

Согласование формул Вильсона и уравнения состояния для расчета фазового равновесия нефти и газа

Е. В. Колдоба¹

При расчете фазового равновесия многокомпонентных углеводородных растворах используются итерационные методы. Для вычисления начальных приближений применяется формула Вильсона, а при вычислении химических потенциалов или летучестей используется уравнение состояния. В работе предлагается способ настройки формулы Вильсона на используемое уравнение состояния. Показано, что коэффициенты рассогласования для тяжелых компонент больше, чем для легких. Подход позволяет построить термодинамически согласованную систему, и устранить некоторые нефизические решения и численные неустойчивости.

Ключевые слова: уравнение состояния, формула Вильсона, фазовое равновесие, многокомпонентные растворы, нефть, численное моделирование.

1. Введение

Для прогнозирования разработки нефтяных и газовых месторождений широко применяются методы численного моделирования. Расчеты могут идти от нескольких часов до нескольких месяцев в зависимости от сложности задачи и значительную часть этого времени занимает расчет фазового равновесия. Многие численные проблемы, возникающие на счете также связаны с термодинамической частью задачи.

Природные газы и нефть — это многокомпонентные растворы. Фазовые переходы в них имеют ряд особенностей: переход начинается при одном давлении, а заканчивается при другом, и в процессе непрерывно меняется компонентный состав фаз. Эта особенность значительно усложняет расчеты фазового равновесия растворов, а именно: константы фазового равновесия K_i или K-values (отношение концентраций для каждой компоненты в газе и жидкости) превращаются в сложные функции давления, температуры и состава. Для каждой компоненты многокомпонентного раствора по уравнению состояния вычисляются химические

¹ Колдоба 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.

потенциалы (или летучести) в газе и жидкости, записывается их равенство. Получившуюся систему нелинейных алгебраических уравнений решают итерационными методами, например, методом Ньютона [1-3], сходимость которых иногда проблематична.

Исследования численных неустойчивостей показали, что возможны случаи, в которых уравнение состояния и функции K_i , задающие начальные концентрации в фазах, оказываются рассогласованы настолько, что это приводит к численным неустойчивостям на счете и нефизическим решениям. Так, например, тяжелая нефть при нормальных условиях может при расчете вся оказаться в газовом состоянии и т.д.

Для повышения надежности расчетов фазового равновесия обычно предлагаются разные виды функций K_i [4-5], используются разные уравнения состояния [6-7]. Но это может помочь в одном диапазоне термобарических условий и ухудшить ситуацию в другом. В данной работе обращается внимание на необходимость согласования функций K_i с используемым уравнением состояния, предлагается способ настройки, демонстрируются эффекты рассогласованности. В качестве примера выполнено согласование уравнения состояния Редлиха-Квонга и формулы Вильсона, которые часто используются в современных гидродинамических симуляторах при расчете фазового равновесия на нефтяных и газовых месторождениях.

2. Постановка задачи

Пусть N -компонентный раствор с полной молярной концентрацией (молярной долей) $\{z_i\}$ находится в двухфазном состоянии, разделившись на газ с концентрацией $\{y_i\}$ и жидкость с концентрацией $\{x_i\}$, где i – номер компоненты, $i = 1, 2, \dots, N$. Для смеси и каждой фазы в отдельности для молярных концентраций (молярных долей) должны выполняться следующие условия:

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

Коэффициенты распределения или константы фазового равновесия (K-values) связаны с концентрациями i -ой компоненты в газовой и жидкой фазах следующим образом:

$$K_i = y_i/x_i$$

3. Уравнение состояния Редлиха-Квонга (РК)

Часто используется в современных гидродинамических симуляторах для расчета фазового равновесия N -компонентных углеводородных растворов. Уравнение РК, задающее связь температуры T , давления P , молярного объема V , имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (1)$$

где R – газовая постоянная; a, b – параметры, зависящие от критической температуры T_{ci} , критического P_{ci} , ацентрического фактора ω_i каждой i -ой компоненты и их концентраций. Процедуры расчета a, b для растворов хорошо известны [1].

Зная уравнение состояния, можно вычислить химические потенциалы μ_i или летучести i -ой компонента в каждой из фаз, записать их равенство для каждой компоненты в газе и жидкости и получить систему из N нелинейных алгебраических уравнений для расчета фазового равновесия:

$$\mu_{i,G}(T, P, \{y_i\}) = \mu_{i,L}(T, P, \{x_i\}) \quad i = 1, 2 \dots N,$$

где индексами G и L отмечены величины, относящиеся к газовой и жидкой фазам.

Для практических применений обычно используют равенство летучестей, записанных через коэффициенты летучести φ_i и функции K_i , и решают следующую систему:

$$K_i = \frac{\varphi_{i,L}(T, P, \{x_i\})}{\varphi_{i,G}(T, P, \{y_i\})} \quad i = 1, 2 \dots N \quad (2)$$

Для расчета фазового равновесия N -компонентного раствора при заданных давлении и температуре необходимо решить систему уравнений (2) и уравнение Рэчфорда-Райса для определения F_V –молярной доли газовой фазы[8]:

$$\sum_i^N \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)F_V} = 0 \quad (3)$$

Уравнение (3) решается численно итерационными методами [1-3]: на первом шаге используются начальные приближения K_i , затем на каждой итерации находится значение F_V , потом по известным формулам вычисляются равновесные концентрации в газе y_i и в жидкости x_i , находятся новые значения K_i , которые подставляются в уравнение (3), и так далее до выполнения некоторых условий сходимости. Как и для любых итерационных методов, результат и сходимость алгоритма зависит от выбора начального приближения.

4. Формула Вильсона

В современных гидродинамических симуляторах для решения уравнения (3) начальные приближения K_i часто задаются по формуле Вильсона [7]:

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left(5.31(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (4)$$

Согласно этой формуле каждая функция K_i зависит только от характеристик i -ой компоненты: критической температуры T_{ci} , критического давления P_{ci} , ацентрического фактора ω_i и не зависит от концентраций и свойств других компонент. Это связано с тем, что при выводе формулы использовались свойства идеальных растворов. Понятно, что это приближение лучше работает для легких компонент, полученные результаты подтверждают это. Например, при выводе формулы (4) использовалось приближение для идеальных растворов, следующего вида [7]:

$$K_i = \frac{P_{si}}{P}, \quad (5)$$

где P_{si} – давление насыщения (давление фазового перехода жидкость-газ) чистой i -ой компоненты. Т.е. используя формулу (5), мы тем самым задаем значение P_{si} . Это же давление для каждой чистой компоненты можно найти из уравнения состояния РК, но полученное значение P_{si} будет несколько другим. Пусть P_{si} – это давление насыщения i -ой компоненты, рассчитанное из уравнения РК по правилу Максвелла, а P'_{si} – давление насыщения, полученное по формуле (4), их отношение через коэффициент $\gamma_i = P_{si}/P'_{si}$.

5. Рассогласованность значений давления фазового перехода

По уравнению состояния РК вычислялись P_{si} для ряда углеводородных компонент (метан, этан... декан) и сравнивались со значением P'_{si} . Проведенные вычисления показали, что для метана значения совпадают с хорошей точностью, поэтому согласование не требуется. Для более тяжелых компонент рассогласование становилось все значительнее по мере увеличения углеродного числа молекулы (для декана рассогласование максимальное). Так для декана при $t = 0^\circ C$ величины отличаются на 736% (см. таблицу 1).

6. Процедура согласования

Рассматривался следующий способ настройки функций K_i на уравнение РК: коэффициент рассогласования γ_i добавляется в формулу (4). Способ корректировки оказался эффективным во всей области фазовых переходов,.

Следует подчеркнуть, что для изотермического случая коэффициенты γ_i нужно рассчитывать только один раз, т.к. они не зависят от давления и концентраций, а зависят только от используемого уравнения состояния и температуры.

$\gamma_1(C1)$	$\gamma_2(C6)$	$\gamma_3(C10)$
1.0	2.2	7.36

Таблица 1. Коэффициенты γ_i для метана (C1), гексана (C6) и декана(C10) при температуре $t = 0^\circ C$.

В таблице 1. представлены рассчитанные коэффициенты рассогласования γ_i для метана (C1), гексана (C6) и декана(C10) при температуре $t = 0^\circ C$. Представленные данные показывают, что согласование необходимо проводить при наличии средних и тяжелых компонент в растворе (чем тяжелее, тем больше поправочный коэффициент), и не нужно проводить для метана. Таким образом формула Вильсона, согласованная с уравнением состояния, имеет вид:

$$K_i = \gamma_i \frac{P_{ci}}{P} \exp \left(5.31(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (6)$$

Следует заметить, что существуют разные корректировки формулы Вильсона, например, делающие её более точной для описания свойств реальных, а не идеальных растворов. Но в данной работе поправочные коэффициенты устраняют именно рассогласованность формул Вильсона и используемого уравнения состояния, что необходимо для расчета фазового равновесия итерационными методами.

7. Фазовые диаграммы «давление-состав»

Известно, что зная функции $\{K_i\}$ можно построить фазовые диаграммы. На Рис.1 представлены три фазовые диаграммы «давление-состав» двухкомпонентного раствора C6–C10 для изотермического случая, на которых можно наглядно продемонстрировать эффекты рассогласования. Так на Рис.1 двумя пунктирными линиями (W'_L, W'_G) обозначена диаграмма, построенная по формуле Вильсона; точечными линиями (W_L, W_G) —

по формуле Вильсона с поправкой; а сплошными линиями (C_L, C_G) — «точное» численное решение. Хорошо видно, что фазовая диаграмма, построенная по формуле с поправкой значительно ближе к «точному» решению, поэтому можно сделать вывод, что формула с поправкой дает лучшее начальное приближение для итерационных методов расчета фазового равновесия.

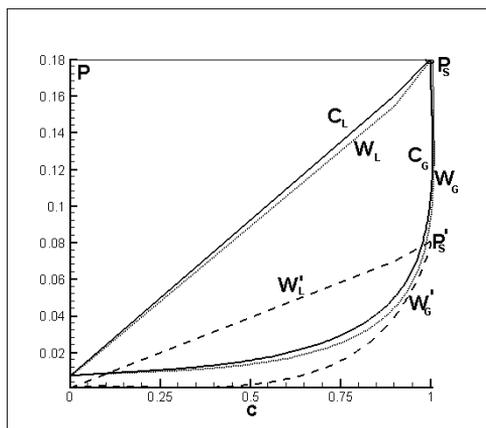


Рис. 1. фазовые диаграммы «давление-состав» двухкомпонентного раствора С6–С10 для изотермического случая.

8. Заключение

Таким образом, для численного расчета фазового равновесия многокомпонентного раствора с помощью уравнения состояния итерационным методом формула Вильсона должна быть согласована с этим уравнением. Для рассматриваемых примеров модифицированная формула Вильсона настолько хорошо приближает функции K_i к точным значениям, что в некоторых случаях не требуется дальнейшее итерационное уточнение K_i . Предлагаемый подход актуален для расчета фазового равновесия растворов, содержащих средние и тяжелые углеводородные компоненты (тяжелее гексана), т.к. чем тяжелее компонента, тем больше поправочный коэффициент. Выполненное согласование формул и уравнения состояния помогает устранить некоторые численные неустойчивости на счете и нефизические решения.

Список литературы

- [1] Брусиловский А.И., *Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа*, Грааль, Москва, 2002, 575 с.
- [2] Michelsen M.L., “Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, **4:1** (1980), 1–10
- [3] Michelsen M.L., “The Isothermal Flash Problem. Part.I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, **9:1** (1982), 1–19
- [4] Almehaideb R.A., Ashour I., El-Fattah K.A., “Improved K-value correlation for UAE crude oil components at low pressures using PVT laboratory data.”, *Fuel*, **82** (2003), 1057–1065
- [5] Колдоба Е.В., “Эффективный термодинамически согласованный подход для численного моделирования процессов вытеснения нефти”, *Математическое моделирование*, **10** (2009), 7–12.
- [6] Whitson C. H, Brulé M. R., *Phase behavior*, SPE, Richardson, Texas, 2000, 240 с.
- [7] Wilson G.A., “A modified Redlich–Kwong EOS. Application to general physical data calculations.”, American Institute of Chemical Engineers 65th National Meeting, 1968, Paper No. 15C.
- [8] Rachford H. H. Jr, Rice J. D., “Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium”, *Journal of Petroleum Technology*, **4:10** (1952), 19.

Reconciliation of Wilson formulas and the equation of state for calculating the phase equilibrium of oil and gas

Koldoba E.V.

Iterative methods are used to compute phase equilibrium in multicomponent hydrocarbon solutions. Wilson’s formula is taken to calculate initial approximations, and the equation of state is taken to calculate chemical potentials or volatility. The paper proposes a method for adjusting Wilson’s formula to the equation of state used. It is shown that the consistent coefficients for heavy components are greater than for light ones. The approach allows one to construct a thermodynamically consistent system and eliminate some non-physical solutions and numerical instabilities.

Keywords: equations of state, Wilson’s formula, computation of phase equilibrium, multicomponent solutions, oil, numerical modeling.

References

- [1] Brusilovskiy A.I., *Phase transformations in the development of oil and gas fields*, Graal, Moscow, 2002 (In Russian), 575 pp.
- [2] Michelsen M.L., “Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, **4**:1 (1980), 1–10
- [3] Michelsen M.L., “The Isothermal Flash Problem. Part.I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, **9**:1 (1982), 1–19
- [4] Almehaideb R.A., Ashour I., El-Fattah K.A., “Improved K-value correlation for UAE crude oil components at low pressures using PVT laboratory data.”, *Fuel*, **82** (2003), 1057–1065
- [5] Koldoba E.V., “An efficient thermodynamically consistent approach for numerical modeling of oil displacement processes”, *Matematicheskoe Modelirovanie*, **10** (2009), 7–12 (In Russian)
- [6] Whitson C. H, Brulé M. R., *Phase behavior*, SPE, Richardson, Texas, 2000, 240 pp.
- [7] Wilson G.A., “A modified Redlich–Kwong EOS. Application to general physical data calculations.”, American Institute of Chemical Engineers 65th National Meeting, 1968, Paper No. 15C.
- [8] Rachford H. H. Jr, Rice J. D., “Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium”, *Journal of Petroleum Technology*, **4**:10 (1952), 19.