	1,247	1,286	1,296
f_1^S/f_1^L	1,144	0,943	0,985	0,996
f_2^S/f_2^L	1,976	1,142	1,034	1,009
θ_1	0,633	0,676	0,686	
θ_2	0,367	0,324	0,314	
K_1	1,266	1,352	1,372	
K_2	0,734	0,648	0,628	
$T, \text{К}$	299,1	299	299	

Расчет по данному алгоритму заканчивается на четвертой итерации, так как на этом этапе отличие летучестей компонентов в твердой и жидкой фазах становится меньше 1 %.

В итоге получаем, что температура T начала выпадения твердой фазы равна 299 К; состав следующий: $\theta_1 = 0,686$ и $\theta_2 = 0,314$.

Обратим внимание на некоторые тонкости расчетов.

1. Необходимо иметь в виду, что твердая фаза может иметь различную структуру. Поэтому значения величин T_m , Δh_i^{S-L} , стоящих в формуле (7.95), должны быть взяты именно для той структуры твердой фазы, которая реализуется в действительности. Здесь можно использовать некоторое упрощение. Так, при описании, например бинарного твердого раствора $C_{14} - C_{15}$ с гексагональной структурой, требуются значения температур и теплот плавления для каждого из компонентов, причем именно для гексагональной структуры. Для большинства индивидуальных *n*-алканов с четным числом атомов углерода в молекуле (в том числе и для C_{14}) гексагональная структура не характерна (см. рис. 7.3). Поэтому значения неизвестных параметров для четных *n*-алканов можно принять равными среднему арифметическому от значений соответствующих параметров для гексагональной структуры двух соседних нечетных гомологов (в данном случае C_{13} и C_{15}). Аналогично можно поступить и при моделировании твердого раствора с триклинической структурой, в случае, если в его состав входят нечетные *n*-алканы.

2. Предложенная модель позволяет описывать фазовые переходы в твердом состоянии. Равновесие двух твердых фаз с различной структурой описывается по аналогии с равновесием жидкость–твердый раствор с той лишь разницей, что в этом случае условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в каждой из твердых фаз. В записи уравнения аналога выражения (7.95) в качестве параметров будут фигурировать теперь температуры и теплоты фазовых переходов в твердом состоянии, характерные для индивидуальных компонентов:

$$\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)} = \Delta h_i^{1-2} (1 - T/T_{t_i}) + RT \ln (\Gamma_i^{(1)} \theta_i^{(1)}) - RT \times \\ x \ln (\Gamma_i^{(2)} \theta_i^{(2)}) = 0, \quad (7.100)$$

где индексы 1 и 2 в скобках обозначают различные разновидности твердой фазы; T_{t_i} , Δh_i^{1-2} – соответственно температура и теплота фазового перехода *i*-го *n*-алкана в твердом состоянии.

Бинарные системы

По приведенному алгоритму были выполнены расчеты фазового равновесия жидкость–твердый раствор для ряда бинарных систем. Энергетический параметр ϵ рассматривался в качестве подгоночного. Его значения подбирались таким образом, чтобы расчетные кривые ликвидуса и солидуса максимально близко приближались к экспериментальным.

Таблица 7.6

Значения параметра ϵ для ряда бинарных систем

Система	ϵ , Дж/моль
$C_{17} - C_{19}$	$\epsilon_H = -343$
$C_{19} - C_{21}$	$\epsilon_H = -230$
$C_{20} - C_{30}$	$\epsilon_H = -335$
$C_{24} - C_{28}$	$\epsilon_H = -85$
$C_{26} - C_{32}$	$\epsilon_H = -290$
$C_{28} - C_{32}$	$\epsilon_H = -170$
$C_{30} - C_{32}$	$\epsilon_H = -125$
$C_{12} - C_{13}$	$\epsilon_H = -290$
$C_{13} - C_{14}$	$\epsilon_T = -3350$ $\epsilon_H = -167$
$C_{14} - C_{15}$	$\epsilon_T = -2095$ $\epsilon_H = -250$ $\epsilon_T = -2930$

Примечание. Индексы "H" и "T" обозначают тип структуры твердой фазы.

ментальным точкам. Оптимальные значения параметра ϵ для ряда рассмотренных систем представлены в табл. 7.6.

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных для нескольких наиболее типичных случаев фазовых диаграмм бинарных κ -алканов приведены на рис. 7.9.

Напомним, что в соответствии с правилами Китайгородского, для систем, состоящих из близких по длине молекул, характерен "сигарообразный" тип фазовой диаграммы. Как видно из рис. 7.9, а, б, расчеты хорошо воспроизводят этот тип.

Эвтектика может обуславливаться двумя факторами: либо значительной разницей длин молекул, либо различием структуры твердой фазы индивидуальных κ -алканов. Рис. 7.9, в и г иллюстрирует указанные особенности фазовых диаграмм этого типа.

Если структура твердой фазы изменяется в зависимости от ее состава, то даже для систем, состоящих из близких по длине молекул, имеем эвтектический либо перитектический тип фазовой диаграммы (рис. 7.9, д и е).

Как видно из рис. 7.9, модель позволяет с хорошей степенью точности воспроизвести все основные типы фазовых диаграмм бинарных систем: "сигарообразную", эвтектическую и перитектическую.

При введении параметра ϵ его определили как энергию взаимодействия сегментов $-CH_2-$ двух соседних молекул. Расчеты показывают, что оптимальные значения ϵ для гексагональной структуры близки по величине к -280 Дж/моль, т.е. к глубине потенциальной ямы двух

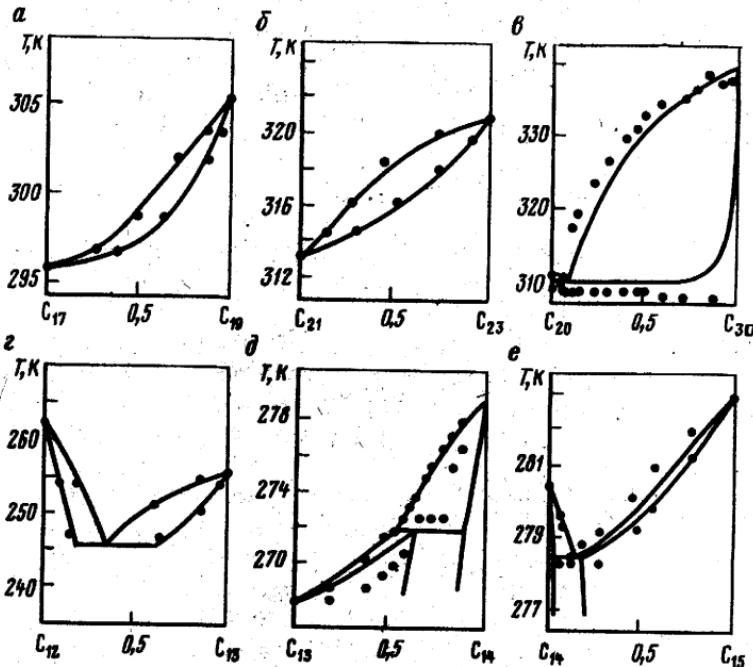


Рис. 7.9. Фазовые диаграммы бинарных *n*-алканов.
Сплошная линия – расчетные данные; точки – экспериментальные

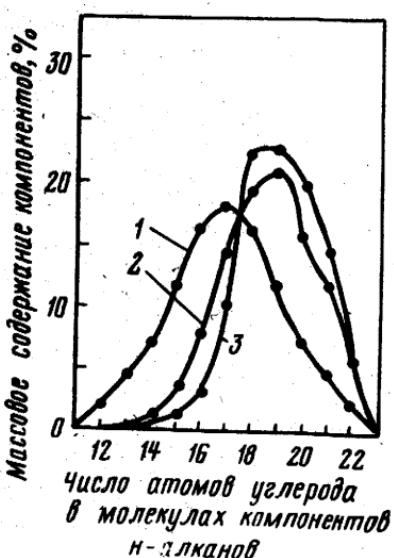


Рис. 7.10. Характеристика состава твердого парафина:

1 – исходный состав; 2 – данные эксперимента; 3 – результаты расчетов

взаимодействующих атомов углерода. Это соответствует смыслу параметра. Однако для триклиновой структуры полученные значения параметра существенно превышают указанное значение. Это в некоторой степени объясняется более плотной упаковкой молекул в этой фазе.

Многокомпонентный случай

Рассмотрим многокомпонентные системы. В этом случае расчеты фазового равновесия выполняются по формулам (7.58) – (7.60), (7.89).

Расчеты выполнялись для ряда нефтепродуктов и углеводородных смесей. Это смеси, приготовленные искусственно путем растворения композиций *n*-алканов в 1, 3, 5-триметилбензоле, а также образцы авиационного топлива, мазута и продукты, полученные из нефтяного сырья, твердых сланцев.

При выполнении расчетов, как и прежде, предполагалось, что в твердую фазу выпадают только *n*-алканы. Кроме того, поскольку подробный компонентный состав большинства смесей неизвестен, коэффициенты активности для жидкой фазы не вычислялись, т.е. жидкий раствор считался идеальным. В расчетах принято $\epsilon = -280 \text{ Дж/моль}$.

Помимо температуры начала выпадения парафинов модель позволяет рассчитывать также и состав твердой фазы. На рис. 7.10 представлены расчетный состав твердой фазы и экспериментальные данные для многокомпонентной смеси [51]. Смесь приготовлена путем растворения композиции *n*-алканов в триметилбензоле в соотношении 1 : 4 по массе.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для ряда многокомпонентных смесей показывает удовлетворительное согласие. Неплохо рассчитывается температура выпадения и состав твердой фазы. Погрешность расчета температуры начала образования парафинов составляет от 2 до 6 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баталин О.Ю., Захаров М.Ю. Фазовое равновесие жидкость – твердый раствор в бинарных и-алканах. – Журнал физической химии, 1990, № 6.
2. Брусиловский А.И. Методы расчета дифференциальной конденсации много-компонентных систем. – Тр. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, вып. 192, 1985, с. 67–77.
3. Брусиловский А.И., Былинкин Г.П. Новый подход к подсчету геологических запасов нефти, газа и конденсата на единой методологической основе. – Геология нефти и газа, 1990, № 11, с. 35–39.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – М.: Наука, 1972.
5. Газоконденсатные системы и методы их изучения. – Тр. УкрНИГРИ, вып. XXXII. М.: Недра, 1984.
6. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. – М.: Недра, 1982.
7. Гриценко А.И., Островская Т.Д., Юшкин В.В. Углеводородные конденсаты месторождений природного газа. – М.: Недра, 1983.
8. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойства газоконденсатных смесей. – М.: Недра, 1984.
9. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. – М.: Недра, 1981.
10. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / Под ред. Г.А. Зотова, З.С. Алиева. – М.: Недра, 1980.
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.: Наука, 1966.
12. Кронвист Ч. Оценка и разработка пластов с летучей нефтью. – Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1979, № 4, с. 21–32.
13. Мамунай В.Н., Соболева Н.Г., Гетманенко В.В. Достоверность коэффициента сжимаемости пластовой нефти, определяемого объемным методом. – Тр. ВНИИ, вып. 88, 1984, с. 126–134.
14. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: Справочное пособие. – М.: Недра, 1991.
15. Намиот А.Ю. Расчеты фазовых равновесий в нефтегазовых смесях. – В кн.: Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Проектирование разработки. Ш.К. Гиматудинов, Ю.П. Борисов, М.Д. Розенберг и др. – М.: Недра, 1983, с. 30–60.
16. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. – М.: Недра, 1976.
17. Прогнозирование состава пластовой смеси и давления по глубине залежи/Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Вафина Н.Г. и др. – Нефтепромысловое дело, 1984, № 10, с. 9–11.
18. Рид Р., Прауснitz Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982.
19. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987.
20. Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. – М.: Недра, 1983.
21. Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. М.: Недра, 1974.
22. Термодинамика равновесия жидкость – пар/А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.Н. Пиотровская и др.; Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989.
23. Термодинамические свойства этана: ГСССД/В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. – М.: Издательство стандартов, 1982.

24. Технология проведения и результаты газоконденсатных исследований на месторождениях с высоким содержанием сероводорода и двуокиси углерода/В.И. Лапшин, Г.Р. Гуревич. А.И. Брусиловский и др. – ОИ, сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИЭтазпром, 1988, вып. 5.
25. Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М. Нефти месторождений Советского Союза. – М.: Недра, 1980.
26. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. – М.: Мир, 1989.
27. Хазнаферов А.И. Исследование пластовых нефтей/Под ред. В.Н. Мамуны – М.: Недра, 1987.
28. Ширковский А.И. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Недра, 1987.
29. Abbott M.M. Cubic equations of state: an interpretative review. – Advances in Chemistry Series, 1979, N 182, pp. 47–70.
30. Abbott M.M. Cubic Equations of State. – AIChE Journal, 1973, v.19, N 3, pp. 596–601.
31. Anderko A. Equation-of-state methods for the modelling of Phase Equilibria. – Fluid Phase Equilibria. 1990, v. 61, N 1–2, pp. 145–225.
32. Asbach G.I., Kilian H.-G., Stracke Fr. Isobaric Binary State Diagrams of n-Alkanes. – Colloid and Polym. Sci. 1982, v. 260, pp. 151–163.
33. Brusilovsky A.I. Mathematical Simulation of Phase Behavior of Natural Multi-component Systems at High Pressures Using Equation of State. Paper SPE 20180. – Proceedings of the 7th Symposium on Enhanced Oil Recovery. Tulsa, April 22–25 1990, pp. 83–94.
34. Brusilovsky A.I., Zazovsky A.F. A New Approach to Modelling of Multicomponent Two-phase EOR processes with Interphase Mass Exchange. Paper SPE 22638. – Proceedings of the Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE. Dallas, October 6–9 1991, pp. 461–474.
35. Firoozabadi A. Reservoir–Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction With Equations of State. – Journal of Petroleum Technology. April 1988, pp. 397–406.
36. Hansen J.H., Fredenslund Aa., Pedersen K.S., Ronningsen H.P. A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. – AIChE Journal. 1988, v. 34, N 12, pp. 1937–1942.
37. Joffe J. Vapour–Liquid equilibria and densities with the Martin equation of state. – Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1981, v.20, pp. 168–172.
38. Jhaveri B.S., Youngren G.K. Three-parameter Modification of the Peng–Robinson Equation of State to Improve Volumetric Properties. – SPERE, August 1988, pp. 1033–1040.
39. Katz D.L. Overview of Phase Behavior in Oil and Gas Production. – Journal of Petroleum Technology, June 1983, pp. 1205–1214.
40. Katz D.L., Firoozabadi A. Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude–Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. – Journal of Petroleum Technology. July 1978, pp. 1649–1655.
41. Martin J.J. Cubic equations of state—which? – Ind. Eng. Chem. Fundam, 1979, v. 18, pp. 81–97.
42. Moses P.L. Engineering Applications of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate Systems. – Journal of Petroleum Technology. July 1986, pp. 715–723.
43. Oelrich L., Plöcker U., Prausnitz J.M., Knapp H. Equation-of-state methods for computing phase equilibria and enthalpies. – International Chemical Engineering, 1981, N 1, pp. 1–16.
44. Patel N.C., Teja A.S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. – Chem. Eng. Sci., 1982, v. 37, pp. 463 – 473.
45. Pedersen K.S., Frédenslund Aa., Thomassen P. Properties of Oils and Natural Gases. – Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1989.

46. Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State. — Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, v. 23, N1, pp. 163-170.
47. Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK Equation of State. — Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, v. 23, N 3, pp. 566-573.
48. Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 3. Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State. — Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, v. 24, N 4, pp. 948-954.
49. Peneloux A., Rauzy E., Freze R. A consistent volume correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. — Fluid Phase Equilibria, 1982, v. 8, pp. 7-23.
50. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constants equation of state. — Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, v. 15, pp. 59-64.
51. Reddy S.R. A Thermodynamic Model for Predicting n-Paraffin Crystallization in Diesel Fuels. — Fuel, 1986, v. 65, pp. 1647-1652.
52. Riazi M.R. and Daubert T.E. Characterization Parameter for Petroleum Fractions. — Ind. and Eng. Chem. Res., 1987, v. 26, N 4.
53. Sage B.H., Lacey W.N. Some properties of the lighter hydrocarbons, hydrogen sulfide and carbon dioxide. — N. - Y.: API, 1955.
54. Schmidt G., Wenzel H. A modified Van der Waals equation of state. — Chem. Eng. Sci., 1980, v. 35, pp. 1503-1512.
55. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. — Chem. Eng. Sci., 1972, v. 27, pp. 1197-1203.
56. Vidal J. Equations of state — reworking the old forms. — Fluid Phase Equilibria, 1983, v. 13, pp. 15-33.
57. Won K.W. Thermodynamic calculations of cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures. — Fluid Phase Equilibria, 1989, v. 53, p. 377-396.
58. Whitson C.H. Effect of C_n + Properties on Equation - of - State Predictions. — SPEJ. December 1984, pp. 685-696.

Предисловие	3
Глава 1. Уравнения состояния Ван-дер-Ваальсова вида	4
1.1. Основные виды уравнений состояния	4
1.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	4
1.3. Уравнение Редлиха–Квонга и его модификации	7
1.4. Уравнение Соаве–Редлиха–Квонга (SRK)	12
1.5. Уравнение Пенга–Робинсона (PR)	18
1.6. Другие уравнения состояния	21
Глава 2. Обобщенное кубическое уравнение состояния	28
2.1. Форма уравнения и его коэффициенты	32
2.2. Формулы для чистых веществ	33
2.3. Формулы для смесей	39
2.4. Определение параметров уравнения для чистых веществ	52
2.5. Определение параметров уравнения для смесей	68
Глава 3. Фазовые диаграммы пар–жидкость	80
3.1. Чистые вещества	97
3.2. Двухкомпонентные системы	98
3.3. Трехкомпонентные системы	100
Глава 4. Методы расчета равновесия пар–жидкость	116
4.1. Коэффициенты распределения	121
4.2. Уравнения фазовых концентраций	121
4.3. Расчет фазового равновесия для смеси заданного состава	122
4.4. Расчет давления начала конденсации	124
4.5. Расчет давления начала кипения	133
Глава 5. Фазовое равновесие в залежах нефти и газа	138
5.1. Компонентный состав природных углеводородов	142
5.2. Классификация залежей по фазовому состоянию и свойствам пластовых флюидов	142
5.3. Понятие модели пластовой смеси	145
5.4. Моделирование газоконденсатной системы	149
5.5. Моделирование нефтяной системы	149
5.6. Расчетные параметры фракций	158
5.7. Математическое моделирование экспериментальных исследований природных газов	162
5.8. Математическое моделирование экспериментальных исследований пластовых нефтей	168
5.9. Единый подход к определению геологических запасов нефти, газа и конденсата	182
5.10. Изменение состава пластовой смеси по глубине залежи	191
Глава 6. Фазовое равновесие жидкость – твердое тело	192
6.1. Твердая фаза в процессах добычи природных углеводородов	199
6.2. Основы расчета фазового равновесия жидкость – твердое тело	199
6.3. Примеры расчета	200
6.4. Расчет условий образования твердого диоксида углерода	205
6.5. Фазовые диаграммы жидкость – твердое тело	208
Глава 7. Фазовое равновесие с твердыми парафинами	217
7.1. Состав твердых парафинов	220
7.2. Структура и фазовые переходы	220
7.3. Однокомпонентная модель	222
7.4. Твердый парафин как регулярный раствор	231
7.5. Твердый парафин как полимерный раствор	237
7.6. Модель парафина как слоя твердых стержней	245
Список литературы	248
	269