

Определение состава смеси углеводородов по данным разгонки

А.Р. Муратов^{1,2}

1 – ИПНГ РАН, г. Москва;

2 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва

E-mail: muratov@ogri.ru

Аннотация. Предложен относительно простой для пользователя метод определения состава сложной смеси углеводородов по данным разгонки. В отличие от стандартного, в данном методе не вводится пробный вид зависимости концентрации от номера компонента, а также не используются предположения о ширине области температур, в которой выкипает индивидуальный компонент смеси. Предполагается только, что кубическое уравнение состояния позволяет описывать свойства смеси с достаточной точностью. Получающиеся результаты оказываются согласованными с данным уравнением, что не приводит к возникновению дополнительных погрешностей.

Ключевые слова: состав смеси углеводородов, разгонка, уравнение состояния.

Для цитирования: Муратов А.Р. Определение состава смеси углеводородов по данным разгонки // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art1>

Введение

С усовершенствованием измерительной аппаратуры и методов исследования все большее распространение приобретают такие методы анализа состава природных смесей, как газовая хроматография [1]. В то же время, как при первичном анализе, так и при повторных исследованиях продолжают использовать разгонку по Энглеру [2,3]. Данный метод при относительной простоте реализации позволяет получать достоверную информацию о составе, необходимую для проектирования и корректировки процесса разработки. Доступный диапазон температур ограничен сверху величиной около 350 °С, для многих природных смесей этого оказывается достаточно.

После получения результатов измерений, которые представляют собой зависимость объема жидкой углеводородной фазы от температуры $V_{e_i}(T_{e_i})$, возникает задача определения состава смеси. Стандартный способ решения этой задачи, описанный в [3, 4], имеет ряд недостатков. Поскольку точность оперативных измерений не слишком высока, объем жидкой фазы измеряется обычно с шагом в 10%, то есть результатом измерений является 10 пар чисел, в других видах разгонки точек может быть больше. В то же время диапазон температур для разгонки обычно оказывается достаточно большим, поэтому в

него укладывается значительное количество индивидуальных углеводородов определенного ряда. Так как из 10 уравнений нельзя определить больше 10 параметров, чтобы сделать задачу разрешимой, приходится вводить какой-либо вид зависимости содержания компонента смеси от его номера. Очевидно, что введенный тип зависимости не может быть универсальным, однако его выбор ограничивает точность получаемых результатов и навязывает определенный тип ответа.

Кроме того, стандартный метод обработки использует достаточно грубое эмпирическое предположение о том, что индивидуальное вещество выкипает полностью в определенном интервале температур (16 К) вблизи его температуры кипения. Строго говоря, данное утверждение неверно, а степень его неточности сильно зависит от состава смеси. В коммерческих программных продуктах могут использоваться другие способы определения состава, однако их содержание неизвестно.

В то же время, учитывая доступность вычислительной техники и утверждение кубических уравнений состояния в качестве основы для расчета фазового поведения [5], несложно предложить автоматизированный способ обработки. Его преимущества состоят в большей определенности и возможности получить необходимую точность описания, отказе от произвольных предположений и т.п. Способ основан на использовании кубического уравнения состояния, поэтому его результат автоматически оказывается согласованным по разгонке с этим уравнением. Разумеется, в отличие от хроматографии предлагаемый способ не может давать информации об истинном составе смеси, а только позволяет преобразовать экспериментальную информацию о кривой кипения смеси в модельный состав этой смеси. Данная работа представляет идею метода и пример его применения к природной смеси, для определения качества описания требуется дополнительный анализ.

Описание алгоритма

Сформулируем проблему. Пусть имеется результат измерений разгонки в виде зависимости $V_{e_i}(T_{e_i})$ – обычно это 10 пар чисел. Чтобы можно было корректно решить задачу, необходима дополнительная информация о типе углеводородов смеси, то есть принадлежности ее компонентов к определенному ряду углеводородов, например, предельным углеводородам. Таким образом, будем предполагать, что имеется информация о параметрах (критической температуре, давлении и ацентрическом факторе) компонентов смеси в зависимости от их номера n : $T_c(n)$, $P_c(n)$, $\omega(n)$. Кроме названного, для

расчета нужны данные о плотностях жидкой фазы компонентов. Эти данные могут быть взяты из доступной справочной информации, либо рассчитаны из уравнения состояния, что несколько менее точно.

Предположим, что при последующих расчетах будет использоваться определенный тип уравнения состояния, например, уравнение Пенга–Робинсона [6]. В этом случае анализ состава разумно производить, используя это же уравнение. Во избежание недоразумений поясним, что цель работы состоит в определении эффективного состава исследуемой смеси. Разумеется, на основе грубых данных разгонки получить точную информацию о составе, которую дает хроматография, невозможно. С другой стороны, знание эффективного состава позволяет рассчитать все основные параметры, необходимые при разработке.

Выберем базисный набор индивидуальных веществ, содержание которых в исследуемой смеси нужно определить. Диапазон температур кипения этих веществ должен быть немного шире области температур, в которой находятся данные измерений. Как показывает опыт, в середине области температур вещества из ряда достаточно выбирать через одно. При дальнейшем учащении базисного набора точность описания экспериментальных данных не улучшается, а искомая зависимость приобретает избыточные степени свободы, что приводит к осцилляциям результирующей кривой кипения.

Для нахождения состава смеси необходимо организовать следующий циклический процесс. Зададим пробный начальный состав смеси из k компонентов с молярными концентрациями x_n , $n=1, \dots, k$. В начале разгонки исследуемая смесь находится в жидком состоянии, поэтому начальный состав определяет состав жидкой фазы. Рассчитаем пробную кривую кипения, то есть зависимость объема жидкой фазы от температуры. Для этого нужно смоделировать изменение состава жидкой фазы смеси в ячейке в процессе разгонки. В процессе измерений исследуемая смесь в ячейке находится при постоянном давлении $P_0 = 0.1$ МПа и некотором значении температуры T в двухфазном состоянии жидкость-газ. Используя уравнение состояния и зная состав жидкой фазы, можно рассчитать состав газовой фазы, которая находится в равновесии с жидкостью. Начальный объем жидкой фазы смеси примем равным единице.

Будем последовательно удалять из смеси в ячейке небольшую (например, $1/200$) мольную долю вещества, состав которой совпадает с расчетным составом равновесной

газовой фазы. При расчете двухфазного равновесия смеси с измененным составом состав жидкой фазы изменится за счет удаления части легких углеводородов, а давление газовой фазы будет равно P_0 при более высокой температуре [7]. Продолжая описанный процесс, можно рассчитать зависимость $T(V)$ для смеси с пробным начальным составом x_1, \dots, x_k . Далее необходимо сравнить полученную зависимость температуры смеси от ее объема с данными измерений $V_{e_i}(T_{e_i})$. Для этого можно, например, построить гладкую аппроксимацию экспериментальной зависимости $V_{e_i}(T_{e_i})$, а затем вычислять по ней величину объема при нужной температуре. Величина невязки $f(x_1, \dots, x_k) = \sum (V_{e_i} - V(T_{e_i}))^2$ количественно характеризует соответствие расчетной кривой кипения и результатов измерений. Чтобы получить корректное описание измеренной кривой кипения, необходимо найти значения концентраций исходной смеси x_1, \dots, x_k , которые дают минимальное значение для функции f .

Описанная процедура легко реализуется даже на интерпретируемых языках. Поскольку скорость счета при этом невысока, при начальном грубом вычислении можно уменьшить число шагов для определения кривой кипения с 200 до меньшего числа. При окончательном уточнении состава смеси лучше использовать большое значение этого параметра, иначе получающиеся зависимости будут недостаточно гладкими.

Рассмотренный способ расчета был опробован при описании природных смесей. Было произведено сравнение полученных составов с результатами различных традиционных подходов и с экспериментальными данными, полученными с помощью хроматографии (при наличии соответствующих данных). Зависимости концентраций компонентов от номера, полученные описанным и альтернативными способами, оказываются близки. Нужно заметить, что эти зависимости не могут тождественно совпадать, поскольку результат зависит от выбора параметризации, однако, например, линии, изображающие составы на графиках, расположены близко и имеют качественно подобное поведение. Заметим, что при реализации подхода не требуется никаких дополнительных предположений. Единственное допущение состоит в том, что использованное уравнение состояния позволяет получить достаточно точное описание исследуемой смеси.

В качестве примера рассмотрим определение состава конденсата природной смеси (рис. 1а, 1б). Точки на рис. 1а представляют данные эксперимента по разгонке конденсата

природной смеси, в исследованном диапазоне температур 350–550 К имеется 11 точек. Точка с $V=1$ на рис. 1а – точка начала кипения смеси.

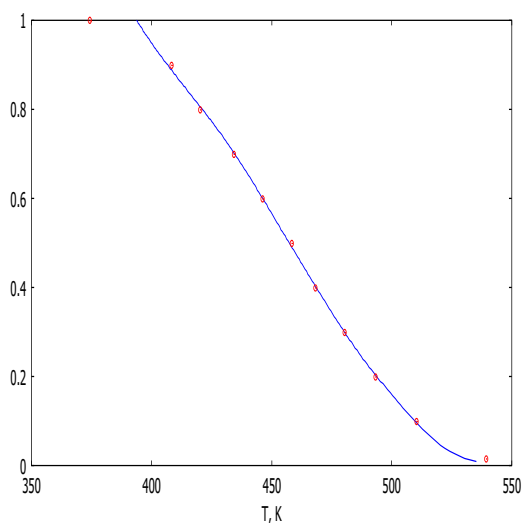


Рис. 1а. Экспериментальная и расчетная кривые кипения

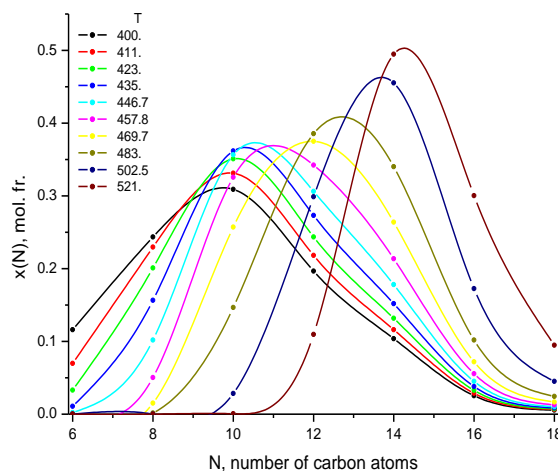


Рис. 1б. Зависимости расчетного состава смеси от температуры (значения температур приведены на рисунке)

Обычно для разгонки используется конденсат, стабилизированный при температуре выше 35 °С. Цель стабилизации состоит в удалении легких компонентов до C_5 включительно. Выберем в качестве базисных индивидуальных компонентов, например, стандартные углеводородные фракции [8] с числом атомов углерода: 6, 8, 10, 12, 14, 16 и 18. Температура кипения фракции C_6 равна 337 К, а последней – 586 К, поэтому область температур такого набора покрывает всю исследуемую область. Обычно предлагаемого способа выбора базисных компонентов оказывается достаточно. Однако, вообще говоря, необходимый набор зависит от конкретной смеси и должен производиться на основе сопоставления получающихся результатов с имеющимися данными.

Расчетная кривая кипения, полученная описанным способом, изображена на рис. 1а сплошной линией. Соответствующий ей молярный состав исходной смеси приведен в табл. 1.

Таблица 1

Расчитанный состав конденсата природной смеси

Номер фракции ([8], с. 335)	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
Температура кипения, К	337	390	439	481	519	556	586
Концентрация, мол. %	14.94	26.01	29.41	15.95	11.99	1.43	0.28

При обработке 11 экспериментальных точек было использовано 6 свободных параметров (концентраций компонентов). Поскольку решалась задача интерполяции, величина невязки $f(x_1, \dots, x_k)$ в экстремуме не равна нулю, но мала. Вычисляя вторые производные f в минимуме, легко оценить относительное среднеквадратичное отклонение найденных значений концентраций. Это отклонение концентраций составляет около 1.4%, не превышает ошибок измерения и при необходимости может быть уменьшено с помощью усложнения состава. Зависимости состава смеси для температур: 400, 411, 423, 435, 447, 458, 470, 483, 503 и 521 К изображены на рис. 16. Полученные значения представлены точками, линии проведены только для наглядности. Как легко убедиться, например, содержание фракции С6 с температурой кипения 337 К при температуре смеси 400 К составляет больше 10%, поэтому предположение об области влияния шириной 16 градусов имеет очень низкую точность.

Типично, что различие в температуре начала кипения (первой точке с $V=1$) оказывается довольно значительным. В отличие от остальных точек, которые фиксируются по моменту прохождения границы раздела через заданный уровень, начало кипения определено значительно хуже. Причина наблюдающегося различия состоит в том, что хотя предполагается, что фракции легче гексана были удалены из смеси перед разгонкой, они все же остаются в ней в незначительном количестве и выкипают в самом начале процесса измерений. Косвенно данное утверждение подтверждается тем, что, как правило, при разгонке небольшая доля вещества смеси оказывается утерянной. Посредственное описание начала процесса разгонки, в частности, связано с тем, что в это время жидкость не находится в равновесии с газом. После начала кипения из-за перемешивания и снижения вязкости жидкой фазы ситуация быстро становится равновесной. Разумеется, при расчете можно исправить имеющуюся ситуацию с помощью добавления в исходную смесь более легких компонентов.

Заключение

В работе предложен метод определения состава сложной смеси по данным разгонки. В отличие от стандартного способа [3], предложенный метод не использует искусственных предположений и несложен для использования. Получаемые результаты позволяют описать данные разгонки с нужной точностью. При правильном выборе базисных компонентов, который делается простым образом, результат расчета однозначен, не зависит от выбора начального приближения и дает гладкую зависимость

объема смеси от температуры кипения без осцилляций. Расчет состава производится с помощью кубического уравнения, что позволяет избежать возникновения дополнительных погрешностей при последующем использовании этого уравнения. Для применения метода достаточно выбрать базисный набор компонентов смеси. Предложенный способ моделирует процесс разгонки на основе уравнения состояния. Единственное предположение, которое в нем используется, состоит в том, что уравнение состояния позволяет описывать исследуемую смесь с достаточной точностью.

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. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. 582 с.
2. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. М.: Стандартинформ, 2006. 24 с.
3. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.
4. Омельченко О.А., Рычков Д.А., Касперович А.Г., Бакустина С.В. Экспресс-расчет фракционного состава по Энглеру с использованием корреляций API // Вести газовой науки. 2016. № 2(26). С. 145–150.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 1. 304 с.
6. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state// Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. P. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
8. Брусиловский А. И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.

Determination of hydrocarbon mixture composition based on distillation data

A.R. Muratov^{1,2}

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

2 – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

E-mail: muratov@ogri.ru

Abstract. A method for determination of hydrocarbon mixture composition from distillation data is proposed. The method is user-friendly, it does not use a priori dependence of the concentration on the component number and any assumptions about the width of the temperature range, in which an individual component evaporates completely. The method is based on the assumption that the cubic equation of state provides correct description of the mixture properties. The method produces results which are consistent with the cubic equation, which prevents the appearance of additional errors.

Keywords: hydrocarbon mixture composition, distillation, equation of state.

Citation: *Muratov A.R.* Determination of hydrocarbon mixture composition based on distillation data // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art1> (In Russ.).

References

1. *Gioshon G., Gillemmin C.L.* Quantitative gas chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1988. 796 p.
2. GOST 2177-99. Petroleum products. Methods for determining the fractional composition. Moscow: Standartinform, 2006. 24 p. (In Russ.).
3. *Batalin O.Yu., Brusilovsky A.I., Zakharov M.Yu.* Phase equilibria in natural hydrocarbons. Moscow: Nedra, 1992. 272 p. (In Russ.).
4. *Omelchenko O.A., Rychkov D.A., Kasperovich A.G. Bakustina S.V.* Rapid fractional analysis according to engler using correlations of american petroleum institute // *Vesti Gazovoy Nauki*. 2016. No. 2(26). P. 145–150. (In Russ.).
5. *Walas S.M.* Phase equilibria in chemical engineering. Boston: Butterworth publishers, 1984. 688 p.
6. *Peng D.Y., Robinson D.B.* A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976. Vol. 15. P. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
7. *Landau L.D., Lifshits E.M.* Theoretical physics. Vol. 5. Statistical physics. Boston: Butterworth-Heinemann, 1980. 544 p.
8. *Brusilovsky A.I.* Phase transitions during oil and gas deposits development. Moscow: Graal, 2002. 575 p. (In Russ.).