**МЕТОДЫ РАСЧЕТА И МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ**

1Герасимов А.А., 2Григорьев Б.А., 1Александров И.С.

*1Калининградский государственный технический университет, г. Калининград, Советский проспект 1*

*2ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Ленинский район, пос. Развилка, e-mail:* *alexandrov\_kgrd@mail.ru*

Надежные данные о разнообразных термодинамических свойствах (ТДС) углеводородных систем необходимы при разработке технологии добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья. Широкий диапазон рабочих параметров и углеводородного состава не позволяют обеспечивать потребности технологической практики в информации о теплофизических свойствах только экспериментальными данными о ТДС. Поэтому дефицит информации может быть восполнен только экспериментально и научно обоснованными расчетными методами.

 Моделирование ТДС и фазовых равновесий нефтяных и газоконденсатных систем производят в настоящее время, как правило, на основе кубических уравнений состояния (УС). Однако, несмотря на существенные успехи, достигнутые на пути разработки и применения в научно-исследовательской и инженерной практике кубических УС, основной их недостаток – низкая точность расчета ТДС в широком диапазоне параметров состояния – не преодолен и не может быть преодолен в рамках данного класса уравнений. Этот недостаток является «генетическим», присущим простой структуре уравнения.

 Альтернативой кубическим УС являются единые для жидкой и газовой фазы многоконстантные УС, описывающие какой-либо термодинамический потенциал в его собственных переменных. Такие уравнения ещё называют фундаментальными. Успехи, достигнутые за последние 40 лет в области разработки фундаментальных УС для технически важных веществ, позволяют применить эти методы для решения более сложной задачи – моделирование ТДС многокомпонентных углеводородных систем. Предлагается новый подход, основанный на использовании двух обобщенных многоконстантных (14 констант) фундаментальных уравнений состояния, описывающих с достаточно высокой точностью все термодинамические свойства соответственно н-алканов и углеводородов циклического строения в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа.

Фундаментальные обобщенные уравнения состояния описывают безразмерную свободную энергию Гельмгольца

  (1)

где *a*(*T*,*ρ*) – свободная энергия Гельмгольца; *α*0(*τ*, *δ*) – идеальная часть; *α*r(*τ*,*δ*) – избыточная часть; *δ* = *ρ*/*ρr* ; τ = *Tr*/*T*; *ρr*, *Tr* – опорные значения плотности и температуры. В уравнениях в качестве параметров приведения используются критические значения, то есть *Tr* = *Тс* и *ρr* = *ρс*, а в качестве критерия подобия – фактор ацентричности Питцера ω.

Идеальная часть определяется по соотношению

 (2)

где δ0 = ρ0/ρс – приведенная идеально-газовая плотность при р0 = 101325 Па и температуре *Т*0 = 298,15 К; τ0 = *Tc*/*T*0; *H*0o – идеально-газовая энтальпия в опорной точке; *S*0o – идеально-газовая энтропия в опорной точке; $c\_{p}^{0}$ – идеально-газовая изобарная теплоёмкость.

 Для описания избыточной (конфигурационной) части использована функциональная форма уравнения, предложенная Соном и Эли [1], применимая для описания термодинамических свойств полярных и неполярных веществ:

 . (3)

 Коэффициенты *ni*обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

 (4)

где: ω – фактор ацентричности Питцера.

Поиск коэффициентов *с*j,i и степеней при приведенной температуре *τi* осуществлялся одновременно посредством нелинейной оптимизационной процедуры. В качестве нелинейной оптимизационной процедуры была применена модификация метода случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. Алгоритм модифицирован введением элементов детерминированного поиска на шаге корректировки величины шага поиска и выбора направления [2].

 Для расчета ТДС сложных углеводородных смесей содержащих углеводороды с числом атомов углерода от пяти и выше (*С*5+), разработаны два ФУС. Первое уравнение описывает свойства парафиновых углеводородов (от С5 до С50). Результаты тестирования этого уравнения применительно к н-алканам представлены в [3]. Второе уравнение описывает свойства углеводородов циклического строения (нафтены и арены) получено впервые и результаты его тестирования применительно к углеводородам будут представлены в отдельной публикации. Следует отметить, что в работах [4,5] мы уже представляли результаты тестирования описываемого метода расчета. Был выявлен рост отклонений, особенно при расчете калорических свойств, при значениях фактора ацентричности ω > 0,7. Дальнейший анализ показал, что возможной причиной является искажение поверхности состояния в некоторых областях при ω > 0,7 ФУС циклических углеводородов. Поэтому было разработано новое ФУС для углеводородов циклического строения и в докладе будут представлены результаты тестирования предлагаемой методики с применением нового ФУС.

Уравнения применимы в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлении до 100 МПа.

Плотность рассчитывалась численным решением уравнения (5), а изобарная теплоемкость рассчитывалась по уравнению (6).

$$\frac{p}{ρRT}= 1+ δα\_{δ}^{r}, (5)$$

$$\frac{c\_{p}}{R}= c\_{v}^{0}- τ^{2}α\_{ττ}^{r}+ \frac{(1+ δα\_{δ}^{r}- δτα\_{δτ}^{r})^{2}}{1+2δα\_{δ}^{r}+ δ^{2}α\_{δδ}^{r}}, (6) $$

где $c\_{v}^{0}$ = $c\_{p}^{0}- R$; нижний индекс при α указывает переменную, по которой производится дифференцирование. Формулы производных термодинамического потенциала представлены, например в [6].

Расчет ТДС производится в рамках «квазиодножидкостной» модели – углеводородная фракция рассматривается как вещество, состоящее из двух компонентов – н-алкан и углеводород циклической структуры, характеризующиеся одинаковыми значениями критической температуры *Тс* и плотности ρс (для смесей используются псевдокритические свойства) и фактором ацентричности Питцера ω. Такой подход, в отличие от обычной одножидкостной модели, позволяет более корректно учитывать многообразие углеводородного состава фракции. Термодинамическое свойство *Y* рассчитывается по аддитивной формуле идеального раствора

$$Y= Y\_{a}x\_{a}+Y\_{c}x\_{c}, \left(7\right)$$

где *Ya*, *Yc* – термодинамическое свойство, рассчитанное по ФУС (3) соответственно для алканов и для циклических углеводородов; *xa*, *xc* – соответственно доля алкановых и циклических структур в составе смеси.

 Значения *xa* и *xc* рассчитывались $n\_{D}-ρ-M-$ методом структурно-группового анализа [7] на основе данных о показателе преломления при температуре 20 оС $n\_{D}^{20}$, относительной плотности при то же температуре $ρ\_{4}^{20}$ и средней молярной массе *M*. Необходимые для расчета псевдокритические свойства и фактор ацентричности ω определялись по эмпирическим соотношениям. В частности, псевдокритическая температура, псевдокритическое давление и фактор ацентричности ω определялись по формулам Кеслера и Ли [8], а псевдокритическая плотность – по формуле Риази и Доуберта [9] . При расчете ТДС по ФУС производилась коррекция псевдокритической плотности по значению величины относительной плотности $ρ\_{4}^{20}$, которая определяется в лабораторных условиях с высокой точностью ( ~ 0,02 %). Идеально-газовая теплоемкость *Ср*о рассчитывалась по эмпирической формуле Кеслера и Ли [8].

Тестирование предлагаемого метода показало, что он характеризуется значительно более высокой точностью прогнозного расчета ТДС (плотность жидкой фазы рассчитывается ~ в четыре раза точнее кубических УС, а изобарная теплоемкость – на порядок и более) и может быть использован для расчета фазовых равновесий также с достаточно высокой точностью. В докладе излагается метод расчета и дана сравнительная характеристика с другими методами на примере более чем 200 углеводородных систем различного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sun, J.E. Ely. *Fluid Phase Equilibria*. **222-223** (2004) 107.

2. И.С. Александров, Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов. *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов в 2-х ч. Ч.1.* Газпром ВНИИГАЗ, Москва, 2011.

3. I. Alexandrov,A. Gerasimov, B. Grigor′ev. *Int. J. Thermophys*. **34** (2013) 1865.

4. Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. *Вести газовой науки* (*научно-технический сборник*). **№1(12)** (2013) 4.

5. Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. Газовая промышленность. **№ 696** (2013) 98.

6. R. Span R. *Multiparameter Equation of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Springer, Berlin, 2000.

7. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. *Состав масляных фракций нефти и их анализ*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1954.

8. M.G. Kesler, B.I. Li. *Hydrocarbon Processing*. **55** (1976) 153.

9. M.R. Riazi, Th.E. Daubert. Hydrocarbon Processing. **59** (1980) 115.