

Уравнение состояния околокритической углеводородной смеси

М.Ю. Беляков^{1*}, В.Д. Куликов¹, А.Ф. Шарипов^{1,2}

1 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

2 – Газпром ВНИИГАЗ, пос. Развилка, Московская обл.

E-mail: *belyakov@ipng.ru

Аннотация. В работе предложено уравнение состояния многокомпонентной углеводородной смеси в окрестности ее критической точки. Для построения уравнения использовались экспериментальные данные, полученные на промышленной установке, предназначенной для проведения комплексных $P-V-T$ исследований природных газоконденсатных систем. Состав смеси при построении уравнения состояния предполагался неизвестным.

Полученное уравнение с хорошей точностью согласуется с результатами измерений в широком диапазоне параметров состояния. Это связано с использованием кроссоверной модификации теоретической модели, предложенной авторами ранее. Кроссоверная модель учитывает переход от асимптотического масштабного поведения к поведению типа среднего поля, характерного для кубических и многоконстантных уравнений состояния. Кроме того, теоретическая модель была дополнена, что позволило рассчитывать доли сосуществующих фаз в двухфазной области. Возможность таких расчетов представляет интерес для практических применений.

Ключевые слова: критическая точка, скейлинг, уравнение состояния, пограничная кривая, изоплера.

Для цитирования: Беляков М.Ю., Куликов В.Д., Шарипов А.Ф. Уравнение состояния околокритической углеводородной смеси // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art3>

1. Введение

В данной работе представлено уравнение состояния углеводородной смеси в окрестности ее критической точки, построенное на основе описания результатов $P-V-T$ измерений. Обычно для этого используются различные модификации кубических уравнений состояния [1] или фундаментальные многоконстантные уравнения [2, 3]. Однако такие модели имеют существенные недостатки. Прежде всего, для построения уравнения состояния требуется знание состава смеси, который часто плохо известен. Другой принципиальный недостаток состоит в описании окрестности критической точки, где использование кубических и многоконстантных моделей некорректно. С этим связана невозможность описания специфических особенностей поведения жидкости вблизи ее критической точки.

Если требуется уравнение состояния в области, включающей окрестность критической точки, необходим альтернативный подход, основанный на теории скейлинга. Такой подход был предложен и развит в работах [4, 5], где построено теоретическое уравнение состояния, не зависящее от компонентного состава смеси. Большинство экспериментов проводится при фиксированном составе жидких систем. Теоретическое уравнение состояния представлено в виде разложений термодинамических величин по степеням характеристик модельной системы. Коэффициенты этих разложений зависят от состава жидкости и являются неуниверсальными параметрами. Значения неуниверсальных параметров уравнения состояния конкретной системы определяются с помощью обработки имеющихся для этой смеси экспериментальных данных. В упомянутых выше работах параметры уравнения состояния определялись с помощью данных о зависимости давления P от температуры T на различных изохорах.

В данной работе для определения параметров уравнения состояния использованы зависимости давления P от плотности ρ трехкомпонентной жидкой смеси метана + 0.15 м.д. пропана + 0.35 м.д. н-пентана на различных изотермах, в том числе и околокритических. Экспериментальные исследования проводились в филиале ВНИИГАЗ (г. Ухта) на серийной установке Ruska модель 2370. Интрига заключается в том, что ранее смесь с таким же заявленным составом исследовалась методом адиабатической калориметрии. Выбор состава смеси определялся, во-первых, желанием смоделировать газоконденсатную углеводородную систему и, во-вторых, требованием, чтобы вся фазовая диаграмма смеси находилась в области допустимых измерительных возможностей экспериментальной установки. Результаты этого исследования содержатся в работе [4]. Было построено уравнение состояния смеси в окрестности ее критической точки, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Представленные здесь измерения первоначально производились с целью определения критических параметров смеси на основе анализа формы пограничных кривых [6]. Такое исследование было выполнено и получены оценки значений критических параметров смеси. Позднее оказалось, что результаты измерений на изохорах и $P-V-T$ данные, полученные на изотермах, заметно различаются. На рис. 1 представлено сравнение пограничных линий в $P-T$ координатах. Как видно из рис. 1, отличия по давлению составляют порядка $0.4 \div 0.5$ МПа, что существенно превышает погрешности измерений. Причина расхождений, по-видимому, в том, что составы

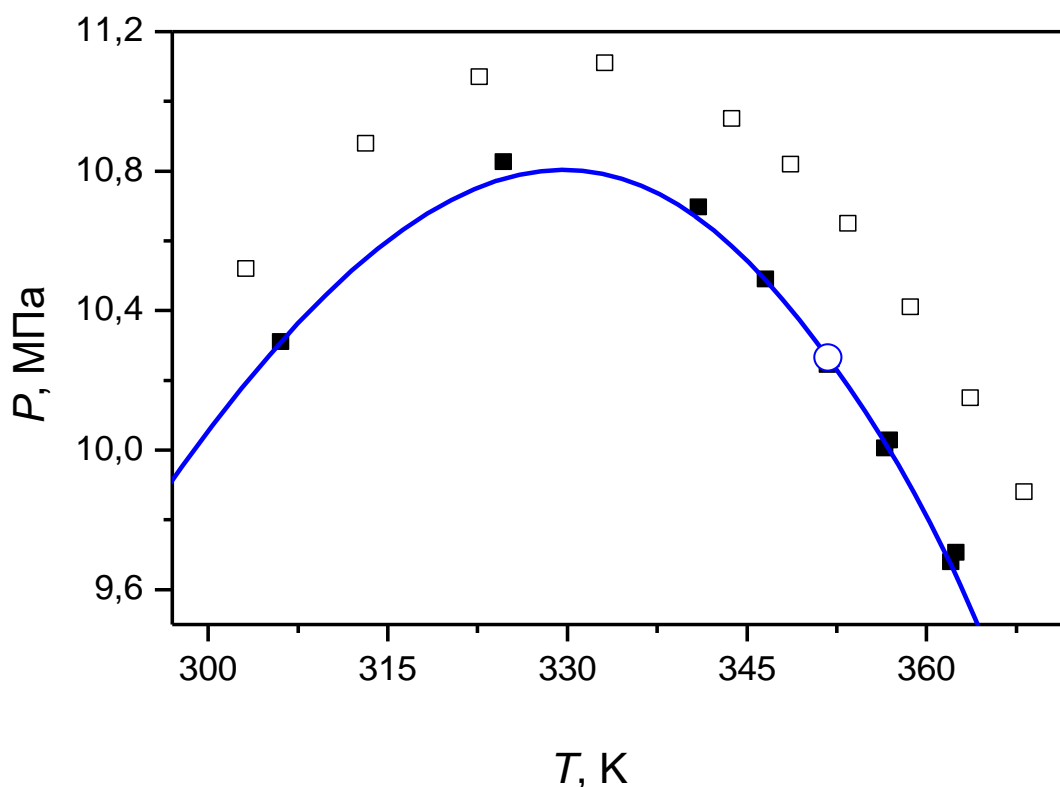


Рис. 1. Результаты измерений границы двухфазной области: ■ – экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии, □ – данные, полученные на $P-V-T$ установке Ruska, синяя линия – расчет пограничной линии по уравнению состояния из работы [4], о – положение критической точки, определенное в той же работе

исследованных образцов отличаются. В частности, использовались чистые компоненты, но взятые из разных источников. Также возможны погрешности в процессе рекомбинации смеси. В этой связи, поскольку теоретическая модель не зависит от состава, на основе имеющихся экспериментальных данных было построено индивидуальное уравнение состояния смеси с неизвестным составом. Кроме того, теоретическая модель была дополнена, что позволило рассчитывать доли сосуществующих фаз в двухфазной области. Возможность таких расчетов представляет интерес для практических применений. Ниже будут представлены соответствующие расчеты в рамках полученного уравнения состояния смеси.

2. Теоретическая модель

Общий метод получения уравнения состояния околоскритической жидкой системы подробно изложен в работах [5, 7]. Теоретическое уравнение состояния представляет

собой набор соотношений для термодинамических величин, записанных через параметры базовой масштабной модели. Базовая модель характеризуется тремя полями h_k ($k = 1, 2, 3$). Для определенности поля h_1 и h_2 будем считать независимыми, а поле h_3 является термодинамическим потенциалом масштабной модели, причем

$$dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (1)$$

где φ_i ($i = 1, 2$) – плотности, сопряженные h_k . Вблизи критической точки масштабные поля h_k могут быть выражены через давление P , температуру T и химические потенциалы компонентов μ_j ($j = 1 \dots N$). В качестве термодинамического потенциала жидкой смеси удобно выбрать давление. Поскольку состав смеси полагается фиксированным, параметры критической точки не меняются и могут использоваться для обезразмеривания. В этом случае дифференциал термодинамического потенциала равен

$$d\Delta\bar{P} = \bar{s}d\tau + \bar{\rho} x_1 d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho} x_2 d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\rho} x_N d\Delta\bar{\mu}_N. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\bar{P} = (P - P_c)/\rho_c R T_c$ – безразмерное отклонение давления от критического значения, R – универсальная газовая постоянная, ρ_c и T_c есть критические плотность и температура смеси. Кроме того, $\bar{s} = s/\rho_c R$ – безразмерная энтропия единицы объема, $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность, $\tau = T/T_c - 1$ – приведенная температура, а $\Delta\bar{\mu}_j = (\mu_j - \mu_{jc})/RT_c$ – приведенный химический потенциал j -го компонента.

В соответствии с гипотезой перемешивания термодинамических полей [8] предполагается, что масштабные поля h_k являются аналитическими функциями термодинамических полей $\Delta\bar{\mu}_i$, τ и $\Delta\bar{P}$, т.е. в данной работе перемешивание используется в форме, так называемого, «полного скейлинга» [9, 10]. В окрестности критической точки переменные $h_k(\Delta\bar{P}, \tau, \Delta\bar{\mu}_i)$ могут быть разложены в ряд Тейлора. С помощью соотношений (1) и (2) нетрудно найти выражения для термодинамических плотностей \bar{s} и $\bar{\rho} x_j$. Разложения полей h_k и выражения для плотностей образуют систему $N + 4$ уравнений относительно $\Delta\bar{\mu}_i$, τ , $\Delta\bar{P}$, \bar{s} и $\bar{\rho}$. Решение системы для термодинамических величин в окрестности критической точки можно представить в виде:

$$\Delta\bar{P} = \bar{\rho} - 1 = c_{\rho 1} \varphi_1 + c_{\rho 2} \varphi_2 + c_{\rho 3} h_2 + c_{\rho 4} h_1 + c_{\rho 5} h_3 + c_{\rho 6} \varphi_1^2 + c_{\rho 7} \varphi_1 \varphi_2 + \dots, \quad (3)$$

$$\tau = \tilde{c}_{\tau 1} \Delta \bar{p} + \tilde{c}_{\tau 2} \varphi_2 + \tilde{c}_{\tau 3} h_2 + \tilde{c}_{\tau 4} h_1 + \tilde{c}_{\tau 5} h_3 + \tilde{c}_{\tau 6} \varphi_2^2 + \dots, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{p} = \tilde{c}_{p 1} \Delta \bar{p} + \tilde{c}_{p 2} \varphi_2 + \tilde{c}_{p 3} h_2 + \tilde{c}_{p 4} h_1 + \tilde{c}_{p 5} h_3 + \tilde{c}_{p 6} \varphi_2^2 + \dots, \quad (5)$$

$$\Delta \bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_c = \tilde{c}_{s 1} \Delta \bar{p} + \tilde{c}_{s 2} \varphi_2 + \tilde{c}_{s 3} h_2 + \tilde{c}_{s 4} h_1 + \tilde{c}_{s 5} h_3 + \tilde{c}_{s 6} \varphi_2^2 + \dots. \quad (6)$$

Выражения (3)–(6), представляющие собой разложения термодинамических величин по степеням характеристик базовой масштабной модели, определяют теоретическое уравнение состояния многокомпонентной смеси. Коэффициенты \tilde{c}_{zm} имеют вид:

$$\tilde{c}_{zm} = c_{zm} + c_{zm}^{(1)} \Delta \bar{p} + c_{zm}^{(2)} \Delta \bar{p}^2 + \dots. \quad (7)$$

Параметры c_{zm} и $c_{zm}^{(n)}$ являются неуниверсальными параметрами теории. Хотя эти параметры зависят от концентраций компонентов, форма выражений (3)–(7) остается неизменной для многокомпонентных жидких смесей с постоянным средним составом.

Значения неуниверсальных параметров конкретной жидкой системы находятся из обработки экспериментальных данных. Существенно, что выражения (3)–(7) применимы для расчета теплофизических свойств как в однофазной, так и в двухфазной области. Это обстоятельство позволяет получить выражение для расчета линий с постоянным отношением объемов сосуществующих фаз (изоплер). В двухфазной области средняя плотность жидкой смеси связана с плотностями сосуществующих фаз очевидным соотношением:

$$\rho = \rho_L \bar{V}_L + \rho_G \bar{V}_G, \quad (8)$$

где $\bar{V}_{L,G} = V_{L,G}/V$ – относительные объемы, занимаемые жидкой «L» и газовой «G» фазами. Определим параметр ω как

$$\omega = \bar{V}_L - \bar{V}_G \quad (9)$$

и учитывая, что $\bar{V}_L + \bar{V}_G = 1$, имеем

$$\bar{V}_L = \frac{1}{2}(1 + \omega), \quad \bar{V}_G = \frac{1}{2}(1 - \omega). \quad (10)$$

Кроме того, используя выражение (3) в двухфазной области ($h_1 = 0$), для плотностей сосуществующих фаз вблизи критической точки имеем

$$\rho_{L,G} = \rho_c \left(1 \pm c_{p1} |\varphi_1| + c_{p2} \varphi_2 + c_{p3} h_2 + c_{p5} h_3 + c_{p6} \varphi_1^2 + \dots \right). \quad (11)$$

Здесь знак «+» относится к жидкой фазе, а «–» – к газовой фазе. Подставляя (10) и (11) в соотношение (8), получаем

$$\rho = \rho_c \left(1 + \omega c_{\rho 1} |\Phi_1| + c_{\rho 2} \Phi_2 + c_{\rho 3} h_2 + c_{\rho 5} h_3 + c_{\rho 6} \Phi_1^2 + \dots \right). \quad (12)$$

Выражение (12) вместе с (4) и (5) позволяют рассчитывать линии изоплер смеси для различных значений параметра ω . Допустимые значения ω находятся в интервале $-1 \leq \omega \leq 1$. Линия с $\omega = -1$ соответствует газовой ветви пограничной кривой, а линия $\omega = 1$ – жидкостной ветви. В данной работе мы не будем анализировать поведение изоплер, поскольку это было сделано в работе [11].

Чтобы завершить построение уравнения многокомпонентной смеси, необходимо определиться с конкретным видом масштабной модели, то есть выбрать вид уравнения, связывающего поля h_k и плотности ϕ_i . В качестве такого уравнения состояния здесь будем использовать кроссоверную линейную модель. Подробное описание кроссоверной модели содержится в работе [7]. Данная модель обеспечивает плавный переход от асимптотического поведения в непосредственной окрестности критической точки к поведению типа среднего поля, характерного для кубических и многоконстантных уравнений состояния. Кроссоверная модель может быть сформулирована в параметрическом виде следующим образом:

$$\begin{aligned} h_3 &= r^{2-\alpha} Y^{\frac{\gamma-2\beta}{\Delta}} \left(1 - \kappa_4 (\kappa_1 + \kappa_2) \theta^2 + \kappa_4 \kappa_2 \theta^4 - 2\alpha b^2 \theta^2 F(\theta, r) \right), \\ h_1 &= \frac{2\alpha b^2}{\kappa_3} r^{\gamma+\beta} Y^{\frac{\gamma-2\beta}{2\Delta}} \theta \left(1 - \theta^2 - \kappa_3 F(\theta, r) \right), \quad \phi_1 = r^\beta Y^{\frac{\gamma-2\beta}{2\Delta}} \theta, \\ h_2 &= r Y^{\frac{\gamma-1}{\Delta}} \left(1 - b^2 \theta^2 \right), \quad \phi_2 = \gamma \kappa_4 r^{1-\alpha} Y^{\frac{1-2\beta}{\Delta}} \left(\mathcal{G}_s^2 - \theta^2 + \frac{\alpha}{\gamma \kappa_4} F(\theta, r) \right), \end{aligned} \quad (13)$$

где индексы $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$ и $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1.24$ – асимптотические критические показатели [12, 13], а $\Delta \cong 0.5$ – неасимптотический критический индекс Вегнера [13, 14]. Также для универсальных коэффициентов модели используются обозначения:

$$\kappa = \frac{2\beta}{\gamma}, \quad \kappa_1 = \frac{\gamma-1}{1-\alpha}, \quad \kappa_2 = 1 - \frac{2\alpha}{1-\gamma\kappa}, \quad \kappa_3 = \frac{\kappa_1}{1+\kappa}, \quad \kappa_4 = \frac{1-\kappa^2}{\kappa_1}, \quad \mathcal{G}_s^2 = \frac{\kappa_1}{1-\kappa}, \quad b^2 = \frac{1-\kappa}{1-\gamma\kappa}. \quad (14)$$

Кроме того, кроссоверные функции в уравнениях (14) определяются как

$$Y = 1 + r^\Delta, \quad F(\theta, r) = \frac{\gamma r^\Delta (1 - (1 - \kappa^2) \theta^2)}{\gamma r^\Delta + 1 - (1 - \kappa) \theta^2}. \quad (15)$$

Существенно, что выражения (13) и (15) представляют собой универсальные функции от переменных r и θ . Положительная переменная r имеет смысл расстояния до критической точки. Именно по переменной r происходит переход от асимптотического скейлингового поведения ($r \ll 1$) к среднеполевому поведению ($r \gg 1$). Величина θ характеризует отклонение от границы области двухфазного состояния при $r = \text{const}$. Двухфазная область определяется условиями: $h_1 = 0$, $\theta \neq 0$. Из выражения (14) видно, что такие условия достигаются, если

$$\theta^2 = \theta_1^2 = 1 - \frac{\kappa}{2(1-\kappa)} (\gamma \bar{\kappa}_3 r^\Delta + 1) \left(\sqrt{1 + 4 \frac{(1-\kappa) \gamma \kappa_3 r^\Delta}{(\gamma \bar{\kappa}_3 r^\Delta + 1)^2}} - 1 \right), \quad (16)$$

где $\bar{\kappa}_3 = (2\gamma - 1)/(1 - \alpha)$. Формула (16) определяет границу двухфазной области масштабной модели, причем на жидкостной ветви $\theta = \theta_1$, а на газовой ветви $\theta = -\theta_1$. Внутри двухфазной области $\theta^2 = \theta_1^2$. Сама величина θ_1^2 меняется в интервале от единицы, в пределе $r \ll 1$, до $\theta_1^2 = 1 - \kappa \kappa_3 / \kappa_2 \cong 0.944$, когда $r \gg 1$.

Выражения (3)–(7) и (13)–(16) полностью определяют кроссоверную линейную модель для расчета теплофизических свойств околоскритической жидкой смеси произвольного состава. Все термодинамические величины выражаются через переменные r и θ . Заметим, что в рамках модели могут быть рассчитаны различные термодинамические характеристики, а также пограничные линии и линии постоянного отношения объемов сосуществующих фаз.

3. Сравнение с экспериментом

Чтобы построить уравнение состояния конкретной смеси, следует определить неизвестные параметры модели. Для этого в данной работе использовались упрощенные формулы:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{p} &= c_{p1} \varphi_1 + c_{p2} \varphi_2 + c_{p3} h_2 + c_{p6} \varphi_1^2, \\ \tau &= \tilde{c}_{\tau 1} \Delta \bar{p} + \tilde{c}_{\tau 2} \varphi_2 + \tilde{c}_{\tau 3} h_2, \\ \Delta \bar{P} &= \tilde{c}_{P1} \Delta \bar{p} + \tilde{c}_{P2} \varphi_2 + \tilde{c}_{P3} h_2, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\tilde{c}_{z1} = c_{z1} + c_{z1}^{(1)} \Delta \bar{p} + c_{z1}^{(2)} \Delta \bar{p}^2 + c_{z1}^{(3)} \Delta \bar{p}^3, \quad \tilde{c}_{z2} = c_{z2} + c_{z2}^{(1)} \Delta \bar{p}, \quad \tilde{c}_{z3} = c_{z3} + c_{z3}^{(1)} \Delta \bar{p}, \quad (18)$$

а величины φ_1 , φ_2 и h_2 определены соотношениями (13)–(15). Такая формулировка

позволяет рассчитывать теплофизические свойства околоскритического флюида в однофазной и двухфазной областях, а также линии с фиксированным отношением объемов сосуществующих фаз. Кроме того, для расчета теплофизических характеристик нужно определить значения неуниверсальных параметров модели (17) и (18) с помощью обработки данных измерений. Задача обработки состоит в нахождении набора неуниверсальных параметров, обеспечивающих наилучшее описание имеющихся экспериментальных данных. Далее представлены результаты оптимизации теоретической модели для углеводородной смеси, исследованной на $P-V-T$ установке с камерой изменяемого объема. Измерения проводились на десяти околоскритических изотермах в диапазоне температур $303.15 \div 368.15$ К и давлений $9.65 \div 16.0$ МПа. На каждой изотерме были также определены точки фазовых переходов жидкость-пар. По данным измерений были оценены значения критических параметров исследованной смеси: $P_c = 10.51$ МПа, $T_c = 355.8$ К. Оптимизация модели производилась во всем диапазоне имеющихся экспериментальных данных. Найденные значения неуниверсальных параметров представлены в Таблице. Из обработки данных были определены следующие значения критических параметров: $T_c = 357.867$ К, $P_c = 10.446$ МПа и $\rho_c = 0.2282$ г·см⁻³.

Таблица

Величины неуниверсальных подгоночных параметров

Неуниверсальные параметры в выражениях (17) и (18) для $\Delta \bar{p}$							
c_{p1}	c_{p2}	c_{p3}	c_{p6}				
1.2624	0	– 3.9057	– 0.4691				
Неуниверсальные параметры в выражениях (17) и (18) для τ							
$c_{\tau 1}$	$c_{\tau 1}^{(1)}$	$c_{\tau 1}^{(2)}$	$c_{\tau 1}^{(3)}$	$c_{\tau 2}$	$c_{\tau 2}^{(1)}$	$c_{\tau 3}$	$c_{\tau 3}^{(1)}$
–0.1973	0.0888	0.5136	– 0.1619	0.1826	0	1.9445	2.7207
Неуниверсальные параметры в выражениях (17) и (18) для $\Delta \bar{P}$							
c_{P1}	$c_{P1}^{(1)}$	$c_{P1}^{(2)}$	$c_{P1}^{(3)}$	c_{P2}	$c_{P2}^{(1)}$	c_{P3}	$c_{P3}^{(1)}$
0.4267*	–0.4914*	2.0753*	0.0891*	0	– 0.0940	0.1078	0.6597

* Значения следует умножить на 10^{-2} .

На рис. 2 приведен вид расчетных изотерм в сравнении с экспериментальными данными. Также на рис. 2 представлен вид расчетной пограничной линии в координатах $P-\rho$. Как видно, уравнение состояния хорошо согласуется с результатами измерений. Среднее отклонение расчетных значений от экспериментальных данных составляет порядка 0.25% и не превышает 0.8%.

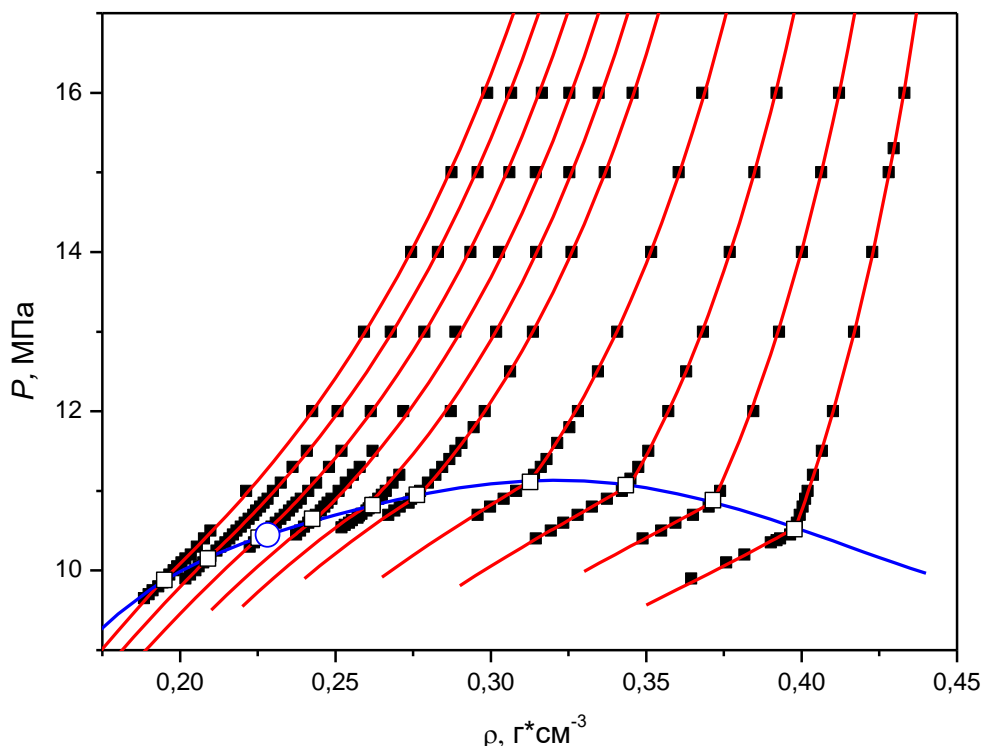


Рис. 2. Измерения околокритических изотерм в сравнении с расчетами по уравнению состояния: ■ – результаты исследований на изотермах, □ – экспериментальные оценки точек фазовых переходов в двухфазное состояние, красные линии – расчеты экспериментальных изотерм, синяя линия – расчет пограничной линии по уравнению состояния, ○ – положение критической точки в рамках полученного уравнения состояния

На рис. 3 показаны расчеты пограничных линий смеси в сравнении с данными эксперимента для точек фазовых переходов в координатах $T-\rho$ и $P-T$. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с экспериментом. Кроме того, на рис. 3 приведены расчетные изоплеры смеси. Эти линии рассчитаны с использованием выражений (12), (17) и (18). Каждая линия проходит через критическую точку и, по аналогии с пограничной кривой ($\omega = \pm 1$), имеет условную «газовую» ($-1 \leq \omega < 0$) и «жидкостную» ($0 < \omega \leq 1$) ветви. Исключение составляет линия равных объемов

сосуществующих фаз ($\omega = 0$). В этом случае «газовая» и «жидкостная» ветви совпадают, а сама линия заканчивается критической точкой. К сожалению, в эксперименте не измерялись объемы сосуществующих фаз, поэтому невозможно оценить точность расчета изоплер. Вместе с тем, сама возможность расчета линий изоплер существенно дополняет модель.

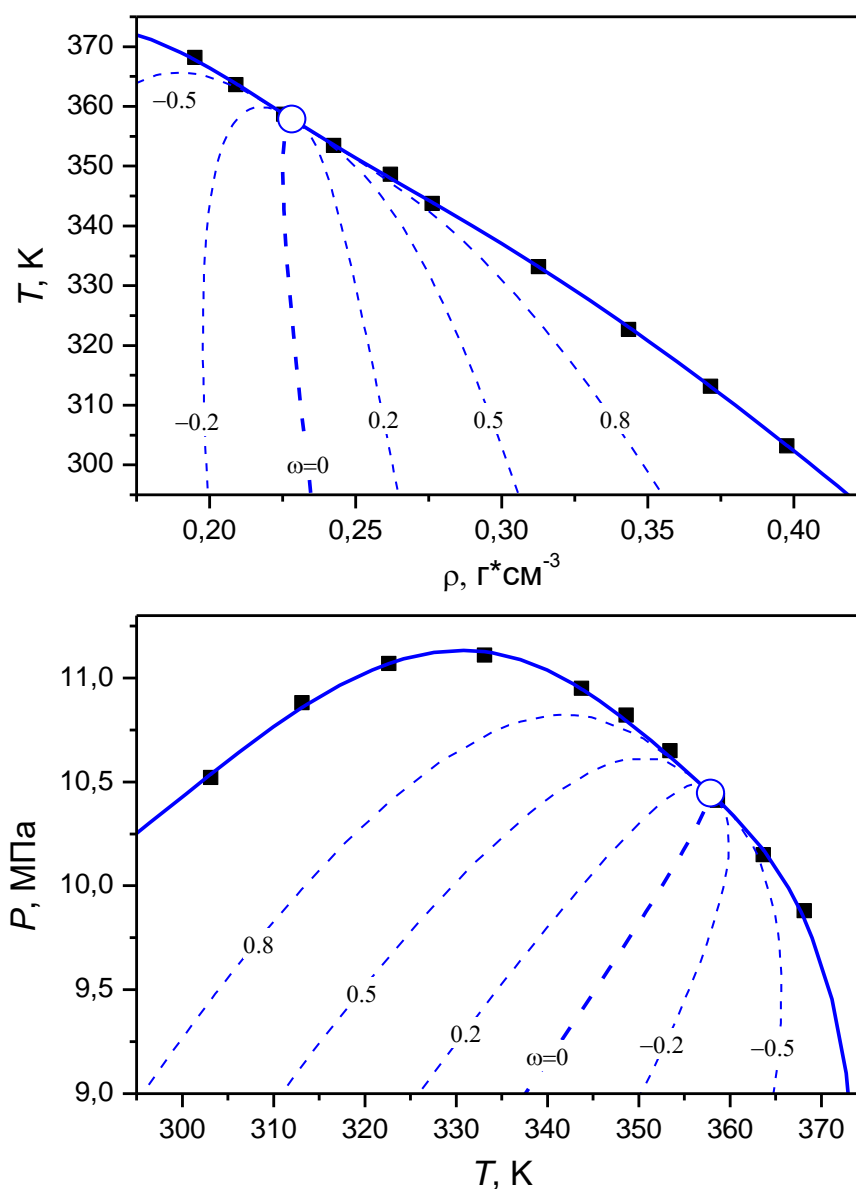


Рис. 3. Пограничные линии смеси в сравнении с данными эксперимента в $T-\rho$ и $P-T$ координатах: ■ – экспериментальные оценки точек фазовых переходов, сплошные линии – расчеты границ области двухфазного состояния в рамках полученного уравнения состояния, пунктиры – расчеты линий с фиксированным отношением объемов сосуществующих фаз, о – положение критической точки

4. Заключение

Перечислим основные результаты работы. С помощью экспериментальных P - V - T данных на изотермах получено уравнение состояния околокритической углеводородной смеси. Ранее подобный набор данных не использовался для оптимизации теоретической модели. Построенное уравнение состояния смеси воспроизводит экспериментальные результаты с ошибкой, не превышающей погрешности измерений. Информация о составе смеси не использовалась при построении уравнения состояния. В результате оптимизации экспериментальных данных были определены критические параметры: P_c , T_c и ρ_c . Также представлены расчеты пограничных линий области двухфазного состояния. Расчетные значения точек фазовых переходов из однофазного в двухфазное состояние хорошо согласуются с экспериментальными оценками. В частности, отклонения при определении критической температуры и критического давления составили 2 К (0.6%) и 0.07 МПа (0.7%). Существенно, что экспериментальные исследования проводились не на лабораторной, а на серийной P - V - T измерительной установке. Это повышает практическую значимость результатов работы.

В качестве основы теоретической модели использовалась кроссоверная модификация, позволяющая учитывать переход от асимптотического масштабного поведения к поведению типа среднего поля, характерного для кубических и многоконстантных уравнений состояния. Кроссоверная модель позволяет расширить область описания экспериментальных данных и обеспечивает более надежные результаты в областях, где экспериментальные данные отсутствуют. В частности, в данной работе линии постоянного отношения объемов сосуществующих фаз представляют собой экстраполяции, рассчитанные по уравнениям (12), (17) и (18). К сожалению, в настоящем эксперименте данные о соотношении объемов сосуществующих фаз не фиксировались, поэтому невозможно оценить точность представленных результатов. Заметим, что значения коэффициентов $c_{\rho 2}$, $c_{\rho 3}$ и $c_{\rho 6}$ в уравнениях (12) и (17) слабо влияют на точность описания имеющегося набора экспериментальных данных, однако, именно эти коэффициенты определяют положение линии равных объемов фаз ($\omega = 0$) и общий вид семейства изоплер. Тем не менее, включение анализа соотношений между количеством сосуществующих фаз представляется важным и существенно расширяет возможности модели.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5).

Литература

1. *Economou I.G.* Cubic and generalized van der Waals equations of state // *Applied Thermodynamics of Fluids* / Ed. by A. Goodwin, C. Peters, J.V. Sengers. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 53–83. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00053>
2. *Lemmon E.W., Span R.* Multi-parameter equations of state for pure fluids and mixtures // *Applied Thermodynamics of Fluids* / Ed. by A. Goodwin, C. Peters, J.V. Sengers. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 394–432. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00394>
3. *Kunz O., Wagner W.* The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004 // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. Vol. 57. P. 3032–3091. <https://doi.org/10.1021/je300655b>
4. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Gorodetskii E.E., Voronov V.P.* Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixtures // *Chem. Phys.* 2009. Vol. 362. P. 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.06.008>
5. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Gorodetskii E.E., Voronov V.P., Grigoriev B.A.* Scaled equation of state for multi-component fluids // *Chem. Phys.* 2014. Vol. 445. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.10.009>
6. *Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P., Grigoriev B.A., Volkov A.N.* Anomalous properties of dew-bubble curves in the vicinity of liquid–vapor critical points // *Fluid Phase Equil.* 2013. Vol. 358. P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.040>
7. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P.* Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points // *Chem. Phys.* 2018. Vol. 513. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.003>
8. *Patashinskii A.Z., Pokrovskii V.L.* Fluctuation theory of phase transitions. Oxford: Pergamon, 1979. 381 p.
9. *Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G.* Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 67. P. 061506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.061506>

10. Wang J., Cerdeiriña C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. Principle of isomorphism and complete scaling for binary fluid criticality // *Phys. Rev. E*. 2008. Vol. 77. P. 031127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031127>
11. De Castro P., Sollich P. Critical phase behavior in multi-component fluid mixtures: complete scaling analysis // *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 149. P. 204902. <https://doi.org/10.1063/1.5058719>
12. Liu A.J., Fisher M.E. The three-dimensional Ising model revised numerically // *Physica A*. 1989. Vol. 156. P. 35–76. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90109-X)
13. Guida R., Zinn-Justin J. Critical exponents of the N -vector model // *J. Phys. A*. 1998. Vol. 31. P. 8103–8122. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/31/40/006>
14. Wegner F.G. Corrections to scaling laws // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. P. 4529–4536. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4529>

Equation of state of near-critical hydrocarbon mixture

M.Yu. Belyakov^{1*}, V.D. Kulikov¹, A.F. Sharipov^{1,2}

1 – Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow;

2 – Gazprom VNIIGAZ LLC, Razvilka, Moscow Region

E-mail: *belyakov@ipng.ru

Abstract. The paper proposes the equation of state of near-critical multicomponent hydrocarbon mixture. To elaborate the equation of state the experimental data obtained on the serial setup intended for the comprehensive $P-V-T$ research of natural gas-condensate systems were used. The mixture composition is assumed to be unknown. The developed equation describes the experimental data with a high accuracy in a wide range of thermophysical parameters. This fact results from the use of the crossover modification of theoretical model suggested earlier. Such crossover model provides the transition from the asymptotic scaling behavior to the mean-field classical behavior, which is typical for cubic and multiparameter equations of state. In addition, the theoretical model was extended to calculate the volume fractions of gas and liquid phases. The opportunity to carry out these computations is of interest for practical applications.

Keywords: liquid-vapor critical point, scaling theory, equation of state, dew-bubble curve, isophere.

Citation: Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Sharipov A.F. Equation of state of near-critical hydrocarbon mixture // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art3> (In Russ.).

References

1. Economou I.G. Cubic and generalized van der Waals equations of state // Applied Thermodynamics of Fluids / Ed. by A. Goodwin, C. Peters, J.V. Sengers. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 53–83. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00053>
2. Lemmon E.W., Span R. Multi-parameter equations of state for pure fluids and mixtures // Applied Thermodynamics of Fluids / Ed. by A. Goodwin, C. Peters, J.V. Sengers. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 394–432. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00394>
3. Kunz O., Wagner W. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004 // J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57. P. 3032–3091. <https://doi.org/10.1021/je300655b>
4. Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Gorodetskii E.E., Voronov V.P. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixtures // Chem. Phys. 2009. Vol. 362. P. 85–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.06.008>

5. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Gorodetskii E.E., Voronov V.P., Grigoriev B.A.* Scaled equation of state for multi-component fluids // *Chem. Phys.* 2014. Vol. 445. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.10.009>
6. *Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P., Grigoriev B.A., Volkov A.N.* Anomalous properties of dew-bubble curves in the vicinity of liquid–vapor critical points // *Fluid Phase Equil.* 2013. Vol. 358. P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.040>
7. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P.* Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points // *Chem. Phys.* 2018. Vol. 513. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.003>
8. *Patashinskii A.Z., Pokrovskii V.L.* Fluctuation theory of phase transitions. Oxford: Pergamon, 1979. 381 p.
9. *Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G.* Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 67. P. 061506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.061506>
10. *Wang J., Cerdeiriña C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* Principle of isomorphism and complete scaling for binary fluid criticality // *Phys. Rev. E.* 2008. Vol. 77. P. 031127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031127>
11. *De Castro P., Sollich P.* Critical phase behavior in multi-component fluid mixtures: complete scaling analysis // *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 149. P. 204902. <https://doi.org/10.1063/1.5058719>
12. *Liu A.J., Fisher M.E.* The three-dimensional Ising model revised numerically // *Physica A.* 1989. Vol. 156. P. 35–76. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90109-X)
13. *Guida R., Zinn-Justin J.* Critical exponents of the N -vector model // *J. Phys. A.* 1998. Vol. 31. P. 8103–8122. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/31/40/006>
14. *Wegner F.G.* Corrections to scaling laws // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5. P. 4529–4536. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4529>