



Общероссийский математический портал

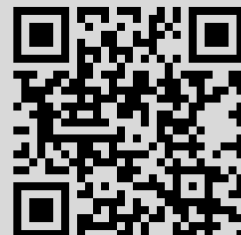
В. Г. Лысов, Ю. Г. Рыков, О вычислении фазового равновесия в задачах многокомпонентной фильтрации, *Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша*, 2014, 094

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.88

2 декабря 2024 г., 23:10:38





ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 94 за 2014 г.



Лысов В.Г., Рыков Ю. Г.

О вычислении фазового
равновесия в задачах
многокомпонентной
фильтрации

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Лысов В.Г., Рыков Ю. Г. О вычислении фазового равновесия в задачах многокомпонентной фильтрации // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2014. № 94. 20 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2014-94>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М. В. Келдыша
Российской академии наук**

В. Г. Лысов, Ю. Г. Рыков

**О вычислении фазового
равновесия в задачах
многокомпонентной фильтрации**

Москва — 2014

В. Г. Лысов, Ю. Г. Рыков

О вычислении фазового равновесия в задачах многокомпонентной фильтрации

Изложены некоторые подходы к вычислению фазового равновесия углеводородных смесей в задачах многокомпонентной фильтрации.

Ключевые слова: многокомпонентная фильтрация, фазовое равновесие, К-значения, уравнение Пенга-Робинсона

V. G. Lysov, Yu. G. Rykov

On the computation of the phase equilibrium in multicomponent filtration problems

Some approaches to the computation of the phase equilibrium of hydrocarbon mixtures in multicomponent filtration problems are presented.

Key words: multicomponent filtration, phase equilibrium, K-values, Peng-Robinson equation

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 14-21-00025.

Оглавление

Условия термодинамического равновесия многокомпонентных систем.....	3
Постоянные К-значения - I.....	5
Постоянные К-значения - II.....	7
Уравнение Пенга-Робинсона.....	9
Тест стабильности фазового состояния	11
Результаты численных экспериментов	13
Вычисление величин, входящих в уравнение фильтрации	15
Библиографический список.....	19

В данной работе излагаются некоторые подходы к вычислению фазового равновесия углеводородных смесей в задачах многокомпонентной фильтрации. Рассматриваются упрощенный подход, основанный на предположении о независимости K -значений от состава смеси, и широко используемый подход, связанный с кубическим уравнением состояния Пенга-Робинсона.

Условия термодинамического равновесия многокомпонентных систем

Рассматривается изолированная термодинамическая n_c -компонентная система. Следствием первого и второго начал термодинамики является закон изменения внутренней энергии:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dN_i, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия, S – энтропия, V – объем, N_i – количество вещества i -ой компоненты, $\vec{N} = (N_1, \dots, N_{n_c})$, $\check{N}_i = (N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_{n_c})$, $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \vec{N}}$ – температура, $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \vec{N}}$ – давление, $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \check{N}_i}$ – химический потенциал i -ой компоненты. Ниже на понадобится также выражение для энергии Гиббса $G(T, P, \vec{N}) = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i N_i$.

Приведем вывод условий фазового равновесия (см. [1]). Предположим, что система состоит из двух подсистем I и II, разделенных подвижной, теплопроводящей и взаимопроницаемой перегородкой. Тогда из (1) следует:

$$dU^{(I,II)} = T^{(I,II)} dS^{(I,II)} - P^{(I,II)} dV^{(I,II)} + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i^{(I,II)} dN_i^{(I,II)}. \quad (2)$$

Энтропия системы складывается из энтропий подсистем $S = S^{(I)} + S^{(II)}$, а условием термодинамического равновесия будет $dS = 0$. Кроме того, из условия изолированности вытекает, что $d(U^{(I)} + U^{(II)}) = 0$, $d(V^{(I)} + V^{(II)}) = 0$ и $d(N_i^{(I)} + N_i^{(II)}) = 0$. Используя эти тождества, сложим равенства (2):

$$0 = (T^{(I)} - T^{(II)}) dS^{(I)} - (P^{(I)} - P^{(II)}) dV^{(I)} + \sum_{i=1}^{n_c} (\mu_i^{(I)} - \mu_i^{(II)}) dN_i^{(I)}.$$

В силу произвольности $dS^{(I)}$, $dV^{(I)}$, $dN_i^{(I)}$ получим следующие условия термодинамического равновесия многокомпонентной системы:

$$\begin{aligned} T^{(I)} &= T^{(II)}, \quad P^{(I)} = P^{(II)}, \\ \mu_i^{(I)} &= \mu_i^{(II)}, \quad i=1, \dots, n_c. \end{aligned} \quad (3)$$

При поиске термодинамического равновесия углеводородных смесей вместо химических потенциалов часто используют величины летучести (fugacity), которые связаны с химическими потенциалами следующими соотношениями:

$$\mu_i(T, P, \bar{N}) = RT \ln(f_i(T, P, \bar{N})) + C_i, \quad (4)$$

где константы C_i выбираются из условия стремления свойств смеси к свойствам идеальной смеси при стремлении давления к нулю. Можно показать, что для идеальной смеси значение летучести i -ой компоненты совпадает с парциальным давлением $P_i = \frac{N_i}{N} P$. Таким образом, имеем:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i(T, P, \bar{N})}{P} = \frac{N_i}{N}, \quad (5)$$

Условия (4), (5) позволяют вывести (см. [1]) следующую интегральную формулу для летучести i -ой компоненты в предположении, что известно уравнение состояния системы $P = P(T, V, \bar{N})$:

$$\ln f_i = \int_V \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, \bar{N}_i} - \frac{1}{V} \right] dV + \ln \frac{N_i RT}{V}, \quad (6)$$

Условия фазового равновесия (3) можно переписать в терминах летучестей в следующем виде:

$$\begin{aligned} T^{(I)} &= T^{(II)}, \quad P^{(I)} = P^{(II)}, \\ f_i^{(I)}(T^{(I)}, P^{(I)}, \bar{N}^{(I)}) &= f_i^{(II)}(T^{(II)}, P^{(II)}, \bar{N}^{(II)}), \quad i=1, \dots, n_c. \end{aligned} \quad (7)$$

Далее будут рассмотрены процедуры вычисления фазового равновесия для некоторых видов смесей.

Постоянные K -значения - I

Константой фазового равновесия (K -константой, K -значением) i -ой компоненты углеводородной смеси называется отношение мольной доли этой компоненты в газовой фазе y_i к ее мольной доле в жидкой фазе x_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}. \quad (8)$$

Для реальных смесей константы фазового равновесия меняются при изменении не только термобарических величин, но и при изменении состава смеси. Если наложить некоторые дополнительные ограничения на смесь, то можно считать, что K_i зависят только от температуры и давления. Обсудим эти предположения более подробно (см. [1]).

Предположим, что паровая фаза представляет собой смесь идеальных газов. В этом случае давление паровой фазы рассчитывается по закону Дальтона как сумма парциальных давлений компонент. Таким образом, парциальное давление i -ой компоненты пара пропорционально ее мольной доле: $P_i = y_i P$.

Предположим также, что жидкая фаза является идеальным раствором. Тогда по закону Рауля парциальное давление насыщенного пара компоненты раствора пропорционально ее мольной доле в растворе с коэффициентом, равным давлению насыщенного пара над чистой компонентой: $P_i = x_i P_i^s(T)$. Отсюда следует выражение для константы фазового равновесия:

$$K_i = \frac{P_i^s(T)}{P}.$$

Для давления насыщенного пара P_i^s используют формулу Вилсона [16]:

$$P_i^s = P_i^c \exp \left[5,372697(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_i^c}{T} \right) \right]. \quad (9)$$

Здесь P_i^c , T_i^c - критические давление и температура, а ω_i - ацентрический фактор компоненты i (см. табл. 1). Введем также обозначения для приведенных величин давления и температуры: $P_i^r = \frac{P}{P_i^c}$, $T_i^r = \frac{T}{T_i^c}$. С учетом формулы (9) получаем следующие формулы для K -констант:

$$K_i = \frac{1}{P_i^r} \exp \left[5,373697(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{1}{T_i^r} \right) \right]. \quad (10)$$

Таким образом, при сделанных предположениях, константы фазового равновесия зависят только от температуры и давления и не зависят от состава смеси. В реальных смесях зависимость от состава имеется, а зависимость от температуры и давления - более сложная. Однако формулы Вилсона часто используются в качестве начального приближения при вычислении фазового равновесия и анализе устойчивости фазы.

Замечание. Давление насыщенного пара имеет физический смысл при температуре ниже критической. Поэтому выражение для P_i^s при $T > T_i^c$ в формуле (9) рассматривают как формальную экстраполяцию.

Процедура нахождения фазового равновесия при заданных K_i устроена следующим образом (см. [1]).

Пусть n_c -компонентная смесь состава $N = Nz$, разделилась на жидкую фазу состава $N^L = N^L x$ и газовую фазу состава $N^G = N^G y$, находящиеся в равновесии. Обозначим мольную долю газовой фазы, как $s = \frac{N^G}{N}$, тогда мольная доля жидкой фазы равна $1 - s = \frac{N^L}{N}$. Задача поиска фазового равновесия состоит в определении мольных долей x , y и s по заданным концентрациям z .

Уравнения материального баланса для компонент смеси имеют вид:

$$\begin{aligned} N_i &= N_i^L + N_i^G \Rightarrow \\ z_i &= (1 - s)x_i + sy_i, \quad i = 1, \dots, n_c. \end{aligned}$$

Так как $y_i = K_i x_i$, то x_i и y_i можно выразить через насыщенность s , концентрацию z_i и постоянную фазового равновесия i -ой компоненты:

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{z_i}{s(K_i - 1) + 1}, \\ y_i &= \frac{z_i K_i}{s(K_i - 1) + 1}. \end{aligned}$$

Остается определить s . Так как $\sum_{i=1}^{n_c} x_i = \sum_{i=1}^{n_c} y_i = 1$, то $\sum_{i=1}^{n_c} (y_i - x_i) = 0$, и

$$F(s) := \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i (K_i - 1)}{s(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (11)$$

Функция F непрерывна и монотонно убывает от $+\infty$ до $-\infty$ на интервале $\left(\frac{1}{1-K_{\max}}, \frac{1}{1-K_{\min}}\right)$, так как $F'(s) := \sum_{i=1}^{n_c} \frac{-z_i (K_i - 1)^2}{(s(K_i - 1) + 1)^2} < 0$. Поэтому, F имеет единственный корень на данном интервале. Если этот корень попал на отрезок $[0, 1]$, то смесь находится в двухфазном состоянии, в противном случае – в однофазном. Таким образом, условия разделения смеси на фазы выглядят следующим образом.

Если $F(0) < 0$, т.е. $\sum_{i=1}^{n_c} z_i K_i < 1$, то смесь находится в жидком состоянии: $s = 0$, $\bar{x} = z$, $\bar{y} = \bar{0}$.

Если $F(1) > 1$, т.е. $\sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{K_i} < 1$, то смесь находится в газовом состоянии: $s = 1$, $\bar{x} = \bar{0}$, $\bar{y} = z$.

Если $F(0) \geq 0$ и $F(1) \leq 1$, т.е. $\sum_{i=1}^{n_c} z_i K_i \geq 1$ и $\sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{K_i} \geq 1$, то смесь находится в двухфазном состоянии: $F(s) = 0$, $s \in [0, 1]$, $x_i = \frac{z_i}{s(K_i - 1) + 1}$, $y_i = \frac{z_i K_i}{s(K_i - 1) + 1}$.

Замечание. Так как $\sum_{i=1}^{n_c} x_i = \sum_{i=1}^{n_c} y_i = \sum_{i=1}^{n_c} K_i x_i = 1$, то 1 лежит в выпуклой оболочке K_i . Таким образом, расслоение на фазы возможно при $K_{\min} \leq 1 \leq K_{\max}$, т.е. если интервал $\left(\frac{1}{1-K_{\max}}, \frac{1}{1-K_{\min}}\right)$ содержит отрезок $[0, 1]$. С вычислительной точки зрения, корень F , не попавший на $[0, 1]$, также находит некоторое применение (см. работу [11] про «негатив флэш»).

Постоянные K -значения - II

Еще один вид смесей, приводящий к постоянным K -значениям, рассмотрен в работах [2], [5]. Предложено определять термодинамические параметры смеси заданием потенциалов Гиббса для жидкой и газовой фаз. Из

выражений для потенциалов Гиббса выводятся как уравнения состояния фаз, так и K -значения, позволяющие рассчитывать поверхности фазового равновесия. Получаемые таким образом расслоение на фазы и выражения для плотностей фаз являются термодинамически согласованными.

Паровую фазу определяют как смесь идеальных газов. Тогда молярный потенциал Гиббса для газовой фазы имеет вид (см. [7]):

$$g^G(P, T, \bar{y}) = RT \ln P + RT \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln y_i + \sum_{i=1}^{n_c} y_i \chi_i(T),$$

где $\chi_i(T)$ - некоторые функции от температуры. Уравнение состояния газовой фазы определяется по молярному потенциалу Гиббса и является уравнением состояния идеального газа:

$$v^G = \left(\frac{\partial g^G}{\partial P} \right)_{T, \bar{y}} = \frac{RT}{P},$$

где v^G - молярный объем газовой фазы. Химические потенциалы i -ой компоненты в газовой фазе задаются условием:

$$\mu_i^G = \left(\frac{\partial g^G}{\partial y_i} \right)_{P, T, \bar{y}_i} = RT \ln(P y_i) + \chi_i(T).$$

Для жидкой фазы молярный потенциал Гиббса определяется, как (см. [2])

$$g^L(P, T, \bar{x}) = RT \ln(P + P_*)^\alpha + RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln A_i x_i + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \chi_i(T),$$

где P_* , α , A_i - параметры термодинамической модели. Формула для молярного объема жидкой фазы v^L имеет вид:

$$v^L = \left(\frac{\partial g^L}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} = \frac{\alpha RT}{P + P_*}. \quad (12)$$

Из этой формулы следует, что молярный объем жидкой фазы не зависит от ее состава. Химический потенциал i -ой компоненты в жидкой фазе равен:

$$\mu_i^L = \left(\frac{\partial g^L}{\partial x_i} \right)_{P,T,\bar{x}_i} = RT \ln \left((P + P_*)^\alpha A_i x_i \right) + \chi_i(T).$$

Запишем условия фазового равновесия (3), приравняв химические потенциалы компонент в жидкой и газовой фазах:

$$\mu_i^L = \mu_i^G \Leftrightarrow (P + P_*)^\alpha A_i x_i = P y_i.$$

Из последнего соотношения находим независящие от состава константы фазового равновесия для i -ой компоненты смеси:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{A_i (P + P_*)^\alpha}{P}. \quad (13)$$

Параметры модели предлагается подбирать следующим образом (см. [3]). Величины P_* , α и A_i находятся по формулам (12)-(13) по значениям v^L , $\left(\frac{\partial v^L}{\partial P} \right)_{T,\bar{y}}$ и K_i , вычисленным, исходя из уравнения состояния Пенга-Робинсона, при некотором базовом значении тройки $(T, P, y)_b$.

Так как K -значения не зависят от состава смеси, то процедура вычисления фазового равновесия совпадает с изложенной выше.

Уравнение Пенга-Робинсона

Уравнение Пенга-Робинсона широко используется для описания фазовых превращений нефтегазовых смесей. Оно имеет следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}. \quad (14)$$

Зависимость коэффициента a от температуры и ацентрического фактора молекул подбиралась по экспериментальным данным для давления насыщенного пара веществ. В уравнении (14) удобно перейти от молярного объема v к безразмерному Z -фактору, характеризующему отклонение уравнения (14) от уравнения состояния идеального газа: $Z := \frac{Pv}{RT}$. Если ввести

следующие соотношения между коэффициентами a, b и A, B : $a = A \frac{R^2 T^2}{P}$,

$b = B \frac{RT}{P}$ (аналогичные соотношения выполняются для этих коэффициентов с индексами, см. ниже), то уравнение (14) запишется в виде:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + B(-A+B^2+B) = 0, \quad (15)$$

Параметры a, b в (14) выбраны так, чтобы для чистого вещества при критических значениях $(P, T) = (P^c, T^c)$ выполнялись два условия: $P(v) = P^c$ и $P'(v) = P'(v)$. Значение $v = v^c$, при котором эти условия выполняются задает модельный критический объем. Уравнениям (14), (15) соответствует модельное критическое значение фактора сжимаемости, равное $Z^c = 0,3074$. Значения Z -факторов для реальных веществ могут быть найдены в табл. 1.

Для многокомпонентной смеси состава x коэффициенты A и B равны:

$$A = \sum_{i,j=1}^{n_c} A_{ij} x_i x_j, \quad B = \sum_{i=1}^{n_c} B_i x_i,$$

$$A_{ij} = (1 - \kappa_{ij}) (A_i A_j)^{1/2},$$

где κ_{ij} - коэффициенты бинарного взаимодействия молекул (см. табл. 2). Параметры A_i, B_i выражаются через ацентрический фактор ω_i и приведенные давление $P_i^r = \frac{P}{P_i^c}$ и температуру $T_i^r = \frac{T}{T_i^c}$:

$$A_i = 0,457235529 \frac{P_i^r}{(T_i^r)^2} \left[m(\omega_i) \left(1 - (T_i^r)^{1/2} \right) + 1 \right]^2,$$

$$B_i = 0,077796074 \frac{P_i^r}{T_i^r}.$$

Ацентрический фактор компоненты определяется через давление насыщенного пара при $T^r = 0,7$ (см. [6]): $\omega_i = \left(\lg \frac{P_i^c}{P_i^s} - 1 \right) \Big|_{T^r=0,7}$. Зависимость $m(\omega_i)$ задается следующим образом (см. [17]):

$$m(\omega_i) = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,02699\omega_i^2$$

Для вычисления фазового равновесия необходима формула для летучестей компонент, соответствующая уравнению состояния (14)-(15). Летучесть вычисляется с помощью интеграла (6):

$$\ln\left(\frac{f_i}{Px_i}\right) = \frac{B_i}{B}(Z-1) + \frac{A}{\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum_j A_{ij}x_j}{A} - \frac{B_i}{2B} \right) \ln\left(\frac{Z+(1-\sqrt{2})B}{Z+(1+\sqrt{2})B}\right) - \ln(Z-B). \quad (16)$$

Заметим, что при определении летучести жидкой фазы, интегрирование содержит двухфазный участок. Возможность использования на этом участке зависимости (14) в однокомпонентном случае есть известное правило Максвелла.

Расчет фазового равновесия осуществляется на основе уравнений (7). При вычислении фазовых молярных объемов (точнее, Z -факторов) с помощью кубического уравнения (15) жидкой фазе соответствует минимальный положительный корень, а газовой – максимальный. В качестве метода решения системы (7) на первых итерациях применяют последовательные приближения, затем метод Ньютона. В качестве начальной точки принимают фазовое равновесие, рассчитанное на основе постоянных K , заданных формулой (10). Обычно расчету предшествует анализ устойчивости однофазного состояния. Методу исследования устойчивости посвящен следующий раздел.

Тест стабильности фазового состояния

В этом разделе описывается процедура, позволяющая определить, является ли стабильным фазовое состояние многокомпонентной смеси заданного состава при фиксированных температуре и давлении. Рассматриваемый подход был предложен М. Михельсеном в работе [13] и подробно изложен в [1].

Дана многокомпонентная смесь состава $\bar{N} = (N_1, \dots, N_{n_c}) =: N\bar{x}$, находящаяся в однофазном состоянии I. Предположим гипотетически, что она распадается на две фазы I и II с составами $\bar{N} - \bar{\varepsilon}$ и $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{n_c}) =: \varepsilon\bar{u}$ соответственно. Пусть энергия Гиббса системы до распада на фазы равнялась $G_0 = G_I(\bar{N})$. Энергия Гиббса после распада складывается из энергий Гиббса для фаз: $G_I(\bar{N} - \bar{\varepsilon}) + G_{II}(\bar{\varepsilon})$. Если для всех $\bar{\varepsilon}$ ($0 \leq \bar{\varepsilon} \leq \bar{N}$) выполняется неравенство: $G_I(\bar{N} - \bar{\varepsilon}) + G_{II}(\bar{\varepsilon}) \geq G_0$, то исходное состояние системы устойчиво. Будем считать, что $\bar{\varepsilon}$ мало по сравнению с \bar{N} , тогда

$$G_I(\bar{N} - \bar{\varepsilon}) \approx G_0 - (\mu(\bar{N}), \bar{\varepsilon}),$$

$$G_{II}(\bar{\varepsilon}) = (\mu_{II}(\bar{\varepsilon}), \bar{\varepsilon}).$$

Условие стабильности исходного состояния приближенно можно переписать так:

$$\left(\mu_{II}(\varepsilon) - \mu_I(N), \varepsilon\right) \geq 0, \forall \varepsilon: 0 \leq \varepsilon \ll N. \quad (17)$$

Вспользуемся тем, что компоненты химического потенциала являются однородными функциями степени 0 (следовательно, $\mu(\varepsilon) = \mu(\varepsilon y) = \mu(y)$), тогда условие (17) запишется в виде:

$$\left(\mu_{II}(y) - \mu_I(x), y\right) \geq 0, \forall y \in \Delta^{n_c}. \quad (18)$$

Здесь через $\Delta^{n_c} := \left\{ y: \sum_{i=1}^{n_c} y_i = 1, y_i \geq 0 \right\}$ обозначен $(n_c - 1)$ -мерный симплекс.

Условие (18) можно записать в терминах летучестей компонент:

$$D_x(y) := \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln \left(\frac{f_i(y)}{f_i(x)} \right) \geq 0, \forall y \in \Delta^{n_c}. \quad (19)$$

Понятно, что неравенство (19) достаточно проверить в точке абсолютного минимума функции D_x на Δ^{n_c} . Как показано в [15] абсолютный минимум достигается в стационарных точках D_x на Δ^{n_c} . Для нахождения стационарных точек применим метод множителей Лагранжа:

$$\begin{aligned} L(y) &:= D_x(y) - \lambda \sum_{i=1}^{n_c} y_i, \\ \frac{\partial L}{\partial y_i}(y) &= 0, \quad i = 1, \dots, n_c. \end{aligned} \quad (20)$$

Заметим, что функция D_x является однородной степени 1, поэтому, по формуле Эйлера, имеем:

$$\frac{\partial D_x}{\partial y_i}(y) = \ln \left(\frac{f_i(y)}{f_i(x)} \right).$$

Следовательно, условия стационарной точки (20) и значение функции D_x в этой точке принимают вид:

$$\ln\left(\frac{f_i(y)}{f_i(x)}\right) = \lambda, \quad i=1, \dots, n_c$$

$$D_x(y) = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln\left(\frac{f_i(y)}{f_i(x)}\right) = \lambda.$$

Условие фазовой устойчивости системы состава x выглядит следующим образом

$$\ln f_i(\bar{y}) = \lambda + \ln f_i(\bar{x}), \quad i=1, \dots, n_c \Rightarrow \lambda \geq 0. \quad (21)$$

Введем следующие обозначения: $Y_i := y_i e^{-\lambda}$. От переменных y_i перейдем к переменным Y_i , что позволит избавиться от множителя Лагранжа λ . Кроме этого, перейдем от летучестей к безразмерным коэффициентам летучести: $\varphi_i(y) = \frac{f_i(y)}{y_i P}$. Из (21) получим:

$$\ln \varphi_i \left(\frac{Y}{\sum_{j=1}^{n_c} Y_j} \right) + \ln Y_i = \ln \varphi_i(\bar{x}) + \ln x_i, \quad i=1, \dots, n_c \Rightarrow \sum_{i=1}^{n_c} Y_i \leq 1. \quad (22)$$

Решения системы в условии (22) можно искать итерационным методом Ньютона. В [1] в качестве метода решения предлагается метод QNSS (Quasi-Newton Successive Substitution).

Замечание. Неравенство (18) допускает простую геометрическую интерпретацию. Выражение в левой части (18) показывает расстояние по вертикали, на которое нужно сдвинуть касательную плоскость, построенную к графику энергии Гиббса в точке \bar{x} , чтобы она пересекла этот график в точке \bar{y} .

Замечание. Из неравенства (19), рассмотренного при $\bar{y} = \bar{e}_i$ (базисный вектор), следует, что летучесть чистого вещества больше, чем летучесть его компоненты в устойчивой смеси.

Результаты численных экспериментов

Численные эксперименты, подтверждающие возможность использования расчета фазового равновесия, основанного на упрощенной модели, проводились в работах [3], [4]. В этом разделе приведены результаты некоторых из них.

Приводятся результаты двух одномерных расчетов решения системы уравнений фильтрации. Расчет фазового равновесия проводился с использованием постоянных K -значений и с использованием уравнения Пенга-Робинсона. Постоянные K вычислялись с помощью уравнения Пенга-Робинсона при составе закачиваемой в резервуар смеси на решетке давлений, а затем интерполировались по давлению. Молярные плотности фаз вычислялись с помощью уравнения (14).

Для обоих экспериментов выбирались следующие условия: $P_{injected} = 100$ bars; $P_{reservoir} = 50$ bars; $T = 150^{\circ}C$; горизонт расчета равнялся 500 дням. На рис. 1 и 2 зеленая линия соответствует расчету с использованием уравнения Пенга-Робинсона, красная – постоянным K .

Первый тест проводился для трехкомпонентной смеси CH_4 CO_2 C_6 , состав закачиваемой смеси: $z_{injected} = (0,09 \ 0,9 \ 0,01)$, состав смеси в резервуаре: $z_{reservoir} = (0,4 \ 0,05 \ 0,05)$.

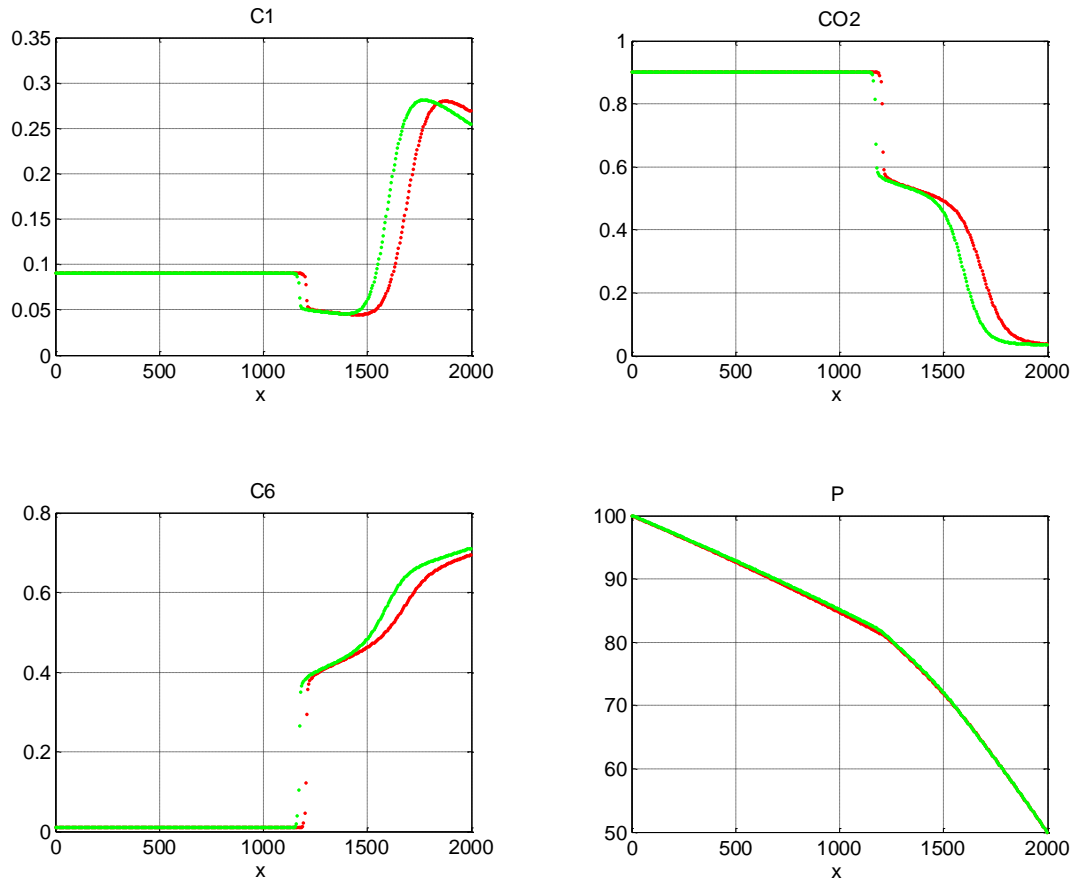


Рис. 1. Сравнение распределений концентраций и давления по пространству для смеси CH_4 CO_2 C_6

Второй тест проводился для четырехкомпонентной смеси CH_4 C_4 C_6 C_{10} , $z_{injected} = (0,08 \ 0,9 \ 0,01 \ 0,01)$, $z_{reservoir} = (0,25 \ 0,05 \ 0,4 \ 0,3)$.

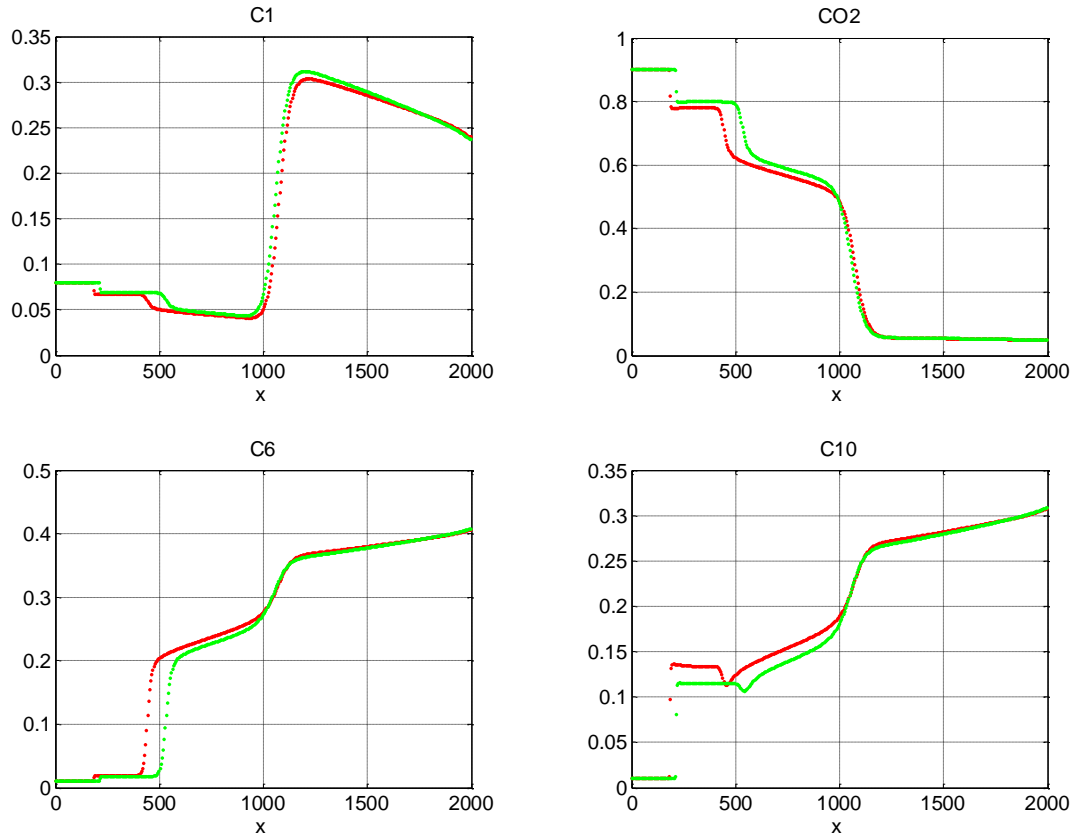


Рис. 2. Сравнение распределений концентраций по пространству для смеси CH_4 C_4 C_6 C_{10}

Вычисление величин, входящих в уравнение фильтрации

В данном разделе описаны способы вычисления величин, входящих в уравнение фильтрации. Запишем уравнение фильтрации (см. [6]), сделав следующие упрощающие предположения: число возможных фаз равно двум – жидкая (L) и газовая (G), капиллярные эффекты и поле силы тяжести отсутствуют, диффузионных членов нет. В этом случае, давления в различных фазах равны.

Закон сохранения количества вещества для каждой компоненты, имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi \left[x_i \rho_L S + y_i \rho_G (1-S) \right] - \nabla \cdot \left[\left(x_i \rho_L k \frac{k_{r,L}}{\eta_L} + y_i \rho_G k \frac{k_{r,G}}{\eta_G} \right) \nabla P \right] = 0, \quad (23)$$

$$i = 1, \dots, n_c.$$

Система (23) содержит n_c уравнений и $2n_c + 2$ неизвестных: мольные концентрации жидкой и газовой фаз x_i, y_i , давление P и объемная доля

(насыщенность) жидкой фазы S . Еще n_c условий задают фазовое равновесие и 2 условия состоят в том, что суммы молярных концентраций фаз равны единице:

$$\begin{aligned} f_i^L(T, P, x) &= f_i^G(T, P, y), \quad i=1, \dots, n_c, \\ \sum_{i=1}^{n_c} x_i &= \sum_{i=1}^{n_c} y_i = 1. \end{aligned} \quad (24)$$

Концентрация i -ой компоненты равна $z_i = sx_i + (1-s)y_i$, где s - молярная доля жидкой фазы. Связь между объемной S и молярной s долями жидкой фазы задается дробно-линейным преобразованием:

$$s = \frac{S / \rho_G}{S \rho_L + (1-S) \rho_G}, \quad S = \frac{s \rho_G}{s \rho_G + (1-s) \rho_L}.$$

В выражении, дифференцируемом по времени в уравнении (23), можно перейти от фазовых концентраций x_i, y_i к концентрациям z_i , т.к.

$$x_i \rho_L S + y_i \rho_G (1-S) = \frac{z_i \rho_L \rho_G}{s \rho_G + (1-s) \rho_L}, \quad i=1, \dots, n_c.$$

Это позволяет расщепить систему (23)-(24) на гидродинамическую и термодинамическую составляющие: концентрации z рассчитываются на верхнем временном слое из (23), а расслоение z на фазы – из (24).

Молярные плотности фаз ρ_L, ρ_G обратно пропорциональны молярным объемам v_L, v_G , которые вычисляются из уравнения состояния.

Относительные проницаемости фаз $k_{r,L}, k_{r,G}$ обычно выбираются функциями от объемной доли соответствующей фазы (монотонно возрастающими, принимающими значения на отрезке $[0,1]$). Например,

$$k_{r,L} = S^2, \quad k_{r,G} = (1-S)^2.$$

Для вычисления вязкостей жидкой и газовой фаз широко используется формула Лоренца-Брея-Кларка (см. [17], [19]). В этой формуле вязкость η и приведенная плотность $\rho_r = \frac{\rho}{\rho^c}$ фазы связаны алгебраическим соотношением:

$$\left[(\eta - \eta^*) \xi + 10^{-4} \right]^{1/4} = \alpha_4 \rho_r^4 + \alpha_3 \rho_r^3 + \alpha_2 \rho_r^2 + \alpha_1 \rho_r + \alpha_0. \quad (25)$$

Значения коэффициентов α_j приведены в таблице 3. Критическая плотность ρ^c обратно пропорциональна критическому объему: $\rho^c v^c = 1$. Критический молярный объем v^c , в свою очередь, выражается через критические молярные объемы компонент и концентрации соответствующей фазы:

$$v^c = \sum_{i=1}^{n_c} x_i v_i^c.$$

Параметр сдвига η^* в формуле (25) соответствует вязкости разреженного газа и вычисляется по формуле:

$$\eta^* = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i M_i^{1/2} \eta_i^*}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i M_i^{1/2}},$$

$$\eta_i^* = \frac{(M_i)^{1/2} (P_i^c)^{2/3}}{10^5 (T_i^c)^{1/6}} \begin{cases} 34 (T_i^r)^{0,94}, & T_i^r \leq 1,5 \\ 17,76 (4,58 T_i^r - 1,67)^{0,625}, & T_i^r \geq 1,5 \end{cases}$$

Формула для коэффициента ξ в (25) выглядит следующим образом:

$$\xi = \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i M_i \right)^{-1/2} \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i P_i^c \right)^{-2/3} \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i T_i^c \right)^{1/6}$$

Таблица 1

Критические свойства и ацентрические факторы некоторых веществ

Вещество	M_i	P_i^c , bar	T_i^c , K	ω_i	z_i^c
CH ₄	16,043	46,042	190,6	0,013	0,28473
C ₂	30,070	48,839	305,4	0,0986	0,28463
C ₃	44,097	42,455	369,8	0,152	0,27616
C ₄	58,124	37,47	419,5	0,196	0,27717
C ₅	72,151	33,589	465,9	0,241	0,26881

Вещество	M_i	P_i^c , bar	T_i^c , K	ω_i	z_i^c
C ₆	84	30,104	507,5	0,299	0,25042
C ₇	96	29,384	548	0,3	0,25281
C ₈	107	28,797	575	0,312	0,26082
C ₉	121	26,304	603	0,3	0,25394
C ₁₀	134	24,196	626	0,312	0,24825
CO ₂	44,01	73,866	304,7	0,225	0,27408
N ₂	28,013	33,944	126,2	0,04	0,29115

Таблица 2

**Коэффициенты бинарного взаимодействия для уравнения
Пенга-Робинсона**

	N ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂	C ₃	n-C ₄
N ₂	0	0	0,130	0,025	0,010	0,090	0,095
CO ₂		0	0,135	0,105	0,130	0,125	0,115
H ₂ S			0	0,070	0,085	0,080	0,075
CH ₄				0	0,005	0,010	0,010
C ₂					0	0,005	0,010
C ₃						0	0
C ₄							0
C ₅	0,100	0,115	0,070	0,030	0,010	0,020	0,005
C ₆	0,110	0,115	0,070	0,030	0,020	0,005	0,005
C ₇	0,115	0,115	0,060	0,035	0,020	0,005	0,005
C ₈	0,120	0,115	0,060	0,040	0,020	0,005	0,005
C ₉	0,120	0,115	0,060	0,040	0,020	0,005	0,005
C ₁₀	0,125	0,115	0,055	0,045	0,020	0,005	0,005

Коэффициенты для формулы вязкости Лоренца-Брея-Кларка

α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
0,1023000	0,0233640	0,0585330	-0,0407580	0,0093324

Библиографический список

[1] Брусиловский А. И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа // М.: «Грааль», 2002

[2] А. В. Колдоба, Е. В. Колдоба. Модельное уравнение состояния и потенциал Гиббса для численного расчета задач многокомпонентной фильтрации с фазовыми переходами // Геохимия, 2004, №5, с. 573-576

[3] O. Podgornova, A. Myasnikov, K. Bratvedt, Yu. Rykov, E. Koldoba, A. Koldoba. Thermodynamically consistent analytical approach for streamline simulations of multicomponent hydrocarbon reservoirs // SPE 107511, EAGE 69th Conference & Exhibition, London, UK, 11-14 June 2007, 6 p. <http://keldysh.ru/papers/2007/source/article/SPE%20107511.pdf>

[4] Е. В. Колдоба, А. В. Колдоба, А. В. Мясников, О. В. Подгорнова, Ю. Г. Рыков. Термодинамически согласованный подход для численного моделирования процессов вытеснения нефти // Матем. моделирование, 21:10 (2009), 7–18

[5] А. В. Колдоба, Е. В. Колдоба. Термодинамически согласованная модель многокомпонентной смеси с фазовыми переходами // Матем. моделирование, 22:4 (2010), 147–154

[6] Orr F. M. Theory of Gas Injection Processes // Stanford, California, 2005

[7] Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х частях // М.: "Мир", 1989

[8] Ю. Г. Рыков. О возможности распространения теории законов сохранения на некоторые вырожденные параболические системы уравнений, описывающие процессы сжимаемой двухфазной многокомпонентной фильтрации // Матем. заметки, 89:2 (2011), 300–315

[9] Рыков Ю. Г. Строгая формулировка вычислительной методологии «стримлайн» для моделирования процесса вытеснения нефти с учетом эффектов сжимаемости, многокомпонентности и фазовых переходов // Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша. 2008. №4. 16 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2008-4>

- [10] Рыков Ю. Г., Зайцев Н. А., Кабанов В. В., Лысов В. Г., Хабибуллин Р. Ф. Возможная термодинамическая модель для использования в схеме прямого моделирования двухфазных потоков // Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша. 2012. №40. 18 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2012-40>
- [11] Whitson C. H., Michelsen M. The Negative Flash // Fluid Phase Equilibria, 53:51–71, 1989
- [12] Michelsen M. L. Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures // Fluid Phase Equilibria, 4, 1980, pp. 1-10
- [13] Michelsen M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability // Fluid Phase Equilibria, 9, 1982 a, pp. 1-19
- [14] Michelsen M. L. The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation // Fluid Phase Equilibria, 9, 1982 b, pp. 21-40
- [15] Lohrenz J., Bray B. G., Clark, C. R. Calculating Viscosity of Reservoir Fluids from their Composition // Society of Petroleum Engineers, 1964, October 1
- [16] Wilson G. M. A Modified Redlich-Kwong Equation of State // Application to General Physical Data Calculation. Paper 15C, presented at the 1969 AIChE 65th National Mtg., Cleveland, OH, 1969
- [17] PVTi Reference Manual // Schlumberger, 2009.1
- [18] Baker L. E., Pierce A. C, Luks K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria // SPE Journal, October 1982, pp. 731-741