

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич И.И., Боганик Г.Н. Сейсмическая разведка: Учебник для вузов. — 3-е изд., перераб. — М.: Недра, 1980, 551 с.
2. Заворотко Ю.М. Геофизические методы исследования скважин. Учебник для техникумов, — М.: Недра, 1983. — 211с.
3. Кривко Н.Н., Шароварин В.Д., Широков В.Н. Промыслово-геофизическая аппаратура и оборудование: Учеб. Пособие для вузов. — М.: Недра, 1981.— 280 с.
4. РД 153-39.0-047-00 Регламент по созданию постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений: — М.: 2000.
5. РД 153-39-007-96 Регламент составления проектных технологических документов на разработку нефтяных и газонефтяных месторождений: — М.: 1996.

УДК: 665.543

## ПОСТРОЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИЙ "СОСТАВ-СВОЙСТВО" В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Н.А. СВАРОВСКАЯ

*Предложена корреляция между фракционным углеводородным составами нефтяной системы в виде номограмм, позволяющая определять содержание углеводородов различных классов в узких фракциях на основе известного фракционного состава широкой фракции, подбирать состав исходного сырья с требуемым набором физико-химических и технологических свойств для последующей переработки сырья, оценивать слабо и средне неаддитивные свойства сырья.*

Для обеспечения стабильности работы нефтеперерабатывающего предприятия необходимо, чтобы поступающее на переработку сырье обладало достаточно постоянным составом, что наблюдается далеко не всегда. Из-за вовлечения в переработку нефтей различных регионов и месторождений возникает проблема подбора оптимальных видов сырья процессов нефтепереработки. В случае сложных, "плохо определенных" нефтяных систем, где детальные анализы состава в ходе ведения промышленных процессов затруднены, становятся необходимыми корреляции "состав-свойство".

Основной характеристикой сырья, используемой в нефтеперерабатывающей промышленности, является фракционный состав. В моделях процессов нефтепереработки используют в основном групповой, расширенный групповой, реже, индивидуальный углеводородный состав. Главное, что следует принимать во внимание при выборе фракционного состава сырья процессов нефтепереработки, подборе облагораживающих добавок к сырью (узких фракций) и оптимизации состава исходных смесей, — это то, что у фракций с внешне одинаковым групповым составом распределения индивидуальных углеводородов (УВ) внутри каждой углеводородной группы зачастую бывают различными.

Поэтому в тех случаях, когда детальный анализ состава сырья в ходе промышленных процессов затруднен, корреляции взаимосвязей между фракционным и углеводородным составом нефтяных фракций необходимы:

- во-первых, чтобы контролировать процесс, определяя состава на основании его простой (желательно аддитивной) корреляции с измеряемой характеристикой;
- во-вторых, чтобы затем рассчитывать технологические свойства смесей, в том числе и неаддитивные, на основании установленного состава.

Смеси нефтяных УВ исключительно сложны для моделирования: они состоят из большого числа индивидуальных соединений, их состав может значительно меняться в зависимости от источника исходной нефти, дополнительные трудности возникают из-за взаимного влияния компонентов друг на друга, неидеальности физико-химических свойств и т.д. Для преодоления этих трудностей мы разбили компоненты нефтяных фракций на следующие классы УВ однотипного строения: n-парафины, моно- и дизамещенные алканы, пяти- и шестичленные нафтены, арены [1]. Состав членов каждого из перечисленных классов представлен в виде концентраций индивидуальных или "укрупненных групп" УВ (изомерных, содержащих одинаковые числа атомов С в молекуле или обладающих близкими физико-химическими свойствами).

Нами предложена методика построения корреляционных зависимостей между фракционным составом, характеризующим нефтяную фракцию в целом, и содержанием в ней индивидуальных соединений и "укрупненных" углеводородных групп. Алгоритм построения таких корреляций состоит из:

1. представления состава нефтяных систем в виде совокупности независимых углеводородных серий (групп) [1];
2. систематизации данных газожидкостной хроматографии по индивидуальному составу, оценки количественного содержания членов каждой углеводородной серии (индивидуальных и "укрупненных") в широкой бензиновой фракции н.к.—200°С;
3. построения внутригрупповых распределений членов каждой серии УВ; условное представление углеводородов внутри серий как "непрерывно" выкипающих [2];
4. оценки интервалов температур выкипания членов каждой серии (индивидуальных и "укрупненных");

5. построения качественных и количественных функций "фракционный состав" – "углеводородный состав" для каждой серии присутствующих во фракции индивидуальных УВ и их "укрупненных групп".

В качестве базисной характеристики для построения таких зависимостей принята температура кипения, отражающая электронное строение углеводородов.

Известно, что пределы выкипания углеводородных смесей зависят от точек кипения их индивидуальных компонентов, эффектов полиэотропии и технологических особенностей процесса ректификации. Параметр давления насыщенных паров УВ очень чувствителен к температурам кипения, молекулярным массам и структуре компонентов. С увеличением молекулярной массы УВ общее давление в системе растет, а парциальные давления компонентов уменьшаются. Это позволяет качественно охарактеризовать распределения УВ во фракциях.

С уменьшением парциальных давлений компонентов расширяются интервалы температур их выкипания и, следовательно, области взаимного перекрыwania температурных интервалов, принадлежащих отдельным компонентам. На основании значений давления насыщенных паров [3], констант фазового равновесия [4], коэффициентов активности [3], летучести, технологических условий разгонки нефти в аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011) нами оценены интервалы выкипания УВ (основания треугольников на рис. 1).

Температурные интервалы выкипания УВ вплоть до гептана нами определялись из [3]. Для индивидуальных УВ и "укрупненных" групп, температура кипения которых выше, чем у гептана, константы фазового равновесия ( $K_i$ ) оценивались по эмпирическому уравнению:

$$K_i = K_7 / (K_2 / K_7)^b, \quad (1)$$

где  $K_2$  и  $K_7$  – константы фазового равновесия для этана и гептана;  $b$  – экспонента летучести.

Выразив константы фазового равновесия через давления насыщенных паров компонентов ( $p_i$ ) и общее давление системы ( $P$ ) согласно закону Дальтона-Рауля, получим соотношение:

$$p_i / P = (p_i^s / p_i^s)^b. \quad (2)$$

При возрастании молекулярной массы УВ парциальное давление его падает. Величину этого падения отражает показатель летучести ( $b$ ).

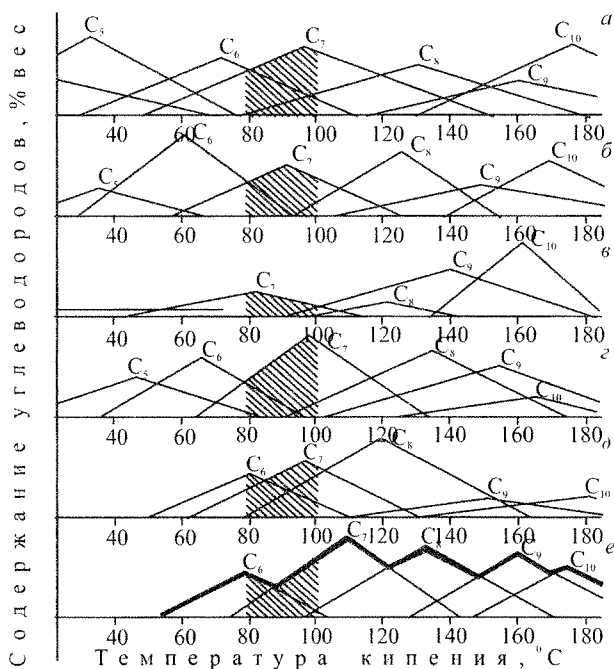


Рис. 1. Номограммы распределений углеводородов бензиновой фракции нефти Ломового месторождения. Заштрихованной областью показана узкая фракция 80–100 °С

Применения данного подхода к моделированию состава бензинов. Относительная погрешность 3–7 %.

Разработанная методика моделирования состава нефтяных фракций в виде номограмм позволяет решать целый ряд технологических задач:

- определять содержание углеводородов в любых узких фракциях на основе известного фракционного состава широкой фракции (рис. 1, заштрихованная область);
- осуществлять поиск оптимального фракционного состава исходного сырья с заданным набором свойств, подбирать узкие фракции, в качестве облагораживающих добавок, компоновать их с целью повышения качества сырья

Экспонента летучести отражает и увеличение температурного интервала возможного выкипания компонента и соответственно, области перекрыwania между соседними индивидуальными или "укрупненными" УВ (рис. 1).

Приняв в качестве рабочей гипотезы, что процесс выкипания углеводородов и их смесей подчиняется закону нормального распределения, мы воспользовались упрощенной "треугольной" аппроксимацией гауссовских кривых (рис. 1).

Положение высот треугольников для индивидуальных УВ соответствуют их температурам кипения, а для "укрупненных" компонентов – среднearифметическому из температур кипения индивидуальных УВ. Причем, в силу взаимосвязи между температурами кипения и давлениями насыщенных паров УВ треугольники неравносторонние: их правые плечи больше левых.

Номограммы бензиновых фракций нефти различных месторождений отличаются и высотами. Огибающая (рис. 1) характеризует внутригрупповое распределение УВ каждой серии с учетом представления их как "непрерывно выкипающих".

Приемлемость данного подхода к построению номограмм проверена на фракциях н.к.-62, н.к.-70, 62–85, 62–00, 85–120, 85–180, 120–140, 140–180, 105–180 и н.к.-180 °С нефти Столбового месторождения (табл. 1).

Составы этих фракций были определены методом газожидкостной хроматографии. Результаты расчета с использованием номограмм подтвердили пригодность применения

[5] и выхода целевых продуктов, так как задачи оптимизации состава входного сырья являются первоочередными и в конечном итоге оценивать оптимальные направления переработки фракций [6].

- оценивать физико-химические и технологические (ТСк) свойства нефтяных систем, используя единое унифицированное соотношение с учетом состава продукта:

$$TC_k = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (TC_i \times q_i)_j, \quad (3)$$

где  $TC_i$  – параметры, определяющие физико-химическое свойство  $i$ -го компонента;  $q_i$  – весовая доля  $i$ -го компонента, определяемая по номограмме и пересчитанная на данную фракцию;  $i$  – число атомов С в молекуле;  $j$  – число углеводородных серий.

**Таблица 1.** Результаты апробации подхода на составе фракций нефти Столбового месторождения, % масс

Фракция, °С	УВ-ые серии	Число атомов углерода в молекуле											
		4		5		6		7		8		9	
		Эксп	Расч.	Эксп	Расч.	Эксп	Расч.	Эксп	Расч.	Эксп	Расч.	Эксп	Расч.
н.к.-62	н-П	1,7	1,75	5,23	4,24	4,51	2,94	0,36	0,14	–	–	–	–
	м-П	0,81	0,82	3,15	3,25	5,60	4,06	0,65	0,63	–	–	–	–
	д-П	–	–	–	–	0,39	0,32	0,38	0,35	–	–	–	–
	цП	–	–	1,15	1,07	1,95	1,93	0,41	0,35	–	–	–	–
	цГ	–	–	–	–	0,5	0,45	–	–	–	–	–	–
	Ar	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
62-85	н-П	0,01	–	0,06	0,28	2,09	1,96	1,65	1,52	0,01	–	–	–
	м-П	–	–	0,02	–	0,52	0,42	1,3	1,53	0,12	–	–	–
	д-П	–	–	–	–	0,02	0,10	0,23	0,41	0,06	0,05	–	–
	цП	–	–	0,02	0,13	1,54	1,68	1,48	1,63	0,62	0,52	–	–
	цГ	–	–	–	–	0,49	0,63	1,31	0,97	0,02	–	–	–
	Ar	–	–	–	–	0,05	0,05	0,29	0,25	–	–	–	–
85-120	н-П	–	0,01	0,02	0,98	1,63	1,67	2,37	3,16	1,03	0,08	0,16	0,07
	м-П	–	0,01	0,01	1,53	2,99	3,25	1,31	5,71	5,31	0,07	0,17	0,06
	д-П	–	–	–	–	–	0,51	0,63	0,73	0,51	0,99	0,45	0,30
	цП	–	–	–	0,01	1,09	0,46	2,34	1,33	1,83	0,82	0,54	0,20
	цГ	–	–	–	0,38	0,32	1,75	1,79	2,09	1,63	0,14	0,32	0,16
	Ar	–	–	–	–	0,04	0,72	0,63	0,53	0,43	0,35	–	–

Апробация оценки технологических свойств (плотность, выход фракции, групповой состав, октановое число и др.) по (3) проводилась на бензиновых фракциях нефтей Северо-Калинового и Игольского месторождений Сибирского региона (табл. 2), как сырьё нефтехимических процессов.

**Таблица 2.** Результаты расчетов на модели оценки технологических свойств бензинов

ПЛОТНОСТЬ								
Фракция, °С	Месторождения							
	Северо-Калиновое			Игольское				
	Эксп.	Расч.	Отн. погр., %	Эксп.	Расч.	Отн. погр., %		
н.к. - 62	0,6652	0,6350	0,3	0,6661	0,6400	2,4		
н.к. - 70	0,6630	0,6640	0,1	0,6752	0,6520	3,4		
62-85	0,7017	0,7150	0,8	0,7119	0,7140	0,3		
62-105	0,7152	0,7160	0,1	0,7223	0,7200	0,3		
85-120	0,7270	0,7430	2,2	0,7418	0,7430	0,2		
85-180	0,7428	0,7410	0,2	0,7631	0,7550	1,1		
120-140	0,7422	0,7430	0,1	0,7620	0,7630	0,1		
140-180	0,7612	0,7410	2,6	0,7861	0,7730	1,6		
н.к. - 180	0,7350	0,7300	0,7	0,7413	0,7270	1,9		
Групповой состав бензиновых фракций нефти Игольского месторождения								
Фракция, °С	Экспериментальные данные				Расчётные значения			
	Ar	Нф	н-П	і-П	Ar	Нф	н-П	і-П
н.к. - 62	1	11	45	43	-	10,6	56,6	32,8
62 - 85	6	42	26	26	2,56	45,1	31,1	21,2
62 - 105	8	43	25	24	4,4	43,7	32,2	19,6
85 - 120	12	41	23	24	12,8	41,9	24,9	20,3
85 - 180	21	33	29	17	20,5	28,2	28,7	22,5
120 - 140	22	32	32	14	23,5	28,5	29,6	18,3
140 - 180	27	28	35	12	29,3	14,7	29,0	26,8
н.к. - 180	12	27	34	25	12,1	26,7	33,7	25,6

Высокая точность оценки параметров подтверждает пригодность разработанной методики для моделирования свойств низкокипящих углеводородных смесей.

Предложенная методика позволяет раскрыть и учесть нелинейность за счет межмолекулярных взаимодействий УВ, принадлежащих к разным углеводородным сериям, и использовать упрощенный подход для оценки аддитивных, слабо и средне неаддитивных свойств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сваровская Н. А., Марасанова И. В. Физико-химические вопросы систематизации углеводородов нефтяных систем. /Томск: ТПУ. — 58 с.
2. Aris G., Gavalas G. R. Theory of Reactions in Continuous Mixtures. /Phil Trans Roy Soc. — London, 1966. — A 220. — P. 351–376.
3. Андриасов Р. С. Физико-химические свойства нефти. /Тр. МИНХ и ГП, М.: Недра, 1972. — В. 77. — С. 180–210.
4. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. — Л.: Химия. — 1977. — 214 с.
5. Кравцов А. В., Сваровская Н. А., Марасанова И. В. Физико-химические основы построения моделирующих систем по подбору оптимального состава сырья нефтехимических процессов. //Хим. пром. — 1995. — № 2. — С. 25–27.
6. Сваровская Н. А., Марасанова И. В. и др. Алгоритм моделирующей системы по выбору оптимальных направлений переработки нефтяного сырья. /Сб. науч. тр. межвуз. НТП "Нефтегазовые ресурсы" — М.: ГАНГ. — 1995. — С. 181–186.

*The correlation between composition of oil fraction and its hydrocarbon composition in the form of nomogram is proposed. This method allows to define the full content of oil fractions, using known composition of long distillate; to match the composition of initial raw materials with set of physico-chemical and technological properties; evaluate weakly and medium-nonadditive properties.*

УДК 541.122: 622.276.012/.324.553.981

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕВОДОРОДНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Е.И. ТАРНОВСКИЙ

*Рассмотрена методика расчета термодинамического равновесия парожидкостных углеводородных систем на основе использования уравнения состояния Пенга-Робинсона. Проведена проверка термодинамической согласованности экспериментальных данных и расчета равновесия жидкость-пар в многокомпонентных системах. Обсуждаются результаты численного расчета основных термодинамических параметров для различной концентрации компонент в смеси. Получено дифференциальное уравнение состояния, учитывающее релаксацию внутреннего превращения неравновесного состояния.*

#### Введение

В настоящее время в практике термодинамических расчетов в качестве уравнений состояния углеводородных смесей широко используются уравнения состояния вандерваальсовского типа. Различные модификации уравнения состояния для смесей природных углеводородов обсуждаются в [1,2], сравнительный анализ точности уравнений состояния проведен в [3,4]. На их основе, для компьютерного моделирования технологий промышленной обработки природного газа и нефти, газоразделения и фракционирования нефти и конденсата, созданы программные системы HYSYS, PRO-2, CHEMCAD, ГАЗКОНДНЕФТЬ (ГКН). Функциональные возможности программ позволяют с высокой точностью рассчитать стационарное фазовое состояние и теплофизические характеристики смесей предельных и циклических углеводородов, включая водные и солевые растворы. Используемый для сравнения рассчитанных констант фазового равновесия достаточно представительный массив экспериментальных данных охватывающий технически важные для газодобычи и газопереработки интервалы температур от 77° до 583° К и давлений от 0.1 до 34 МПа указывает на надежность получения численного результата в широком диапазоне изменения теплофизических характеристик. И в тоже время эти автономные программные системы малоприспособны для моделирования нестационарного течения многофазных систем.

При использовании любой математической модели, описывающей движение многокомпонентной углеводородной смеси в газоконденсатном месторождении, необходимо конкретизировать функции отражающие межфазовый массообмен. Одним из возможных путей является использование уравнения состояния для определения условного фазового равновесия и определения термодинамических параметров системы заданного состояния. Другой путь — применение линейных кинетических уравнений, определяемых временами релаксации (установления истинного равновесия всех фаз). В обоих случаях рассматривается вариант нарушения равновесия, приводящий к потере устойчивости фазового состояния одной или нескольких фаз (переходу их в неустойчивое состояние).

Схему протекания межфазового массообмена в некотором объеме пористой среды, после того как фазовое равновесие в нем нарушено за счет отбора фаз или компонент, изменения давления или температуры, можно рассматривать