

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

Е. В. Колдоба

В работе предложены новые аналитические формулы для констант фазового равновесия, учитывающие влияние состава флюида и точнее передающее фазовое поведение многокомпонентных растворов. Подход позволяет построить термодинамически согласованную модель удобную для численного моделирования многокомпонентную фильтрации: сокращаются требуемые вычислительные ресурсы, повышается надежность расчетов.

Ключевые слова: константы фазового равновесия, УРС, фазовый переход.

Введение

Для прогнозирования разработки нефтяных и газовых месторождений широко применяются методы численного моделирования с использованием трехмерных гидродинамических моделей. Расчеты могут идти от нескольких минут до нескольких месяцев в зависимости от сложности и точности модели и производительности компьютера. В нефти и газоконденсате содержатся сотни компонент, причем, даже небольшие концентрации одного из них могут изменить фазовое состояние смеси, поэтому одна из актуальных проблем - это учет как можно большего количества компонент для более точного описания сложного фазового

поведения системы. Фазовые переходы в растворах сопровождаются не только образованием новых фаз, но и непрерывным изменением компонентного состава фаз. При распределении компонент между газовой и жидкими фазами используются константы фазового равновесия (коэффициенты распределения). В русскоязычной литературе для обозначения этих величин традиционно используются термины "константы" или "коэффициенты", хотя для рассматриваемого класса задач, это сложные функции давления, температуры и состава растворов.

Для моделирования фазовых переходов в многокомпонентных растворах в современных гидросимуляторах используются композиционные и термические модели. В термической модели многомерные фазовые диаграммы (если в растворе N компонент, то фазовая диаграмма N -мерная) не рассчитываются, распределение компонент по фазам производится с помощью констант фазового равновесия, поэтому правильное задание этих функций может значительно повысить точность расчетов.

В композиционной модели значительную часть вычислений занимает расчет фазовых равновесий многокомпонентных растворов (flash). Итерационными методами рассчитываются "точные" значения констант фазового равновесия, но устойчивость этих сложным и трудоемких расчетов зависит во многом от точности их начальных приближений, которые задаются формулами. Повысить устойчивость численных расчетов фазового равновесия в композиционной модели и значительно сократить его время можно, если формулы, задающие константы фазового равновесия, будут точнее.

Существует много явных и неявных (итерационных) методов вычисления констант фазового равновесия. В итерационных методах для расчета фазового равновесия используются уравнения состояния для растворов (УРС). Точность которых можно повысить настраивая константы парного взаимодействия [1]. Явные методы вычисления констант фазового равновесия используют справочные данные о свойствах каждого компоненте и некоторые характеристики смеси, известные из лабораторных испытаний.

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

Для N-компонентного раствора с полной молярной концентрацией z_i константы фазового равновесия являются функциями давления, температуры и состава $K_i = K_i(p, T, z_1, z_2, \dots, z_N)$. K_i определяются как отношение концентраций i-го компонента в газовой и жидкой фазе :

$$K_i = y_i/x_i \quad (1)$$

где i - номер компонента.

Для слабых растворов K_i определяются, согласно законам Рауля, как отношение парциального давления насыщенного пара i-го компонента p_{si} к полному давлению в системе:

$$K_i = p_{si}(T)/p \quad (2)$$

Ниже перечисляются самые известные способы вычисления по формулам.

Формула, предложенная Вильсоном [2]:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left(5.31(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (3)$$

где p - давления в растворе, T - температура. Для расчета для i-го компонента используются следующие справочные данные: p_{ci} - критическое давление, T_{ci} - критическая температура, ω_i - ацентрический фактор.

Модификация, предложенная Тором и Витсоном [3]:

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p_i} \right)^{A-1} \left(\frac{p_{si}}{p} \right) \exp \left(5.31(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (4)$$

$$A = 1 - \left(\frac{p - 14.7}{p_k - 14.7} \right)^{0.6}$$

Для вычисления параметра p_k , входящего в (4) существует несколько подходов. Праза, например, предложил следующую зависимость:

$$p_k = -2381.8542 + 46.341487(MW \cdot \gamma)_{C7+}$$

$$+ \sum_i^3 a_i [(MW \cdot \gamma)_{C7+}) / (T - 460)]$$

Для легких углеводородов используется модификация Мак-Вильямса формулы Депристэ :

$$\ln K_i = \frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2}{T} + a_3 + a_4 \ln p + \frac{a_5}{p^2} + \frac{a_6}{p} \quad (5)$$

где $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ - константы, известные для каждого компонента.

Модификация Рейда и др. [4], используемая в современных термических симуляторах, имеет следующий вид:

$$K_i = \left(\frac{a_1}{p} + a_2 + a_3 p \right) \exp [-a_4 / (T - a_5)] \quad (6)$$

где $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ - константы, известные для каждого компонента.

В перечисленных моделях (2-5) не учитывается состав реальных растворов и особенности растворения компонент, что приводит иногда к значительным ошибкам. Так, например, в двухкомпонентном растворе $C_4H_{10} - C_{10}H_{22}$ компонент C_4H_{10} более легкий и его концентрация в газовой фазе выше чем в жидкой фазе, т.е. по определению (1): $K_{C_4H_{10}} \gg 1$. Однако, по формулам (2-5) получается $K_{C_4H_{10}} < 1$.

В работах [5] - [6] был предложен способ построения констант фазового равновесия с настраиваемыми параметрами, учитывающими поведение конкретного реального раствора в заданном диапазоне давлений и температур:

$$K_i = \frac{A_i (p + p_*)^\alpha}{p^\beta} \quad (7)$$

где A_i, p_*, α, β - настраиваемые параметры, учитывающие свойства реального флюида.

В работе [7] была продемонстрирована эффективность и быстродействие такого подхода при моделировании многокомпонентной фильтрации с фазовыми переходами.

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

В настоящей работе предложено дальнейшее развитие этого подхода. Оценка точности предлагаемой модели и её настройка проведена на более сложной и ресурсозатратной композиционной модели, использующей уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) и соответствующие ему процедуру расчета фазового равновесия. Проведено сравнение точности с другими методами вычисления K_i .

Постановка задачи

Пусть N -компонентный раствор с полной молярной концентрацией z_i находится в двухфазном состоянии, разделившись на газ с концентрацией y_i и жидкость с концентрацией x_i . Индексами G и L здесь и далее будут отмечаться величины, относящиеся к газовой и жидкой фазам соответственно. Для смеси и каждой фазы в отдельности должны выполняться следующие условия нормировки:

$$\sum_i^N z_i = 1, \quad \sum_i^N x_i = 1, \quad \sum_i^N y_i = 1$$

Газовая фаза это неидеальный газ, который может находиться в закритическом состоянии. Для описания pVT-свойств в работе предлагается использовать уравнение состояния (УРС) гиперболического вида:

$$V_G = \frac{\beta RT}{p} + b_* \quad (8)$$

где V_G - молярный объем газовой фазы, T - температура, p - давление, β, b_* - настраиваемые параметры. У гиперболы (8) имеются две асимптоты: 1) при $V \rightarrow \infty p = 0$ 2) $p \rightarrow \infty V_G = b_*$ (на Рис.1 это кривая 2).

Жидкая фаза может быть как несжимаемая, так и сжимаемая, а вблизи критической точки УРС жидкости должен переходить в УРС для газа, поэтому УРС жидкой фазы записывается

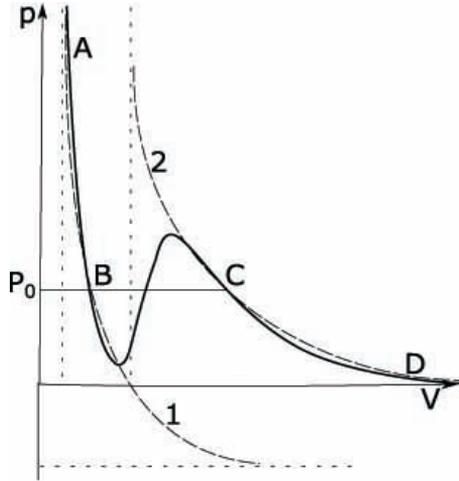


Рис. 1. Гиперболические уравнения состояния: 1- для жидкости, 2- для газа, ABCD - изотерма уравнения Пенга-Робинсона.

также в гиперболическом виде:

$$V_L = \frac{\alpha RT}{p + p_*} + b \quad (9)$$

где V_L - молярный объем жидкой фазы, α, p_*, b - настраиваемые параметры. У гиперболы (9) имеются две ассимптоты: 1) при $V \rightarrow \infty p = -p_*$ 2) $p \rightarrow \infty V_G = b$.

Построим молярный потенциал Гиббса для газовой фазы:

$$g_G = \beta RT \ln p + b_* p + RT \sum_i y_i \ln B_i y_i + \sum_i y_i \chi_i \quad (10)$$

Первый и второй члены уравнения (10) получаются из интегрирования УРС газа. Остальные члены выражения добавляются по правилам смешивания физики растворов [8] и описывают процессы растворения. В третьем члене введены поправочные коэффициенты B_i , учитывающие неидеальность растворения компонентов. χ_i - функции, зависящие только от температуры и характеризующие чистый i -й компонент, эти функции одинаковы как в газовой, так и в жидкой фазе.

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

После преобразований молярный потенциал Гиббса для газовой фазы имеет вид:

$$g_G = RT \ln (p^\beta \exp(b_*p/RT)) + RT \sum_i y_i \ln B_i y_i + \sum_i y_i \chi_i \quad (11)$$

Известно, что потенциал Гиббса является однородной функцией первого порядка относительно числа молей компонентов, поэтому молярный потенциал Гиббса является однородной функцией первого порядка относительно концентраций компонентов. Чтобы это свойство выполнялось, необходимо домножить первый член уравнения (11) на сумму концентраций $\sum_i^N y_i = 1$, после этого вычисляются химпотенциалы компонентов в газовой фазе:

$$\mu_{i,G} = \left(\frac{\partial g_G}{\partial y_i} \right)_p = RT \ln (p^\beta \exp(b_*p/RT) + RT y_i \ln B_i y_i + \chi_i)$$

или

$$\mu_{i,G} = RT \ln (B_i y_i p^\beta \exp(b_*p/RT) + \chi_i) \quad (12)$$

Аналогично вычисляются химпотенциалы компонентов для жидкой фазы:

$$\mu_{i,L} = RT \ln (A_i x_i (p + p_*)^\alpha \exp(bp/RT)) + \chi_i \quad (13)$$

где A_i - некоторые поправочные коэффициенты, характеризующие неидеальность процессов растворения компонентов в жидкости.

Из равенства химпотенциалов компонентов $\mu_{i,L} = \mu_{i,G}$ в фазах (одно из условий фазового равновесия) имеем: Из равенства получаем выражение для y_i/x_i , т.е выражение для констант фазового равновесия K_i :

$$K_i = \frac{A_i (p + p_*)^\alpha \exp(bp/RT)}{B_i p^\beta \exp(b_*p/RT)} = C_i \frac{(p + p_*)^\alpha}{p^\beta} \exp((b - b_*)p/RT) \quad (14)$$

где $C_i = A_i/B_i$ - интегральные поправочные коэффициенты, характеризующие одновременно неидеальность процессов растворения и в газе и в жидкости.

В данной модели константа равновесия i -го компонента не зависят явно от концентраций и характеристик других компонент. Однако, настраивая параметры $C_i, \beta, b_*, \alpha, p_*, b$ мы тем самым учитываем свойства реального раствора в рассматриваемом диапазоне давлений и температур. Параметры C_i определяются по вычисленным или измеренным значениям концентраций y_{i0} и x_{i0} при давлении p_0 вычисляем значения $K_{i0} = y_{i0}/x_{i0}$ и находим C_i . Окончательно получаем:

$$K_i = K_{i0} \frac{(p + p_*)^\alpha}{p^\beta} \frac{p_0^\beta}{(p_0 + p_*)^\alpha} \exp((b - b_*)(p - p_0)/RT) \quad (15)$$

Вычисления параметров модели

Параметры $K_{i0}, \beta, b_*, \alpha, p_*, b$ вычисляются при некотором опорном давлении p_0 из экспериментальных данных или данных, полученных из более сложных и затратных моделей, назовем их "точными" моделями:

- α, p_*, b - определяются из аппроксимации "точного" УРС жидкости модельным;
- β, b_* - определяются из аппроксимации "точного" газового УРС модельным,
- K_{i0} - по значениям концентраций y_{i0} и x_{i0} на равновесной ноде, соответствующей полной концентрации флюида z_i .

Композиционная модель

Для настройки и демонстрации работы предложенной формулы (15) примем за "точную" модель - композиционную мо-

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

дель, использующую итерационный метод и уравнение состояния Пенга-Робинсона, которое задается следующим образом:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V + b)} \quad (16)$$

где

$$b = \sum_{i=1}^p b_i \quad b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N i_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \cdot \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2$$

$$\text{if } \omega_i \leq 0.491 \quad m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

$$\text{if } \omega_i > 0.491 \quad m_i = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3$$

где T_{ci}, p_{ci}, ω_i - критические температура и давления и ацентрический фактор соответственно (справочные величины для i -го компонента), k_{ij} - коэффициент парного взаимодействия, c_i - концентрации флюида (если жидкость, то $c_i = x_i$, если газ, то $c_i = y_i$)

Параметр b в УРС Пенга-Робинсона имеет физический смысл объема молекул, поэтому естественно всегда выполняется $V > b$, причем, $V = b$ - полюс функции. Этот же параметр b используется в модельном гиперболическом УРС жидкости (9) и в нем $V = b$ - асимптота. Таким образом параметр b в уравнении УРС (9) вычисляется также как и в модели Пенга-Робинсона.

Кривая ABCD на Рис.1 - это изотерма УРС Пенга-Робинсона, ветвь АВ описывает жидкое состояние флюида, CD - газовое состояние. Гипербола 1, заданная уравнением (9), аппроксимирует жидкую ветвь УРС, гипербола 2, заданная уравнением (8), аппроксимирует газовую ветвь.

В композиционной модели УРС Пенга-Робинсона используется для вычисления химпотенциалов компонентов в газе и жидкости. Решается итерационными методами система уравнений для химпотенциалов:

$$\mu_{i,G} = \mu_{i,L}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (17)$$

Находятся равновесные концентрации в газе y_{i0} и жидкости x_{i0} для флюида состава z_i при давлении p_0 . Вычисляем K_{i0} .

Для решения системы (17) использовалась компьютерная программа, моделирующая расчет фазового равновесия в композиционной модели (flash), описание таких расчетов, можно найти в работе [9].

Подставив концентрации в газе и давление в уравнение (16), находим газовый корень (наибольший из корней, причем, $V > b$). Подставив концентрации в жидкости в уравнение (16), находим жидкий корень (наименьший из корней, причем, $V > b$). Находим производные $\frac{\partial p}{\partial V}$ для УРС Пенга-Робинсона:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a(V+b)}{(V^2 + 2bV - b^2)^2}$$

Вычисляем производные при давлении p_0 .

С другой стороны, вычисляем производные уравнений (8-9):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_L = -\frac{\alpha RT^2}{V-b} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_G = -\frac{\beta RT^2}{V-b_*}$$

Приравнявая значения УРС и их производных для газовой и жидкой фазы находим значения параметров β, b_*, α, p_* .

Для раствора $C_1H_4 - C_{10}H_{22}$ проводилось сравнение результатов, полученных по формулам (3-6), по предложенной методике и по "точной" композиционной модели. Результаты сравнения представлены на Рис.2 В рассматриваемом диапазоне давлений (30-100 атм) получено хорошее совпадение новой модели с "точным" решением.

Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов

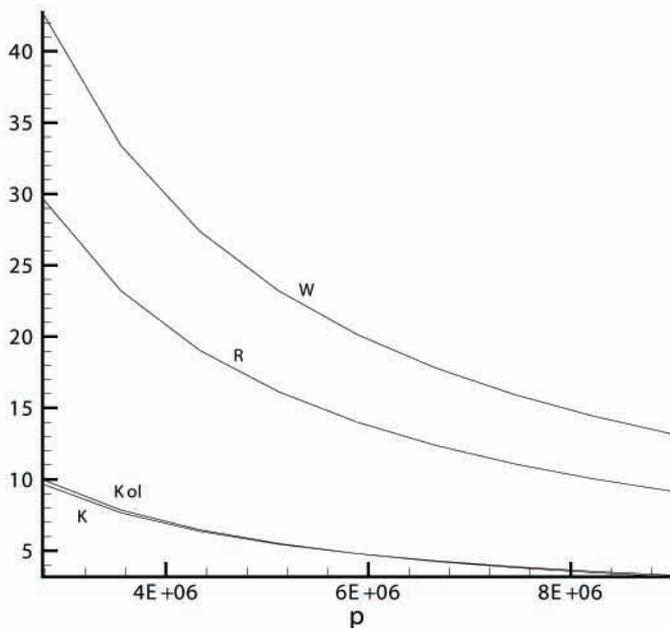


Рис. 2. Константы фазового равновесия для метана в растворе $C_1H_4 - C_{10}H_{22}$: K - "точное" решение, W - по формуле Вильсона, R - по формуле Рейда, Kol - по новой формуле

Список литературы

- [1] Habibalah W.A., Startzman R.a., Barrafet M.A. use of neural networks for prediction of vapour/liquid equilibrium K-values for light hydrocarbon mixture, SPE Reservoir Engineering, May 1996.
- [2] Wilson G.M. A modified Redlich-Kwong EOS. Application to General Physical Data Calculations. Paper 15c presented at the 1969 AIChE Natl. Meeting, Cleveland, Ohio.
- [3] Whitson C.H. and Torp S.B. Evaluating Constant Volume Depletion Data. JPT (March 1983), Trans., AIME, 275.

- [4] Reid R.C., Prausnitz J.M. and Sherwood T.K. The properties of Gases and Liquids, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [5] Колдоба А.В., Колдоба Е.В. Модельное уравнение состояния и потенциал Гиббса для численного расчета задач многокомпонентной фильтрации с фазовыми переходами. - *Геохимия*, 2004, N 5, с. 573-576.
- [6] Колдоба А.В., Колдоба Е.В. Термодинамически согласованная модель многокомпонентной смеси с фазовыми переходами. *Математическое моделирование*, 2010, т.22, N 4, с. 147-155.
- [7] Колдоба А.В., Колдоба Е.В., Мясников А.В. и др. Эффективный термодинамически согласованный подход для численного моделирования процессов вытеснения нефти, - *Математическое моделирование*, 2009, N 10, с.7-12.
- [8] Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. 5-е изд., испр. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005, 544 с.
- [9] Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке нефти и газа. Издательский дом "Грааль Москва 2002, 575 с.