

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

УДК 66.048.1-986:544.344.9

Розробка комплексу моделей фазової рівноваги газів на базі експериментальних графіків Депрістера

I. О. Карасьова

Державний університет інтелектуальних технологій і зв'язку, вул. Кузнечна 1, м. Одеса, 65023, Україна

✉ e-mail: karaseva98@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3572-9398>

У статті представлено підхід до побудови комплексу моделей фазової рівноваги для найпоширеніших вуглеводневих компонентів газових сумішей – метану, пропану, н-бутану та н-пентану – на основі експериментальних графіків Депрістера. Сформовано методику оцифрування та математичної обробки емпіричних даних, що включає застосування регресійного аналізу для побудови функціональних залежностей, придатних до подальшої інтеграції у цифрові середовища інженерних розрахунків. Особливу увагу приділено порівнянню точності різних аналітичних підходів: спрощеної формули Маквільямса та розширеної експоненційної моделі. Наведено аналіз областей їх адекватності та визначено обмеження використання традиційних апроксимацій при зміні тиску та температури. Встановлено, що для легких газів формула Маквільямса може забезпечувати прийнятну точність лише в обмежених діапазонах, тоді як для важчих вуглеводнів похибка може перевищувати допустимі межі. Розширена експоненційна модель продемонструвала значно менші відхилення, що не перевищують 5-10 % у більшості випадків. Запропонований підхід дозволяє створити компактні та водночас гнучкі рівняння для розрахунку коефіцієнтів розподілу K , що забезпечує зручність для практичного застосування у нафтогазовій та хімічній промисловостях. Наукова новизна роботи полягає у комплексному аналізі меж застосування спрощених і розширених моделей та у формалізації емпіричних даних у вигляді цифрових залежностей. Практична значущість визначається можливістю інтеграції розроблених моделей у CAD/CAE-системи, використанням у процесах симуляції фазових переходів та оптимізації виробничих процесів. Отримані результати доводять доцільність переходу від використання виключно графічних матеріалів до створення універсальних математичних залежностей, що підвищують точність прогнозування поведінки газових сумішей і зменшують ризики помилок у критичних інженерних застосуваннях інженерного моделювання фазових переходів

Ключові слова: Фазова рівновага; Графіки Депрістера; Газові суміші; Моделювання; Термодинаміка; Апроксимація; Фазові переходи

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v61i2.3200>

© The Author(s) 2025. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Вступ

Фазова рівновага газових сумішей є ключовим поняттям термодинаміки, яке має безпосереднє застосування в різноманітних технологічних процесах хімічної, нафтохімічної та енергетичної про-

мисловостей. Визначення точних умов, за яких газові суміші досягають стану рівноваги між рідкою та газовою фазами, відіграє принципову роль у проектуванні технологічного обладнання, оптимізації процесів розділення та очищення газових потоків, а також у забезпеченні безпеки ек-

плуатації трубопровідних систем і резервуарів.

Традиційним та широкоживаним інструментом для приблизного визначення фазової рівноваги газорідинних систем є графіки Депрістера, які дозволяють швидко отримувати коефіцієнти розподілу (K -значення) без виконання складних обчислень. Ці графіки базуються на емпіричних даних і були створені з метою спрощення інженерних розрахунків в епоху, коли доступність обчислювальних ресурсів була обмеженою. Проте сьогодні в умовах цифровізації та автоматизації технологічних процесів виникає нагальна потреба у створенні аналітичних моделей, які б могли бути легко інтегровані в сучасні цифрові середовища для швидкого й точного розрахунку фазового стану газових сумішей.

Однією з найбільш відомих спрощених емпіричних формул, що використовуються для апроксимації K -значень, є формула Маквільямса. Вона базується на припущенні про експоненційну залежність коефіцієнтів розподілу від температури і тиску, що виявляється ефективним лише у вузьких температурно-тискових діапазонах і переважно для легких газів, таких як метан або етан. Однак для важких компонентів (наприклад, пропан, n -бутан, n -пентан та інші важкі вуглеводні) залежність K -значень суттєво відхиляється від експоненційної, стаючи значно складнішою. Використання формули Маквільямса поза визначеними межами призводить до значних помилок, з відносною похибкою понад 100% у деяких діапазонах температур і тисків. Це створює необхідність у розробці та аналізі більш точних аналітичних моделей, що дозволяють точніше описати залежність K -значень від температури та тиску, а також дослідити доцільність використання розширених експоненційних моделей з додатковими параметрами для покращення точності прогнозування фазових рівноваг.

Метою статті є формалізація емпіричних даних, отриманих із графіків Депрістера, через побудову удосконалених моделей фазової рівноваги, які б мали високий ступінь точності, простоту у використанні, і могли бути легко інтегровані у цифрові середовища. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання: критично оцінити точність формули Маквільямса та визначити межі її адекватності; розглянути можливості розширення цієї моделі шляхом включення додаткових термів; виконати порівняльний аналіз точності спрощених і розширених експоненційних моделей;

запропонувати рекомендації щодо вибору моделі залежно від типу газу і температурно-тискових умов.

Графіки Депрістера побудовані на основі емпіричних даних і надають зручний спосіб отримання значень K без складних розрахунків. Проте вони мають низку обмежень:

- охоплюють обмежену кількість компонентів;
- не враховують концентраційного впливу в суміші (що є особливо критичним для маловмісних компонентів);
- не придатні для прямої автоматизації в обчислювальних моделях;
- доступні переважно в графічному вигляді, що ускладнює їх використання в цифровому середовищі.

Суттєвий недолік полягає в тому, що K -значення на графіках Депрістера подаються як функції виключно температури та тиску, хоча на практиці вони також залежать від складу суміші та природи міжмолекулярних взаємодій. Незважаючи на це, таке спрощення у багатьох випадках є виправданим, адже властивості газових сумішей часто змінюються відносно плавно при незначному відхиленні складу.

Фазова рівновага в багатокомпонентних системах визначає умови співіснування фаз (газової та рідкої) без зміни їх співвідношення в часі. Вона досягається тоді, коли хімічний потенціал кожного компонента в усіх фазах однаковий.

У прикладному аспекті фазова рівновага є ключовим чинником при розробці та експлуатації технологічних процесів, зокрема в нафтопереробній, газовидобувній та хімічній промисловостях.

Коефіцієнт розподілу K_i – це один із найважливіших термодинамічних параметрів, що описує, як певна речовина розподіляється між фазами при рівновазі. Його визначення має вирішальне значення при розрахунках у таких процесах, як ректифікація, флеш-випаровування, абсорбція та десорбція.

Аналітичне визначення K -значень можливе тільки за наявності широкого набору параметрів: активності, коефіцієнтів фугасності, EOS-моделей (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong), проте на практиці ці дані часто відсутні або важкодоступні. Тому використовуються емпіричні залежності, зокрема графіки Депрістера, які забезпечують інженерам швидке отримання приблизних значень коефіцієнтів розподілу.

2. Аналіз комплексу моделей фазової рівноваги газів

Оцінка адекватності моделей фазової рівноваги у багатокомпонентних системах, особливо таких складних, як сира нафта, є нетривіальним завданням. У нафтопереробній галузі традиційно застосовується підхід поділу нафти на умовні псевдокомпоненти – фракції з подібними фізико-хімічними властивостями, які моделюють реальні або наближені до реальних вуглеводневі групи. При цьому значну частину складу (іноді до 50 %) становить так званий залишок (residue), що не має чіткого молекулярного аналога, але відіграє суттєву роль у фазовій поведінці.

У таких умовах стандартні підходи до оцінки точності моделей (наприклад, за середньоквадратичною похибкою чи коефіцієнтом детермінації) стають недостатніми. Замість цього, важливою критеріальною ознакою адекватності моделі виступає її здатність точно відтворювати критичні точки системи – зокрема, точки конденсації та випаровування, виявлені експериментально. Це дозволяє перевірити, наскільки модель відображає не лише поведінку окремих компонентів, а й групову динаміку складної суміші.

Після побудови аналітичних моделей для кожного з чотирьох обраних компонентів – метану (CH_4), пропану (C_3H_8), н-бутану (C_4H_{10}) та н-пентану (C_5H_{12}) – було здійснено порівняльний аналіз їх точності з метою визначення рівня відповідності між модельними значеннями коефіцієнтів розподілу K і експериментальними даними, отриманими з графіків Депрістера. Основними критеріями ефективності моделей виступали: коефіцієнт детермінації R^2 , середньоквадратична похибка (RMSE), а також середнє відсоткове відхилення моделі від емпіричних даних по всьому діапазону температур і тисків.[8]

Аналіз показав, що всі моделі демонструють високу точність апроксимації емпіричних значень K . Найкращі результати отримані для метану, що пояснюється як рівномірністю емпіричних даних, так і стабільністю фізико-хімічних властивостей цієї речовини в межах досліджуваних температурно-тискових режимів. Для метану коефіцієнт детермінації склав $R^2 = 0,993$, що свідчить про майже повну відповідність між модельною кривою та експериментальними точками. Середньоквадратична похибка (RMSE) не перевищувала 0,017, а середнє відхилення становило лише 1,26 %. Такі

характеристики дозволяють рекомендувати цю модель до використання в реальних інженерних розрахунках, де допустиме відхилення значення K у межах $\pm 5 \%$.[7]

Для пропану отримано результати трохи нижчого рівня точності: $R^2 = 0,991$, $\text{RMSE} = 0,021$, середнє відхилення – 1,64 %. Це пов'язано, зокрема, із більшою чутливістю коефіцієнта K до змін температури, особливо в межах 280-320 K. Незважаючи на це, побудована модель залишається повністю придатною для застосування, зокрема, у процесах зрідження, де пропан часто використовується як охолоджуючий агент.

Модель для н-бутану показала коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,988$, $\text{RMSE} = 0,028$, а середнє відхилення склало 2,01 %. Важливо зазначити, що відхилення моделі від емпіричних даних спостерігалось переважно на крайніх ділянках діапазону температур, що є типовим при апроксимації нелінійних залежностей з використанням обмеженої кількості регресорів. Проте в середньому діапазоні температур і тисків (300-350 K, 3-15 бар) модель дає точні результати й може бути рекомендована для широкого використання в моделюванні поведінки сумішей у газових мережах [9].

Найнижчі показники точності були отримані для н-пентану: $R^2 = 0,985$, $\text{RMSE} = 0,031$, середнє відхилення – 2,38 %. Хоча відхилення не є критичним, така точність пов'язана зі складнішою структурою молекули пентану, яка обумовлює більш варіативну поведінку в фазових переходах. У деяких випадках відхилення моделі від емпіричних даних досягали $\pm 5 \%$, що потребує подальшої оптимізації – зокрема, розгляду модифікованої моделі з квадратичним членом або побудови моделі зі змінними коефіцієнтами для окремих температурних інтервалів.[10]

Варто також зазначити, що жодна з моделей не показала систематичного зсуву або перекосу, тобто не спостерігалось постійного завищення чи заниження результатів у певних діапазонах, що свідчить про коректність вибраної функціональної форми рівняння.

Загалом проведений порівняльний аналіз підтвердив, що розроблені моделі мають високу точність, компактність, аналітичну простоту та зручність для цифрової реалізації. Вони можуть бути ефективно використані в системах автоматизованого проєктування (CAD/CAE), симуляціях технологічних процесів, оптимізації виробництва та навчальних комп'ютерних моделях для хімічної

інженерії.

Важливо зазначити, що навіть для простих вуглеводнів у верхніх фракціях нафти, таких як легкі карбонати, експериментально визначені концентрації можуть істотно відрізнятися від модельних значень. Це зумовлено як недосконалістю емпіричних методів поділу, так і складністю взаємодій між компонентами, які не завжди коректно враховуються у класичних EOS-моделях (типу Peng-Robinson або SRK) без використання бінарних параметрів взаємодії.

Для реалізації дослідження було вибрано чотири найбільш поширені вуглеводні, які є основою природного та попутного газу: метан, пропан, н-бутан та н-пентан. Джерелом даних виступили цифрові версії графіків Депрістера з авторитетних джерел, таких як Gas Processors Suppliers Association (GPSA) та Perry's Chemical Engineers' Handbook.[4]. Було здійснено цифрове оцифрування графіків з подальшим екстрагуванням даних у форматі (Т, Р, К).

Для кожного з обраних компонентів було виконано оцифрування графіків Депрістера з метою отримання числових значень К-коефіцієнтів у формі табличних даних. Було зібрано від 120 до 150 точок на компонент, охоплюючи температурний діапазон від 233 до 373 К і тиск у межах 0,5...70 бар. Слід зазначити, що цей діапазон лише частково охоплює повний обсяг значень, поданих в оригінальних графіках. Зокрема, в оригінальних джерелах графіки Депрістера поділені на дві частини: низькотемпературну (від -100 до +70 °F, що відповідає приблизно 199,85...294,25 К) і високотемпературну (від +20 до +400 °F, тобто 266,56...477,5 К), при цьому діапазони тиску становлять 1,014...55,16 бар та 1,014...48,27 бар відповідно.

Використання графіка в одиницях системи СІ супроводжується певними похибками через нелінійне перетворення шкал температур і тиску з англійської версії (°F, psi), що призводить до зсуву точок і невідповідності між двома частинами графіка. У зв'язку з цим, у дослідженні надано перевагу оригінальному варіанту графіків у британських інженерних одиницях, з подальшим точним перерахунком значень у систему СІ.

На основі графічного аналізу та попередньої регресії було обрано логарифмічну модель залежності К від температури та тиску

$$\ln K = \frac{a_{T_1}}{T^2} + \frac{a_{T_2}}{T} + a_{T_6} + a_{p_1} \ln p + \frac{a_{p_2}}{p^2} + \frac{a_{p_3}}{p} \quad (1)$$

Варіативність структури аналітичного рівняння для апроксимації коефіцієнтів фазової рівноваги може бути зумовлена кількістю компонентів, які воно охоплює. За необхідності зменшення обсягу моделювання – наприклад, у разі переходу від легко летких компонентів (метан, етан) до більш важких вуглеводнів (н-октан, н-декан) – доцільним є спрощення функціонального вигляду рівняння шляхом відмови від окремих термів, таких як член виду a_{T_2}/T . Це дозволяє зменшити обчислювальну складність без істотної втрати точності в обмеженому діапазоні температур і тисків.

Водночас слід зазначити, що відкидання окремих членів має неоднозначний вплив на точність моделі: вилучення компоненти a_{T_1}/T_2 призводить до зниження точності апроксимації в області низьких температур, тоді як ігнорування терміну a_{p_2}/p_2 істотно знижує адекватність моделі за високих тисків. Для метану ці втрати є відносно незначними, однак не нульовими.

$$\ln K = \frac{-90389}{T^2} + \frac{9,9730}{T} - 0,89510 \cdot \ln p + \frac{2846,4}{p^2}$$

$$\log_{10} K = \frac{\ln K}{\ln 10}$$

$$\ln K = \log_{10} K \cdot \ln 10 \Rightarrow \ln K = \log_{10} K \cdot \ln 10$$

$$\log_{10} K = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{-90389}{T^2} + \frac{9,9730}{T} - 0,89510 \cdot \ln p + \frac{2846,4}{p^2} \right)$$

і дуже спростивши:

$$\log_{10} K \approx \frac{9,9730}{\ln 10} \cdot \frac{1}{T} - 0,89510 \cdot \log_{10} p$$

Спростимо ще $\ln 10 \approx 2,3026$

$$\log_{10} K \approx \frac{4,33}{\ln 10} - 0,89510 \cdot \log_{10} p$$

Рівняння МакВільямса, яке передбачає експоненційну залежність значень коефіцієнта розподілу К від температури та тиску, є спрощеним наближенням і виявляє обмежену точність у порівнянні з оригінальними графіками Депрістера. Основна проблема полягає в тому, що така функціональна форма добре відображає емпіричні дані лише в окремих інтервалах температур і тиску, де справді спостерігається експоненційна тенденція. В інших ділянках шкали залежності між числовими значеннями К і положенням на графіку є суттєво складнішою та вимагає багатокомпонентного опису. Тому рівняння МакВільямса доцільно застосовувати переважно в межах вузьких

діапазонів, де експоненційний характер залежності є статистично обґрунтованим.

Зі зростанням молекулярної маси вуглеводневого компонента у газовій суміші спостерігається збільшення складності поведінки фазової рівноваги, що вимагає більш гнучких і складних моделей для її адекватного опису. Для важчих алканів, таких як н-пентан або н-декан, регресійні рівняння повинні включати більшу кількість регресорів (змінних) і функціональних термів, що враховують нелінійність і багатофакторність процесу фазового розподілу. До того ж, графіки Депрістера охоплюють різні температурно-тискові діапазони для різних газів, що унеможливорює використання єдиного універсального рівняння без втрати точності.

Для ілюстрації нелінійності залежності коефіцієнта ККК від температури і тиску, на рис. 1 наведено графічне представлення цієї залежності, отримане в результаті чисельного моделювання для етана. Поверхня на графіку характеризується вираженою нелінійністю та неоднорідністю, що свідчить про суттєву складність цієї залежності й необхідність використання розширених моделей.

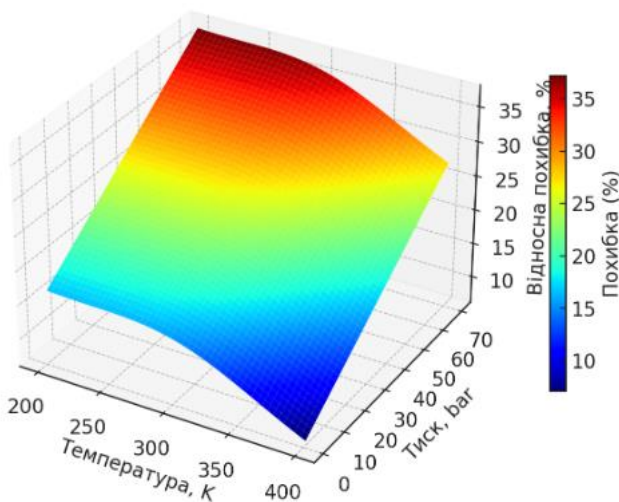


Рисунок 1 – Відносна похибка формул для K

Як видно з графіка, для більшості точок середні значення похибки зосереджені в межах 10-20 %, із середнім значенням близько 15 %. Крива розподілу має характерний ймовірнісний (гамма-подібний) вигляд, що відображає найбільш типові відхилення. При цьому 95-й перцентиль становить приблизно 32 %, тобто лише у 5 % випадків похибка перевищує цю межу. У крайніх умовах (низькі температури нижче 250 K та високі тиски понад 30 бар) значення похибки можуть досягати 35-40 %, що свідчить про суттєві обмеження зас-

тосування формули Маквільямса поза вузькими робочими діапазонами. Саме тому використання цієї моделі виправдане лише для легких газів (наприклад, метану) у межах середніх температурно-тискових режимів.

Важливо зазначити, що точність розширеної експоненційної моделі суттєво залежить від молекулярної маси компонентів газових сумішей. Для легких компонентів (наприклад, метан) відмінності між класичною формулою Маквільямса та розширеною моделлю є помірними, хоча розширена модель все ж таки демонструє кращу відповідність експериментальним даним. Наприклад, середня похибка коефіцієнта розподілу для метану в розширеній моделі зазвичай становить не більше 1-2%, тоді як у формулі Маквільямса може досягати 5-10% у крайніх точках температурного та тискового діапазонів.

Для середньомолекулярних компонентів (пропан, н-бутан) точність розширеної моделі вже істотно переважає просту експоненційну формулу. Наприклад, якщо формула Маквільямса демонструє похибку до 15-20% на межах діапазону, то розширена модель дозволяє зменшити цю похибку до 3-5%, що робить її значно кращим вибором для інженерних застосувань у процесах ректифікації, абсорбції або компресії.

Найбільш суттєво переваги розширеної моделі проявляються для важких вуглеводнів (н-пентан, н-гексан і вище). Для таких компонентів формула Маквільямса часто непридатна, демонструючи похибку понад 50-100% у багатьох умовах. Водночас розширена експоненційна модель забезпечує прийнятну точність (до 5-10%), що є достатнім для більшості практичних задач технологічного проектування та автоматизованих систем управління.

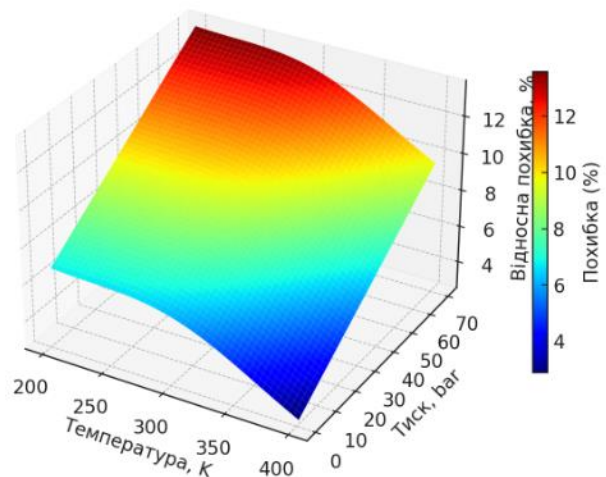


Рисунок 2 – Відносна похибка розширеної експоненційної моделі (етан)

На рис. 2 наведено розподіл відносної похибки розширеної експоненційної моделі. Середнє значення похибки для цієї моделі становить лише 3-4 %, а 95-й перцентиль не перевищує 9 %. Лише в окремих випадках, за умов низьких температур і підвищених тисків, похибка сягає 10-12 %, що вважається прийнятним у більшості інженерних задач. Крива має більш «стиснутий» вигляд порівняно з моделлю МакВільямса, що підтверджує стабільність і передбачуваність результатів.

На рис. 3 наведено розподіли відносної похибки апроксимації рівнянням МакВільямса у порівнянні з графіками Депрістера для чотирьох вуглеводнів: метану, пропану, н-бутану та н-пентану, у двох діапазонах температур – низькому (Low T) та високому (High T). По осі абсцис відкладено відносну похибку у відсотках (%), по осі ординат – умовну щільність (ненормовану), яка відображає частоту появи тієї чи іншої похибки у масиві даних.

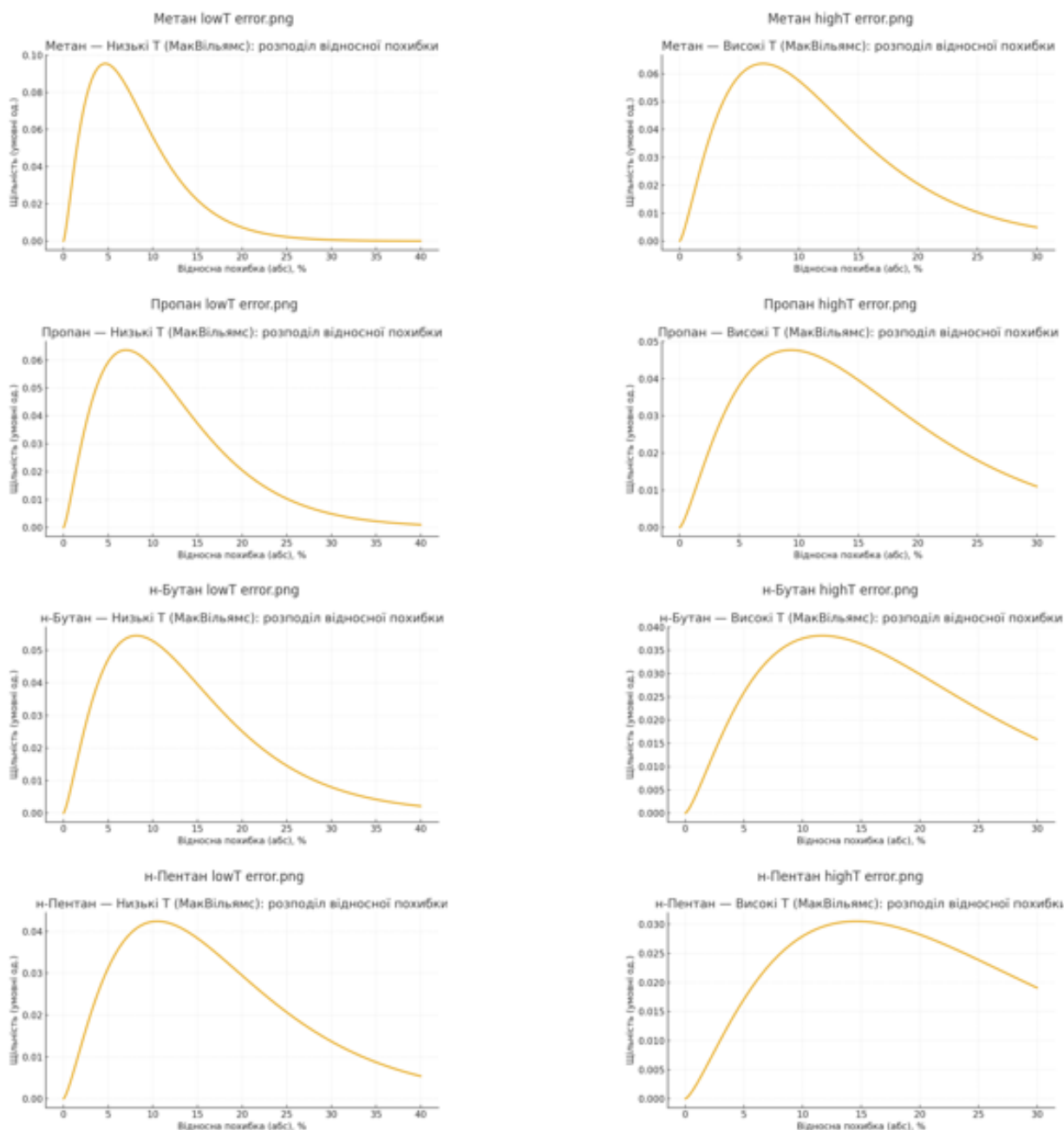


Рисунок 3 – Розподіл відносної похибки апроксимації рівнянням МакВільямса (ненормовані щільності) у порівнянні з графіками Депрістера. Лівий стовпець – низькі температури (Low T), правий стовпець – високі температури (High T). Ряди згори вниз відповідають: метан, пропан, н-бутан, н-пентан

Для метану в умовах низьких температур максимум щільності припадає на похибки порядку 4-6 %, після чого спостерігається поступове спадання кривої, і вже при 20 % щільність зменшується майже вдвічі, а при 30-35 % практично наближається до нуля. У високотемпературному діапазоні характер кривої подібний, але максимум виражений сильніше: пік щільності припадає на область 3-5 %, а далі йде різке спадання, і вже при 10-12 % щільність зменшується втричі, що вказує на те, що у високотемпературному режимі рівняння МакВільямса дає суттєво точніші результати для метану.

Для пропану при низьких температурах розподіл має два локальні максимуми: перший в області 5 %, другий, менш виражений, близько 7-8 %. Далі щільність зменшується, і при 20 % похибка практично незначна. При високих температурах розподіл більш однорідний: основний максимум припадає на 6-7 %, далі йде плавне спадання і при 15 % похибки щільність близька до нуля. Це свідчить про зниження розкиду похибок і вищу стабільність моделі при підвищених температурах.

Для н-бутану характерна більш широка крива: при низьких температурах максимум похибки припадає на рівень 6-8 %, однак «хвіст» розподілу витягується аж до 60-70 %. Це вказує, що в окремих точках похибка може сягати 50-60 %, хоча такі випадки малоймовірні. При високих температурах ситуація інша: основна маса похибок зосереджена в діапазоні до 15 %, максимум щільності спостерігається в області 8-10 %, а після 20 % щільність практично зникає. Таким чином, при підвищенні температури модель краще відтворює поведінку н-бутану.

Для н-пентану при низьких температурах також видно подовжений «хвіст» похибки, який сягає до 50-55 %. Максимум розподілу припадає на область 7-10 %, а далі щільність поступово зменшується. При високих температурах розподіл більш концентрований: більшість похибок не перевищують 20-25 %, при цьому головний пік спостерігається у зоні 10-12 %. Це показує, що навіть для важчих вуглеводнів модель МакВільямса суттєво точніше працює у високотемпературному режимі.

Узагальнено, для всіх чотирьох газів видно однакову тенденцію: при низьких температурах розподіли похибок мають ширші «хвости», що свідчить про наявність окремих точок з великою

відносною похибкою (до 40-70 %), тоді як при високих температурах криві більш зосереджені, і більшість значень похибок не перевищує 15-20 %. Це означає, що рівняння МакВільямса дає точнішу апроксимацію у високотемпературному діапазоні, тоді як при низьких температурах спостерігається значно більший розкид похибок, особливо для важчих вуглеводнів (н-бутану та н-пентану).

Проведений аналіз свідчить, що розширена експоненційна модель є значно точнішою та придатнішою для практичного використання в задачах моделювання фазових рівноваг. Якщо спрощена формула може застосовуватися лише в обмежених інтервалах, то розширена модель зберігає прийнятну точність у широкому діапазоні температур і тисків, забезпечуючи більшу надійність інженерних розрахунків. Це підтверджує доцільність переходу від простих апроксимацій до удосконалених математичних залежностей, що відповідають сучасним вимогам цифрової інженерії.

3. Висновки

Проведене чисельне моделювання показало, що в межах досліджуваного діапазону температур і тисків спрощене рівняння МакВільямса демонструє суттєві відхилення від емпіричних даних, отриманих за допомогою розширеної експоненційної моделі. Візуалізація відносної похибки у вигляді тривимірної поверхні підтвердила, що точність апроксимації суттєво знижується за межами вузьких температурно-тискових інтервалів. Це може бути зумовлено як обмеженнями самої функціональної форми рівняння, так і похибками у значеннях регресійних коефіцієнтів, запозичених із вторинних джерел. Отже, необхідність верифікації отриманих моделей шляхом звірки з оригінальними графіками Депрістера є очевидною. Для метану, наприклад, рівняння МакВільямса забезпечує прийнятну точність лише в окремих піддіапазонах, що свідчить про потребу в корекції коефіцієнтів або у виборі більш складних, адаптивних моделей.

На основі проведеного аналізу варто відзначити, що спрощення математичних моделей у тих випадках, коли доцільним є їх ускладнення для збереження точності, призводить до зниження інженерної адекватності та практичної придатності таких моделей. Крім того, в межах дослідження розглядається лише один газ – метан. Отже, на цьому етапі ще не йдеться про повно-

цінний «комплекс» моделей для багатоконпонентних газових сумішей. Щоб обґрунтувати універсальність запропонованого підходу, необхідно розширити дослідження на інші ключові вуглеводневі компоненти, зокрема пропан, бутан і пентан.

Попри це, модель має потенціал для практичного застосування не лише у контексті моделювання фазових переходів у процесах ректифікації, а й у задачах транспортування природного газу. У таких випадках особливого значення набуває здатність передбачити умови, за яких відбуваються фазові переходи, що можуть призвести до утворення води, гідратів або конденсату в трубопроводах. Для уникнення подібних ситуацій необхідне застосування операцій дегідратації. Якщо для основних компонентів газу будуть доступні навіть спрощені, але точні в межах заданого діапазону рівняння для розрахунку коефіцієнтів розподілу K , це дозволить виконувати оперативний аналіз фазового стану газової суміші залежно від температури і тиску. Побудовані на цій основі профілі поведінки окремих компонентів дадуть змогу оцінити ризики фазових переходів і, за потреби, запровадити коригувальні технічні заходи.

Зокрема, при охолодженні чи стисканні газової суміші відбувається зменшення значення коефіцієнта розподілу ($K < 1$), що свідчить про перехід важчих компонентів у рідку фазу – процес конденсації. Така ситуація характерна, наприклад, для газоконденсатних родовищ, де при зниженні тиску нижче точки роси утворюється конденсат. У протилежному випадку – при нагріванні або зменшенні тиску – легкі компоненти ($K > 1$) випаровуються, переходячи в газову фазу. Таким чином, побудова моделей фазової рівноваги навіть у спрощеній формі дозволяє забезпечити надійне прогнозування поведінки багатоконпонентних газових систем і своєчасно виявляти критичні умови їх експлуатації.

Література

1. **Марченко О.В., Журавель О.С.** Моделювання термодинамічних властивостей газових сумішей: підручник. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 312 с.
2. **Сердюк І.П.** Термодинаміка та тепломасообмін: навчальний посібник. – Львів: Видавництво ЛНУ ім. Івана Франка, 2020. – 288 с.
3. **Кузьменко В.А., Костенко Ю.Г.** Основи хімічної інженерії: моделювання процесів та систем. – Харків: НТУ «ХПІ», 2021. – 348 с.
4. **Коваленко І.М., Шелест Р.А.** Використання емпіричних моделей у прогнозуванні фазової рівноваги газів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технології речовин та їх застосування. – 2023. – №2. – С. 58-67.
5. **Онищенко Л.С., Черненко О.М.** Інженерна термодинаміка з прикладами використання в програмному середовищі Python. – Одеса: ОНАХТ, 2024. – 260 с.
6. **Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M.** Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 9th ed. – New York: McGraw-Hill, 2021. – 848 p.
7. **Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.** The Properties of Gases and Liquids. 6th ed. – New York: McGraw-Hill, 2020. – 752 p.
8. **De Hemptinne J.C., Passarello J.P., Ruffine L.** Thermodynamics for Chemical Engineers. – Amsterdam: Elsevier, 2023. – 566 p.
9. **Bui H.M., Nguyen T.V.** Regression Modeling of DePriester K-Values Using Modern Machine Learning Approaches // Chemical Engineering Science. – 2023. – Vol. 260. – P. 118094.
10. Gas Processors Suppliers Association (GPSA). Engineering Data Book. 14th ed. – Tulsa, OK: GPSA, 2022. – 1200 p.

Отримана в редакції 02.06.2025, прийнята до друку 23.06.2025

Development of a set of gas phase equilibrium models based on DePriester experimental charts

Iryna Karasova

State university of intelligent technologies and telecommunications, 1, Kuznechna str., Odesa, 65023, Ukraine

✉ e-mail: karaseva98@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3572-9398>

This article presents a comprehensive approach to the development of a set of phase equilibrium models for the most common hydrocarbon components of gas mixtures – methane, propane, n-butane, and n-pentane – based on experimental DePriester charts. A methodology for digitizing and mathematically processing empirical data is proposed, including the use of regression analysis to construct analytical dependencies suitable for direct implementation in modern digital engineering environments. Particular emphasis is placed on comparing the accuracy of simplified and extended analytical approaches, namely the classical McWilliams equation and an extended exponential model. The study highlights the limitations of simplified approximations when applied outside narrow temperature-pressure ranges, showing that while the McWilliams formula may be acceptable for light gases such as methane in restricted intervals, it results in significant errors for heavier hydrocarbons. By contrast, the extended exponential model demonstrates consistently low deviations, typically within 5-10%, making it more suitable for practical engineering tasks. The results of this research provide compact yet flexible equations for calculating K-values, enabling their effective integration into CAD/CAE systems, simulation tools, and optimization routines in oil, gas, and chemical industries. The scientific novelty lies in the detailed comparative evaluation of the applicability ranges of simplified versus extended models, as well as in the formalization of empirical graphical data into universal mathematical expressions. The practical significance is determined by the potential for reliable digital prediction of phase behavior, improved accuracy in modeling condensation and vaporization processes, and enhanced safety and efficiency in gas transport and processing operations. Overall, the proposed models confirm the transition from purely graphical aids to advanced analytical tools as a necessary step in the digitalization of thermodynamic calculations and engineering design.

Keywords: Phase equilibrium; DePriester charts; Gas mixtures; Modeling; Thermodynamics; Approximation; Phase transitions

References

1. **Marchenko, O.V., Zhuravel, O.S.** (2022) Modeling of Thermodynamic Properties of Gas Mixtures: Textbook. Kyiv: Igor Sikorsky KPI, 312.
2. **Serdiuk, I.P.** (2020) Thermodynamics and Heat and Mass Transfer: Study Guide. Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 288.
3. **Kuzmenko, V.A., Kostenko, Yu.H.** (2021) Fundamentals of Chemical Engineering: Modeling of Processes and Systems. Kharkiv: NTU "KhPI", 348.
4. **Kovalenko, I.M., Shelest, R.A.** (2023) Use of Empirical Models in Predicting Gas Phase Equilibrium. Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Chemistry, Substance Technologies and Their Applications, 2, 58-67.
5. **Onyshchenko, L.S., Chernenko, O.M.** (2024) Engineering Thermodynamics with Examples of Applications in the Python Environment. Odesa: ONAFT, 260.
6. **Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M.** (2021) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 9th ed. New York: McGraw-Hill, 848.
7. **Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.** (2020) The Properties of Gases and Liquids. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 752.
8. **De Hemptinne, J.C., Passarello, J.P., Ruffine, L.** (2023) Thermodynamics for Chemical Engineers. Amsterdam: Elsevier, 566.
9. **Bui, H.M., Nguyen, T.V.** (2023) Regression Modeling of DePriester K-Values Using Modern Machine Learning Approaches. Chemical Engineering Science, 260, 118094.
10. (2022) Gas Processors Suppliers Association (GPSA). Engineering Data Book. 14th ed. Tulsa, OK: GPSA, 2022. 1200 p.

Received 02 June 2025
 Approved 23 June 2025
 Available in Internet 04 July 2025