

Численное решение многопараметрического уравнения состояния Бенедикта-Вебба-Рубина

Е. В. Колдоба¹

При решении нелинейного уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина обычно используют метод Ньютона. В некоторых областях давлений и температур уравнение может иметь много корней, чтобы найти нужный корень необходимо аккуратно подставлять начальные значения для метода Ньютона. Для этого предлагается использовать формулы, задающие плотности газовой и жидкой фазы на равновесном фазовом переходе «газ-жидкость», которые можно настраивать на решаемое уравнение. Такой подход позволяет построить термодинамически согласованную модель удобную для численного решения, которая повышает надежность расчетов.

Ключевые слова: численные алгоритмы, многопараметрическое уравнение состояния, уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина.

1. Введение

В последнее время возрос интерес к численному решению многопараметрических уравнений состояния высокой точности, нахождению нужного определенного корня уравнения. Например, в современных гидродинамических симуляторах, моделирующих месторождения нефти и газа, широко используется метод Педерсен [1] для вычисления вязкости газового, жидкого и закритического состояния флюида, в котором необходимо находить нужный корень уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина. Метод Педерсен использует принцип соответственных состояний: вязкость многокомпонентного раствора (состав которого может непрерывно меняться) вычисляется через вязкость чистого (эталонного) вещества, например, метана. Метод себя хорошо зарекомендовал, однако, в некоторых случаях при решении наблюдаются нефизические скачки вязкости и даже отрицательные значения вязкости. Исследование таких случаев выявило несколько причин ошибок, одна из которых состоит в некорректном вычислении корня уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина для эталонного вещества. В работе рассмотрен физический подход для задания начального приближения при вычисления нужного корня методом Ньютона для

¹Колдоба Елена Валентиновна — доцент каф. вычислительная механика мех.-мат. ф-та МГУ, e-mail: elenakoldoba@mail.ru.

Koldoba Elena Valentinovna — Associate Professor, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Mechanics and Mathematics, Chair of Computational Mechanics.

решения уравнения состояния высокой точности. Рассматривается вопрос термодинамического согласования формул и уравнения состояния.

2. Уравнение состояния Бенедикта-Вебба-Рубина для метана

Уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина (БВР) - это многопараметрическое термическое уравнение состояния высокой точности, выражающее зависимость давления от температуры и плотности: $P = f(T, \rho)$. Оно описывает свойства и жидкой и газовой фаз, а также закритического состояния. Алгебраическое уравнение БВР имеет много модификаций [2-3], содержит от 15 до 40 членов, часть из которых экспоненциальные остальные степенные.

Уравнение БВР в форме, предложенной McCarty [3], выглядит следующим образом:

$$p = \sum_{n=1}^9 a_n(T)\rho^n + \exp(-0.0096\rho^2) \sum_{n=10}^{15} a_n(T)\rho^{2n-17}$$

здесь используются следующие единицы измерения величин: давление в атмосферах, температура в градусах Кельвина, плотность в молях на литр: $[p] = 1 \text{ atm}$, $[\rho] = 1 \text{ mol/l}$, $[T] = 1^\circ \text{K}$.

a_1	RT	a_9	N_{19}/T^2
a_2	$N_1T + N_2T^{1/2} + N_3 + N_4/T + N_5/T^2$	a_{10}	$N_{20}/T^2 + N_{21}/T^3$
a_3	$N_6T + N_7 + N_8/T + N_9/T^2$	a_{11}	$N_{22}/T^2 + N_{23}/T^4$
a_4	$N_{10}T + N_{11} + N_{12}T$	a_{12}	$N_{24}/T^2 + N_{25}/T^3$
a_5	N_{13}	a_{13}	$N_{26}/T^2 + N_{27}/T^4$
a_6	$N_{14}/T + N_{15}/T^2$	a_{14}	$N_{28}/T^2 + N_{29}/T^3$
a_7	N_{16}/T	a_{15}	$N_{30}/T^2 + N_{31}/T^3 +$
a_8	$N_{17}/T + N_{18}/T^2$		$+N_{32}/T^4$

Table 1. Функции a_i [3].

При решении УРС в гидродинамических симуляторах на каждом шаге по времени и по пространству для заданных давления P и температуре T следует определить плотность ρ газового, жидкого или

N_1	$-1.8439486666 \cdot 10^{-2}$	N_{17}	$5.7974531455 \cdot 10^{-6}$
N_2	1.0510162064	N_{18}	$-7.1648329297 \cdot 10^{-3}$
N_3	$-1.6057820303 \cdot 10^1$	N_{19}	$1.2577853784 \cdot 10^{-4}$
N_4	$8.4844027562 \cdot 10^2$	N_{20}	$2.2240102466 \cdot 10^4$
N_5	$-4.2738409106 \cdot 10^4$	N_{21}	$-1.4800512328 \cdot 10^6$
N_6	$7.6565285254 \cdot 10^{-4}$	N_{22}	$5.0498054887 \cdot 10^1$
N_7	$-4.8360724197 \cdot 10^{-1}$	N_{23}	$1.6428375992 \cdot 10^6$
N_8	$8.5195473835 \cdot 10^1$	N_{24}	$2.1325387196 \cdot 10^{-1}$
N_9	$-1.6607434721 \cdot 10^4$	N_{25}	$3.7791273422 \cdot 10^1$
N_{10}	$-3.7521074532 \cdot 10^{-5}$	N_{26}	$-1.1857016815 \cdot 10^{-5}$
N_{11}	$2.8616309259 \cdot 10^{-2}$	N_{27}	$-3.1630780767 \cdot 10^1$
N_{12}	-2.8685295973	N_{28}	$-4.1006782941 \cdot 10^{-6}$
N_{13}	$1.1906973942 \cdot 10^{-4}$	N_{29}	$1.4870043284 \cdot 10^{-3}$
N_{14}	$-8.5315715699 \cdot 10^{-3}$	N_{30}	$3.1512261532 \cdot 10^{-9}$
N_{15}	3.8365063841	N_{31}	$-2.1670774745 \cdot 10^{-6}$
N_{16}	$2.4986828379 \cdot 10^{-5}$	N_{32}	$12.4000551079 \cdot 10^{-5}$

Table 2. Коэффициенты функций N_i для метана [3]

закритического состояния флюида. Например, при вычислении вязкости газовой фазы по методу Педерсен, необходимо найти именно «газовый» корень уравнения состояния, иначе ошибка вычислений может составить несколько порядков. Уравнение решается методом Ньютона.

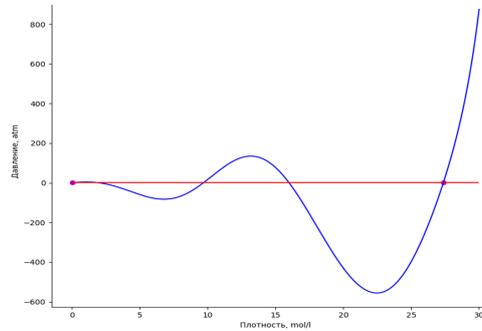


Figure 1. Изотерма уравнения БВР $P = f(\rho)$ при $T = 100^\circ K$,

При температурах выше критической решить уравнение просто: функция $P = f(T, \rho)$ монотонная и корень один. Сложность решения уравнения возникает при температурах ниже критических $T < T_c$. когда количество корней возрастает, так при $T = 100^\circ K$ их может быть уже пять (см. Рис.1), но только два из них имеют физический смысл - газовый (G) и жидкий (L), находящиеся соответственно на газовой и жидкой

ветвях уравнения состояния, и только один из них является искомым решением уравнения. Нахождение нужного корня прежде всего зависит в этом случае от правильно заданного начального приближения ρ_0 . В данной работе предлагается использовать для этого формулы, задающие плотности газовой ρ_{sG} и жидкой ρ_{sL} фаз в точках фазового перехода (P_s, T) (индекс "s" указывает, что значение величины берется на фазовом переходе).

Формулы, задающие плотности жидкой $\rho_{sL}(T)$ и газовой $\rho_{sG}(T)$ фазы на кривой фазового перехода (кривая насыщения) имеют вид [4]:

$$\rho_{sL}(T) = \rho_c \exp(n_1 \theta^{0.354} + n_2 \theta^{0.5} + n_3 \theta^{2.5}) \quad (1)$$

где $\theta = 1 - T/T_c$, $n_1 = 1.9906389$, $n_2 = -0.78756197$, $n_3 = 0.036976723$.

$$\rho_{sG}(T) = \rho_c \exp(n_1 \theta^{0.354} + n_2 \theta^{5/6} + n_3 \theta^{3/2} + n_4 \theta^{5/2} + n_5 \theta^{25/6} + n_6 \theta^{47/6}) \quad (2)$$

где $n_1 = -1.880284$, $n_2 = -2.8526531$, $n_3 = -3.000648$, $n_4 = -5.251169$, $n_5 = -13.191859$, $n_6 = -37.553961$.

Было проведено исследование термодинамической согласованности формул (1-2) с уравнением БВР. В широком диапазоне температур по уравнению БВР находилось давления насыщения $P_s(T)$ фазового перехода "жидкость-газ" и вычислялись значения плотностей жидкой ρ_{sL} и газовой ρ_{sG} фаз, которые сравнивались со значениями, полученными по формулам (1-2). Результаты совпали с хорошей точностью: погрешность меньше 1 процента (см. Рис.2).

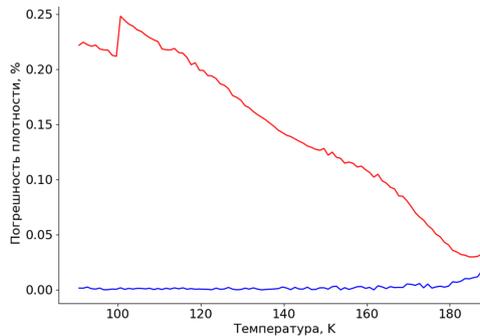


Figure 2. Сравнение плотности жидкой и газовой фазы на фазовом переходе, вычисленных по БВР и формулам (1), (2).

Если наблюдается рассогласованность формул с уравнением БВР, то для формулы (1-2) можно подстроить, введя поправочный коэффициент.

Однако, даже при правильно заданном начальном приближении при нахождении корня методом Ньютона возможны "перескоки" с газовой

ветви уравнения на другие ветви, не имеющие физического смысла, что приводит к нахождению неправильного корня и к значительным ошибкам. В этом случае в качестве искомой плотности ρ , например, для вычисления вязкости, предлагается брать значение ρ_{sL} или ρ_{sG} соответственно для нужной нам фазы, что дает некоторую ошибку, но не столь большую, как в случае "перескока".

Пример 1

Найти плотность газовой фазы ρ_G при давлении $P = 10 \text{ atm}$ и температуре $T = 150 \text{ K}$, т.е. необходимо найти корень уравнения БВР на отрезке уравнения, задающего плотности газовой фазы. Начальное приближение, полученное по формуле (2): $\rho_{sG} = 1.02 \text{ mol/l}$, подставляем его в уравнение БВР, получаем $P_s = 1.02 \text{ mol/l}$. Метод Ньютона стартует из точки (P_s, ρ_{sG}) . Ответ: $\rho_G = 0.98 \text{ mol/l}$.

Пример 2

Найти плотность жидкой фазы ρ_L при $P = 40 \text{ atm}$ и $T = 150 \text{ K}$, т.е. необходимо найти корень уравнения БВР на отрезке уравнения, задающего плотности жидкой фазы. Начальное приближение берется по формуле (1): $\rho_{sL} = 22.3 \text{ mol/l}$. Ответ: $\rho_L = 22.7 \text{ mol/l}$.

Пример 3

Найти газовый корень ρ_G при $P = 40 \text{ atm}$ и $T = 190 \text{ K}$. Начальное приближение по формуле (2): $\rho_{sG} = 0.12 \text{ mol/l}$. Ответ: плотность газа $\rho_{sG} = -19.6 < 0$.

Найденный корень в примере 3 - отрицательный, он не является физическим решением. Хотя начальное приближение было взято на газовой ветви по формуле (2), при решении методом Ньютона произошел "перескок" с газовой ветви уравнения на другую. Если для задачи требуется в этом случае значение плотности газовой фазы, то в качестве приближенного решения можно брать начальное значение $\rho_{sG} = 0.12 \text{ mol/l}$.

3. Заключение

Предлагаемые начальные приближения для метода Ньютона делают более надежным численный алгоритм для нахождения нужного корня уравнения состояния высокой точности Бенедикта-Вебба-Рубина. Для решения уравнений состояния высокой точности необходимо проверять термодинамическое согласование формул и решаемого уравнения. Кроме того, плотности, заданные формулам (1-2) могут использоваться для решения задач гидродинамики в случае отсутствия точного численного решения как приблизительное значение, что актуально, например, для модели Педерсен.

Список литературы

- [1] Pedersen, K.S. and Fredenslund, Aa., “An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities”, *Chem. Eng. Sci.*, **42** (1987), 182–186.
- [2] Benedict M., Webb G. B., Rubin L. C., “An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures: I. Methane, Ethane, Propane, and n-Butane”, *Journal of Chemical Physics*, **8:4** (1940), 334-345.
- [3] McCarty, R.D., “A modified Benedict-Webb-Rubin equation of state for methane using recent experimental data”, *Cryogenics*, **14** (1974), 276–280.
- [4] Kleinrahm R. and Wagner W., “Measurement and Correlation of the Equilibrium Liquid and Vapour Densities and the Vapour Pressure along the Coexistence Curve of Methane”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **18:8** (1986), 739–760.

Numerical solution of the multiparameter Benedict-Webb-Rubin equation of state with high accuracy

Koldoba E.V.

When solving the nonlinear Benedict-Webb-Rubin equation, Newton's method is usually used. In some areas of pressure and temperature, the equation has many roots; to find the root we need, we must carefully set the initial values for Newton's method. To do this, it is proposed to use formulas that specify the densities of the gas and liquid phases at the equilibrium gas-liquid phase transition, which can be adjusted to the equation being solved. This approach makes it possible to construct a thermodynamically consistent model convenient for numerical solution, which increases the reliability of calculations.

Keywords: numerical algorithms, multiparameter equation of state, Benedict-Webb-Rubin equation.

References

- [1] Pedersen, K.S. and Fredenslund, Aa., “An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities”, *Chem. Eng. Sci.*, **42** (1987), 182–186.
- [2] Benedict M., Webb G. B., Rubin L. C., “An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures: I. Methane, Ethane, Propane, and n-Butane”, *Journal of Chemical Physics*, **8:4** (1940), 334-345.

- [3] McCarty, R.D., “A modified Benedict-Webb-Rubin equation of state for methane using recent experimental data”, *Cryogenics*, **14** (1974), 276–280.
- [4] Kleinrahm R. and Wagner W., “Measurement and Correlation of the Equilibrium Liquid and Vapour Densities and the Vapour Pressure along the Coexistence Curve of Methane”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **18:8** (1986), 739–760.