

Численное моделирование двух- и трехфазных равновесий смесей углеводородов и диоксида углерода

Д. В. Селезнева*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики Земли
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Поступила в редакцию 01.06.2024; подписана в печать 05.07.2024)

В современной нефтегазовой отрасли наблюдается возрастающий интерес к технологии закачивания углекислого газа в пласт. Этот метод получил распространение не только из-за его положительного влияния на окружающую среду, но и благодаря его эффективности в повышении нефтеотдачи. При растворении газ способен понижать вязкость нефти и, следовательно, ускорять ее течение. Однако, эффективность метода зависит от фазового поведения смесей диоксида углерода и нефтей, плотности и вязкости фаз и многого другого. Включение углекислого газа в смесь углеводородов приводит к изменению поведения системы, в том числе может меняться фазовое состояние смеси. В результате этого в системе могут формироваться три отдельные фазы: две жидкие и одна газообразная. Это усложняет процесс определения фазового равновесия, так как необходимо учитывать взаимодействие между всеми тремя фазами. В настоящей работе для определения фазового состояния смеси применяется метод прямой минимизации энергии, который заключается в нахождении минимального значения энергии Гиббса для системы при постоянных температуре, давлении и составе.

PACS: 64.30.+t, 64.70.Fx

УДК: 536.71, 536.77, 544.344

Ключевые слова: многокомпонентные смеси, фазовые равновесия, закачка диоксида углерода, уравнение состояния Пенга–Робинсона, алгоритм минимизации.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о применении технологий, позволяющих повысить нефтеотдачу пластов и вовлечь в разработку остаточные запасы углеводородного сырья, с каждым годом становится все более актуальным [1].

Нефтегазовые компании могут сыграть ключевую роль в процессе декарбонизации, предотвратив глобальное потепление на 2°C и обеспечив климатическую безопасность [2]. Углекислый газ может закачиваться в пласты по различным причинам: для процессов повышения нефтеотдачи в истощенных пластах, содержащих нефть или газ, или для геологического хранения диоксида углерода в этих пластах. Это влечет за собой разнообразные физические процессы такие, как смешивающееся вытеснение, молекулярная диффузия углекислого газа и его растворение в воде, а также снижение вязкости нефти благодаря закачке углекислого газа [3].

Фазовое поведение сложных смесей флюидов лежит в основе анализа и проектирования процессов в области нефтедобычи и нефтехимии. Включение углекислого газа в смесь углеводородов приводит к изменению поведения системы: в определенных диапазонах давления и температуры могут возникать как двухфазные, так и трехфазные области. Это усложняет процесс определения параметров фазового равновесия, так как необходимо учитывать взаимодействие между всеми тремя фазами.

Поскольку собрать достаточно данных для точной интерполяции многокомпонентного поведения практически невозможно, на практике используются уравнения состояния. Для расчетов наиболее удобными являются кубические (относительно объема) уравнения состояния. В качестве уравнения состояния системы в работе было использовано уравнение Пенга–Робинсона — модификация уравнения Ван-дер-Ваальса, связывающая основные термодинамические параметры реального газа и учитывающая межмолекулярные взаимодействия [4]. Явный вид уравнения состояния Пенга–Робинсона для многокомпонентной фазы:

$$p = \frac{RT}{V_m - B} - \frac{A}{(V_m + (1 + \sqrt{2})B) \cdot (V_m + (1 - \sqrt{2})B)}, \quad (1)$$

где p — давление, V_m — мольный объем фазы, T — температура, R — универсальная газовая постоянная. Коэффициенты A и B :

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{ij}, \quad A_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j},$$

$$a_i = \frac{0,42747 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \cdot \left[1 + W_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2,$$

$$W_i = 0,37964 + 1,542266 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2,$$

$$B = \sum_{i=1}^N x_i b_i, \quad b_i = \frac{0,077796 R T_{ci}}{P_{ci}},$$

где ω_i — ацентрический фактор, T_{ci} — критическая температура, P_{ci} — критическое давление, x_i — моль-

* E-mail: selezneva.dv20@physics.msu.ru

ная доля i -го компонента в смеси, N — количество компонентов в смеси, δ_{ij} — коэффициенты бинарного взаимодействия i -го и j -го компонентов.

Если многофазная система находится в состоянии термодинамического равновесия, с заданными независимыми переменными температуры T и давления P , то ее энергия Гиббса достигает своего минимума [5, 6]. Этот факт используется в методе прямой минимизации энергии для расчета различных параметров равновесного состояния, в котором сводят дискретно поставленную нелинейную задачу к задаче линейного программирования [6–8]. Этот подход только начали использовать в нефтегазовой отрасли для расчета парожидкостных равновесий углеводородных смесей, равновесий углеводородов с диоксидом углерода. В настоящей работе оценивается его эффективность для расчетов параметров двух- и трехфазных равновесий (количество фаз, их плотности, мольные объемы) для трехкомпонентных смесей углеводородов с углекислым газом.

1. АЛГОРИТМ ПРЯМОЙ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Когда мы рассматриваем многофазную систему, находящуюся в термодинамическом равновесии с независимыми переменными температуры T и давления P , ее полную энергию Гиббса можно записать в простой форме:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{N_p} G_{\alpha} \pi_{\alpha}, \quad (2)$$

где G_{α} — энергия Гиббса фазы на моль, π_{α} — количество молей фазы α , N_p — количество фаз. Энергия Гиббса отдельной фазы зависит от температуры, давления и фазового состава. Обозначим $x_{i,\alpha}$ мольную долю компонента i в фазе α и запишем $G_{\alpha} = G_{\alpha}(T, p, x_{i,\alpha})$. Известно, что минимум энергии Гиббса системы является критерием ее равновесия. Данный факт можно использовать для определения фазового состава. Тогда можно записать:

$$x_{i,\alpha}, \pi_{\alpha} = \arg \min_{\tilde{x}_{i,\alpha}, \tilde{\pi}_{\alpha}} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_p} G_{\alpha}(T, p, \tilde{x}_{i,\alpha}) \tilde{\pi}_{\alpha} \right), \quad (3)$$

где $\tilde{\pi}_{\alpha}$ — мольная доля возможной фазы, $\tilde{x}_{i,\alpha}$ — фазовый состав. Таким образом, в конечном наборе мольных долей останутся ненулевыми только те доли, которые определяют мольные доли фаз в равновесии при заданных температуре и давлении. При рассмотрении одного моля системы:

$$\sum_{\alpha=1}^{N_p} \pi_{\alpha} = 1. \quad (4)$$

Для состава многокомпонентной многофазной системы справедливо соотношение:

$$\sum_{\alpha=1}^{N_p} x_{i,\alpha} \pi_{\alpha} = z_i, \quad (5)$$

где z_i — общая (по всем фазам) доля i -го компонента в смеси. При этом ограничения определяются следующими неравенствами:

$$0 \leq \tilde{\pi}_{\alpha} \leq 1, \quad 0 \leq \tilde{x}_{i,\alpha} \leq 1. \quad (6)$$

Полученная нелинейная задача минимизации (3) с ограничениями (6) сводится к задаче линейного программирования путем дискретизации пространства всевозможных значений $x_{i,\alpha}$ [6–8]. Это значительно упрощает программную реализацию данного алгоритма. Результаты вычислений будут приведены в следующем разделе.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе была написана программа на языке Python для вычисления параметров двух- и трехфазных равновесий, определения плотностей фаз и построения тернарных фазовых диаграмм. Она реализует алгоритм прямой минимизации энергии Гиббса. В качестве уравнения состояния используется описанное выше уравнение Пенга–Робинсона. Параметры компонентов (критические температуры, критические давления, ацентрические факторы, коэффициенты бинарного взаимодействия и т. д.) были взяты в соответствии с таблицами в приложении [9] и приведены в табл. 1.

В статье [10] было проведено численное моделирова-

Таблица 1. Параметры компонентов

	T_c, K	$P_c,$	ω
CH ₄	190.56	4.59	0.0115
CO ₂	304.19	7.38	0.2276
C ₈ H ₁₈	568.7	2.49	0.3996

ние и построение тернарной диаграммы для смеси метана, диоксида углерода и октана при различных температуре и давлении. В качестве данных для сравнения была взята диаграмма, построенная при термобарических условиях: $T = 210$ К и $P = 2068$ кПа.

На рис. 1 представлен результат работы программы — тернарная диаграмма для смеси метан, н-октан, диоксид углерода при температуре 210 К и давлении 2068 кПа. При наложении на нее диаграммы из [10] (см. рис. 2) можно увидеть, что имеются качественные

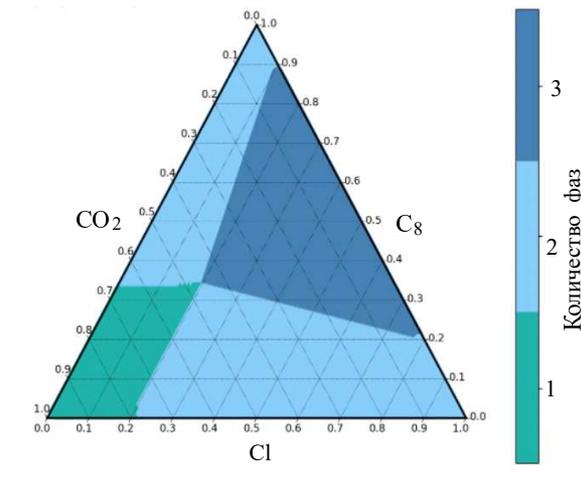


Рис. 1. Тернарная фазовая диаграмма для смеси CH_4 , C_8H_{18} , CO_2

сходства, что говорит о том, что метод прямой минимизации энергии Гиббса хорошо применим для описания трехкомпонентных систем, включающих в себя диоксид углерода и углеводороды. Различия в результатах могут быть связаны с различиями в использованных параметрах математической модели. В статье [10], где проводилось численное моделирование, не были указаны все параметры компонентов системы.

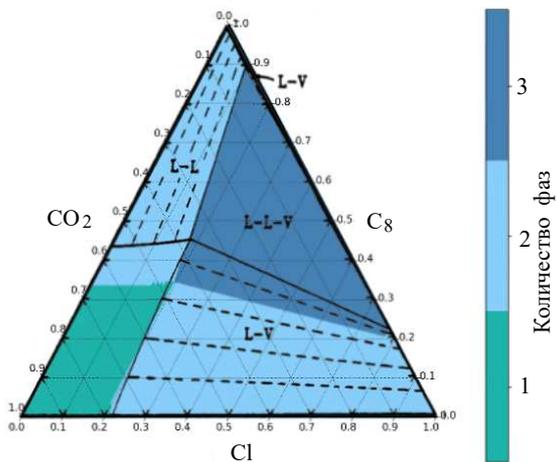


Рис. 2. Сравнение полученной диаграммы и диаграммы из статьи [10]

Были рассчитаны плотности в трех разных разрезах тернарной диаграммы относительно фиксированной мольной доли метана и построены графики для плотности системы (рис. 3–5).

Для оценки эффективности метода закачки диоксида углерода были проведены расчеты плотности и вязкости фаз. В частности, была выполнена оценка различий плотностей и вязкостей трехкомпонентной системы и двухкомпонентной системы без диоксида уг-

лерода. Для расчета вязкости фаз использовалась корреляция Лоренца-Брея-Кларка (ЛБК) [11]. Этот метод позволяет учитывать влияние температуры, давления и состава смеси на вязкость.

Результаты вычислений для этих систем при заданных ранее термобарических условиях, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Плотности двухкомпонентной и трехкомпонентной систем для различных мольных долей первого компонента

z_1	Двухкомпонентная система CH_4 , C_8H_{18} , кг/м ³	Трехкомпонентная система CH_4 , C_8H_{18} , CO_2 , кг/м ³
0.1	708.5	746.3 1114.6
0.2	641.3	32.2 745.4 1102.6
0.7	308.2	23.1 703.5

Таблица 3. Вязкости двухкомпонентной и трехкомпонентной систем для различных мольных долей первого компонента

z_1	Двухкомпонентная система CH_4 , C_8H_{18} , мПа·с	Трехкомпонентная система CH_4 , C_8H_{18} , CO_2 , мПа·с
0.1	0.0192	0.5439 0.2652
0.2	0.0199	0.0095 0.4669 0.2302
0.7	0.0101	0.0087 0.5213

При этих условиях двухкомпонентная система (смесь метана и n-октана) находится в однофазном жидкостном состоянии с плотностью меньшей, чем плотность жидкостной фазы трехкомпонентной системы. Вязкость при добавлении CO_2 в систему значительно увеличивается по сравнению с двухкомпонентной системой. Это свидетельствует о том, что введение диоксида углерода оказывает отрицательный эффект на её текучесть, что может негативно повлиять на эффективность метода увеличения нефтеотдачи.

С увеличением температуры область трехфазного равновесия на треугольной фазовой диаграмме для смеси метана, октана и диоксида углерода становится меньше (рис. 6). При увеличении температуры выше

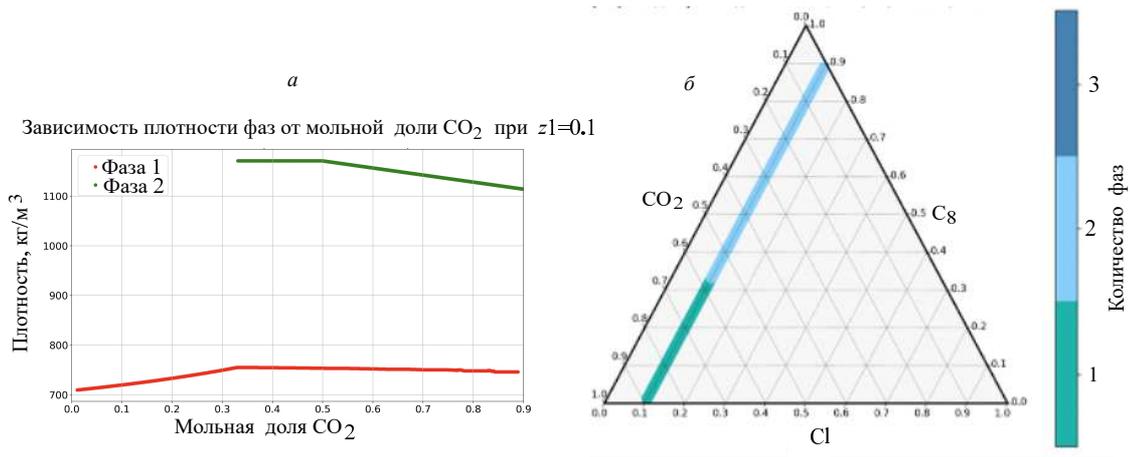


Рис. 3. *a* – Зависимость плотности фаз от мольной доли CO₂ при z₁ = 0.1; *б* – Разрез z₁ = 0.1 на тернарной диаграмме

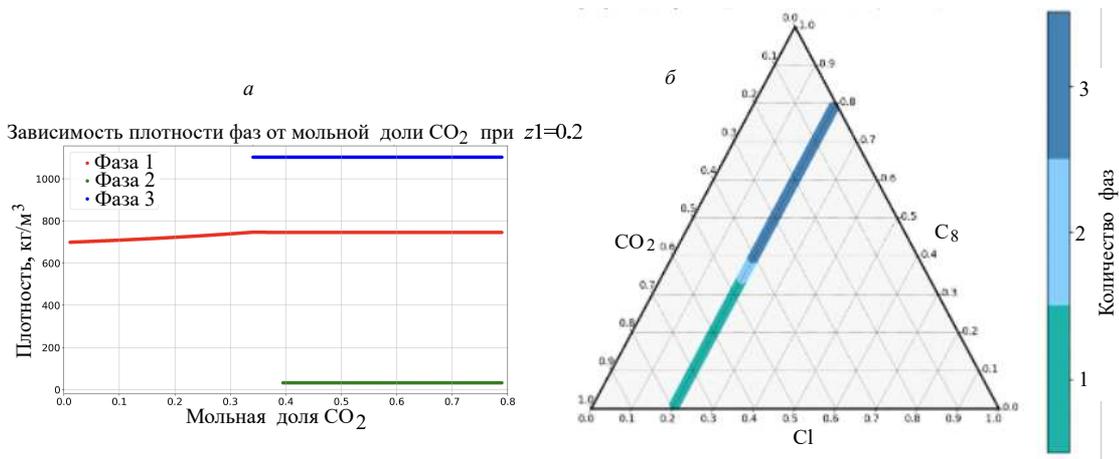


Рис. 4. *a* – Зависимость плотности фаз от мольной доли CO₂ при z₁ = 0.2; *б* – Разрез z₁ = 0.2 на тернарной диаграмме

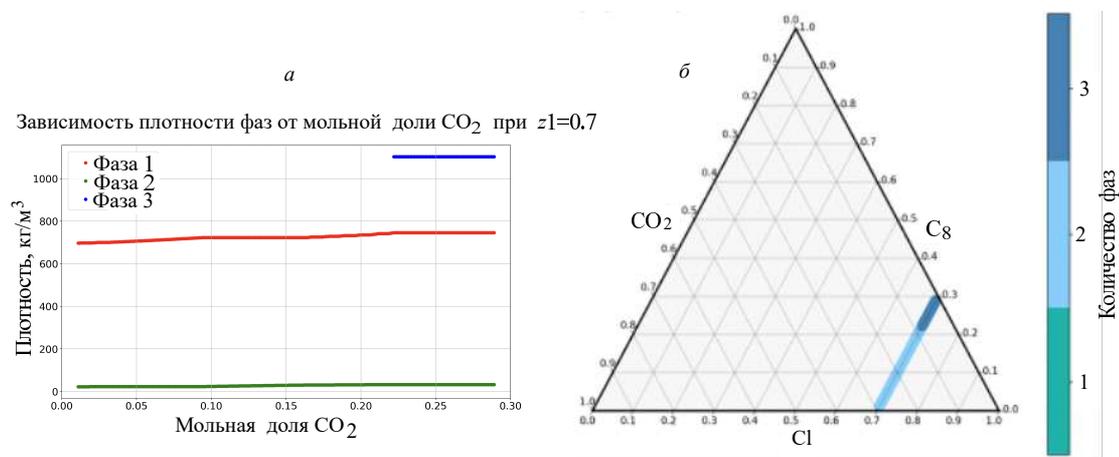


Рис. 5. *a* – Зависимость плотности фаз от мольной доли CO₂ при z₁ = 0.7; *б* – Разрез z₁ = 0.7 на тернарной диаграмме

255 К область трехфазного равновесия исчезает для этой системы. При увеличении давления третья фаза снова появляется (рис. 7). Таким образом, видно, что-

область существования трех равновесных фаз зависит от термобарических условий.

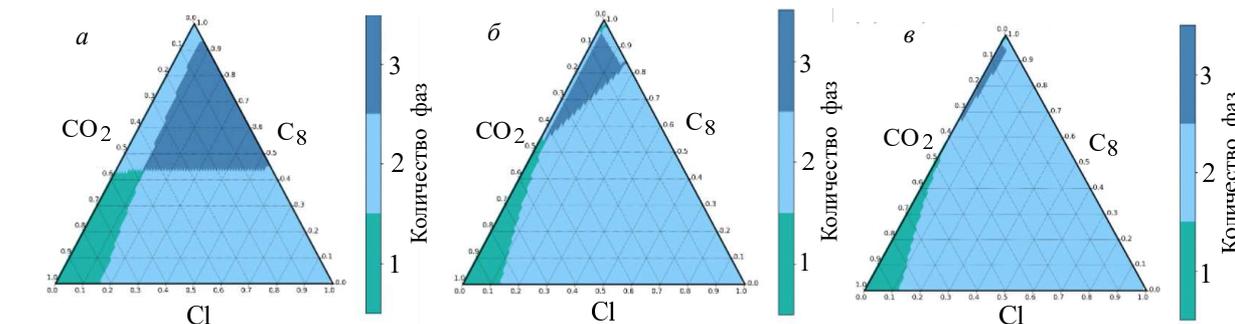


Рис. 6. Тернарные фазовые диаграммы для смеси CH_4 , C_8H_{18} , CO_2 при различных температурах а – $T = 230$ К, б – $T = 240$ К, в – $T = 255$ К

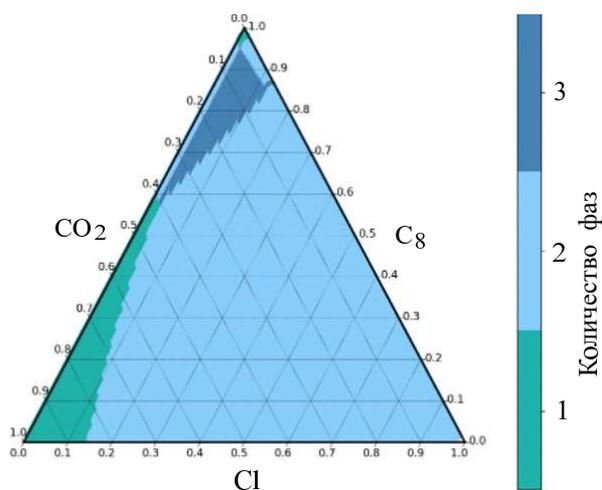


Рис. 7. Тернарная фазовая диаграмма для смеси CH_4 , C_8H_{18} , CO_2 при $T = 255$ К и $P = 2400$ кПа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было показано, что метод прямой минимизации энергии Гиббса применим для расчетов фазовых равновесий трехкомпонентных смесей углеводородов с диоксидом углерода. Результаты работы программы были качественно схожи с результатами другого способа численного моделирования.

Для расчетов была разработана специализированная программа на Python с использованием библиотеки `scipy`. Эта программа позволяет определить количество и плотности фаз, которые формируются при введении диоксида углерода в смесь углеводородов, решая задачу линейного программирования.

При подсчете вязкостей двухкомпонентных и трехкомпонентных систем с участием диоксида углерода, было получено, что закачка углекислого газа приводит к возникновению жидких фаз, вязкость которых больше, чем плотность исходной углеводородной системы. Это говорит о том, что образование трехфазных равновесий может приводить также и к негативным последствиям для добычи углеводородов, вместо ожидаемых позитивных. Именно поэтому моделирование таких систем очень полезно для прикладных задач.

- [1] Фахретдинов Р.Н. // Технологии повышения нефтеотдачи пластов. *Neftgaz.RU*. № 9 (2012).
- [2] Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО. Декарбонизация в нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России. М., 2021.
- [3] Трухина О.С., Синцов И.А. // Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов. **3**. 205. (2016).
- [4] Peng D.-Y., Robinson D.B. // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, N 1. 59 (1976).
- [5] Брусиловский А.И. // Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: «Грааль», 2002.
- [6] Исаева А.В., Доброжанский В.А., Хакимова Л.А., Подладчиков Ю.Ю. // Газовая промышленность. № 2 (812). 20 (2021).

- [7] Khakimova L., Isaeva A., Dobrozhanskiy V., Podladchikov Y. // Direct Energy Minimization Algorithm for Numerical Simulation of Carbon Dioxide Injection. SPE Russian Petroleum Technology Conference, Virtual, October 2021. SPE-206611-MS.
- [8] Исаева А.В., Бевзо М.О. // Вестник МГУ. Сер.3. (Физ., Астрон.). 78(6). (2023).
- [9] Danesh A. // PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Oxford, UK: Elsevier, 1998.
- [10] Quinones-Cisneros S.E., Blackburn M.B., Scriven L.E., Davis H.T. // Hydrocarbon Systems: Amendments to Previously Predicted Phase Diagrams.
- [11] Lohrenz J., Bary B.G., Clark C.R. // Calculating Viscosities of Reservoir fluids from Their Compositions. JPT. 1171. Oct. (1964).

Numerical modeling of two- and three-phase equilibria of mixtures of hydrocarbons and carbon dioxide

D. V. Selezneva

*Department of Physics of the Earth, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia
E-mail: selezneva.dv20@physics.msu.ru*

In the modern oil and gas industry, there is an increasing interest in the technology of injecting carbon dioxide into the reservoir. This method has become widespread not only because of its positive impact on the environment, but also because of its effectiveness in increasing oil production. When dissolved, the gas is able to lower the viscosity of the oil and, consequently, accelerate its flow. However, the effectiveness of the method depends on the phase behavior of mixtures of carbon dioxide and oils, the density and viscosity of the phases, and much more. In this paper, the method of direct energy minimization is used, which consists in finding the minimum value of the Gibbs energy for a system at constant temperature, pressure and composition.

PACS: 64.30.+t, 64.70.Fx

Keywords: multicomponent mixtures, phase equilibria, carbon dioxide injection, Peng-Robinson equation of state, minimization algorithm.

Received 01 June 2024.

Сведения об авторе

Селезнева Дарья Владимировна — студентка; e-mail: selezneva.dv20@physics.msu.ru.