

Численное моделирование парожидкостных равновесий тернарных смесей углеводородов и диоксида углерода

Д. В. Селезнева*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, кафедра физики Земли
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 06.06.2025; подписана в печать 17.09.2025)

В нефтегазовой отрасли закачка диоксида углерода в пласт рассматривается как перспективный метод повышения нефтеотдачи: при растворении в углеводородах снижается вязкость нефти и происходит процесс «разбухания», что улучшает эффективность вытеснения. При определённых значениях давления и температуры в системе может формироваться трехфазное равновесие — две жидкие фазы (обогащённая диоксидом углерода и обогащённая углеводородами) и газовая фаза, что серьёзно затрудняет применение классических итерационных алгоритмов расчета фазовых равновесий с тестами стабильности. В настоящей работе для определения границ областей двух-фазного и трехфазного равновесия был применён метод прямой минимизации свободной энергии Гиббса при фиксированных значениях давления и температуры; дополнительно были рассчитаны вязкости каждой из фаз с использованием модели Лоренца–Брея–Кларка, что позволило количественно оценить снижение вязкости нефтяной фазы.

PACS: 64.30.+t, 64.70.Fx

УДК: 536.71, 536.77, 544.344

Ключевые слова: многокомпонентные смеси, фазовые равновесия, закачка диоксида углерода, уравнения состояния, алгоритм минимизации.

ВВЕДЕНИЕ

В нефтегазовой отрасли закачка диоксида углерода в пласт рассматривается как эффективный метод повышения нефтеотдачи и одновременно инструмент утилизации углеродных выбросов [1, 2, 13]. Первые полевые испытания подобных технологий проводились ещё в 1960-х годах на Туймазинском месторождении в России, где в пласт вводили карбонированную воду с несколькими процентами CO_2 , что сразу дало заметный прирост добычи [3].

При этом успешность данного метода во многом определяется способностью диоксида углерода взаимодействовать с нефтью: растворяясь в жидкой фазе, газ снижает её вязкость и вызывает объёмное «набухание», что облегчает вытеснение нефти из пористого пространства. Однако термобарические условия в пластах могут приводить к крайне сложному фазовому поведению. В частности, при определенных температурах и давлениях смесь диоксида углерода и углеводородов может образовывать три фазы: паровую и две жидкие (одна обогащена CO_2 , другая — углеводородным компонентом), создавая так называемое LLV-равновесие. Наличие двух жидких фаз одновременно с газовой осложняет как процесс вытеснения, так и стадии сепарации на поверхности.

Фазовое поведение многокомпонентных флюидов играет решающую роль при анализе и проектировании технологических схем в нефтедобыче и нефтехимии. Введение CO_2 в углеводородную смесь нарушает привычный баланс фаз: в зависимости от давления и температуры система может переходить в двухфазное или

трёхфазное состояние. Это существенно усложняет задачу расчёта фазового равновесия, поскольку при трёхфазных системах необходимо одновременно учитывать взаимодействие всех трёх фаз.

Экспериментально получить полный массив данных для точной интерполяции поведения многокомпонентных смесей практически невозможно, поэтому в практике расчётов применяют уравнения состояния, а наиболее удобными оказываются кубические формы (зависящие от объёма). В настоящей работе в качестве модели реального газа использовано уравнение Пенга–Робинсона — модификация классического уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающая межмолекулярные взаимодействия и связывающая давление, температуру и молярный объём фазы через параметры A и B [4]. В явном виде для многокомпонентной системы оно записывается так:

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

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

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

$$a_i = \frac{0.42747 R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + W_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2,$$

$$W_i = 0.37964 + 1.542266 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2,$$

$$B = \sum_{i=1}^N x_i b_i, \quad b_i = \frac{0.077796 R T_{c,i}}{P_{c,i}},$$

где ω_i — ацентрический фактор, $T_{c,i}$ — критическая

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

температура, $P_{c,i}$ — критическое давление, x_i — мольная доля i -го компонента в смеси, N — количество компонентов в смеси, δ_{ij} — бинарные коэффициенты взаимодействия.

Традиционно расчёты фазового равновесия флюидов в пласте выполняются с помощью классических итерационных алгоритмов расчета фазовых равновесий и тестов устойчивости [5], которые при простых двухфазных системах (нефть–газ) работают надёжно, но при появлении нескольких жидких фаз, например в смесях CO_2 –нефть, испытывают серьёзные затруднения [6]: классический алгоритм вынужден заранее угадывать варианты фазовых разделений и часто не выявляет начало формирования третьей фазы из-за неточных начальных предположений о константах фазовых равновесий, что приводит к проблемам сходимости и искажённым границам фазовых переходов.

Применение прямой минимизации свободной энергии Гиббса, при котором равновесие определяется напрямую через минимизацию суммарной энергии системы без предварительных предположений о разбиении фаз, позволяет автоматически учитывать все возможные комбинации фаз и получать стабильные составы в областях LLV для систем CO_2 –углеводороды, избегая сбоев, характерных для классического итерационного алгоритма расчета. В контексте классических подходов к расчёту фазовых равновесий и тестам устойчивости (см. также фундаментальное изложение термодинамических основ и инженерных приложений в монографии [13]).

1. АЛГОРИТМ ПРЯМОЙ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА

В рамках настоящего исследования мы используем приём, пришедший из геохимии и петрологии: исходную нелинейную задачу минимизации свободной энергии Гиббса сводят к задаче линейного программирования. Ниже приведены основные идеи, поясняющие, как работает этот метод.

Полную энергию Гиббса многофазной системы, находящейся в термодинамическом равновесии при независимых переменных температуры T и давления P , можно записать в простой форме:

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

где G_{α} — энергия Гиббса фазы α приходящаяся на один 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 $G_{\alpha} = G_{\alpha}(T, p, x_{i,\alpha})$.

В состоянии равновесия система имеет минимальную энергию Гиббса. 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. Следовательно, в окончательном наборе мольных долей ненулевыми окажутся только те π_{α} , которые определяют состав фаз в равновесии при заданных T и P . Если принять суммарное число молей системы за единицу, то имеем:

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

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 мольная доля i -го компонента в смеси. При этом дополнительные ограничения на доли фаз и их составы определяются следующими неравенствами:

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

Нелинейная задача минимизации (3) с ограничениями (6) переводится в задачу линейного программирования путём дискретизации пространства возможных значений $x_{i,\alpha}$, что существенно облегчает программную реализацию алгоритма [7–9].

2. КОРРЕЛЯЦИЯ ЛОРЕНЦА–БРЕЯ–КЛАРКА

Для комплексной оценки влияния закачки CO_2 на реологические свойства углеводородных систем в дополнение к вычислению фазовых плотностей и составов фаз был выполнен расчёт вязкости каждой из фаз по эмпирической корреляции Лоренца–Брея–Кларка.

Для каждой фазовой точки вычисляется молярная плотность:

$$\rho^{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i M_i}{V^{\phi}},$$

где x_i — мольная доля i -го компонента, M_i — его молярная масса, V^{ϕ} — молярный объём фазы.

Далее вычисляется коэффициент λ :

$$\lambda = \left(\sum_i x_i T_{c,i} \right)^{1/6} \left(\sum_i x_i M_i \right)^{-1/2} \left(\sum_i x_i P_{c,i} \right)^{-2/3},$$

где $T_{c,i}$ и $P_{c,i}$ — критическая температура и давление компонента i . Для каждого компонента вводится приведённая температура:

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}},$$

где T — абсолютная температура системы. «Нулевая» вязкость каждого компонента задаётся:

$$\mu_{0,i} = \begin{cases} \frac{17.78 \times 10^{-5} (4.58 T_{r,i} - 1.67)^{5/8}}{\lambda}, & T_{r,i} > 1.5, \\ \frac{34 \times 10^{-5} T_{r,i}^{0.94}}{\lambda}, & T_{r,i} \leq 1.5. \end{cases}$$

Затем усредняется «нулевая» вязкость для всей фазы:

$$\mu_0 = \frac{\sum_i x_i \mu_{0,i} \sqrt{M_i}}{\sum_i x_i \sqrt{M_i}}.$$

Критическая плотность компонента:

$$\rho_{c,i} = \frac{1}{V_{c,i}}, \quad (7)$$

где $V_{c,i}$ — критический молярный объём i -го компонента. Приведённая плотность фазы:

$$\delta = \frac{\rho^\phi}{\sum_{i=1}^N x_i \rho_{c,i}} = \frac{(\sum_{i=1}^N x_i M_i) / V^\phi}{\sum_{i=1}^N x_i (1/V_{c,i})}. \quad (8)$$

Остаточная вязкость задаётся полиномом:

$$\mu_{\text{res}} = a_1 + a_2 \delta + a_3 \delta^2 + a_4 \delta^3 + a_5 \delta^4,$$

где константы a_1 – a_5 заданы эмпирически в работе [10]. Наконец, динамическая вязкость фазы:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{res}}^4 - 10^{-4}}{\lambda} + \mu_0,$$

Такой подход позволяет не только количественно определить величину снижения вязкости нефтяной фазы при растворении CO_2 , но и проанализировать изменение вязкости газовой и второй жидкой фазы в LLV-областях. В дальнейшем эти данные могут использоваться для оценки эффективности вытеснения нефти и оптимизации технологических параметров процесса.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчёта параметров фазовых равновесий, определения вязкостей фаз и построения фазовых диаграмм был создан программный модуль на языке

Python, реализующий алгоритм прямой минимизации энергии Гиббса. В качестве уравнения состояния применяется описанное выше уравнение Пенга–Робинсона. Исходные параметры компонентов — критические температуры и давления, ацентрические факторы, коэффициенты бинарных взаимодействий и другие — были взяты из таблиц в работе [11] и сведены в таблицы 1, 2.

Таблица 1. Параметры компонентов

Компонент	M , г/моль	T_c , К	P_c , МПа	ω
CH_4	16.04	190.6	4.59	0.0115
C_3H_8	44.10	369.83	4.24	0.1523
CO_2	44.01	304.19	7.38	0.2276
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	226.44	723.0	1.40	0.7174

Таблица 2. Бинарные коэффициенты взаимодействия k_{ij}

k_{ij}	CH_4	CO_2	C_3H_8	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$
CH_4	0.0000	0.1070	0.0140	0.0400
CO_2	0.1070	0.0000	0.1241	0.1000
C_3H_8	0.0140	0.1241	0.0000	0.0250
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	0.0400	0.1000	0.0250	0.0000

Как показано в работе [12], добавление CO_2 к углеводородным смесям приводит к формированию LLV-равновесий. Чтобы проверить точность метода минимизации энергии Гиббса, в настоящей работе воспроизводились фазовые диаграммы «давление–состав» для систем C_3H_8 – CO_2 – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ и CH_4 – CO_2 – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при тех же термобарических условиях, что и в работе [12]. В литературе в качестве «нефти» брались следующие фиксированные молярные соотношения:

- 37.5% C_3H_8 и 62.5% $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при $T = 294$ К,
- 85.0% C_3H_8 и 15.0% $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при $T = 310$ К,
- 10.7% CH_4 и 89.3% $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при $T = 305$ К.

На рис. 1 и 2 представлены фазовые диаграммы «давление–состав» для смеси C_3H_8 , CO_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при 294 К и 310 К соответственно.

На рис. 3 представлены фазовые диаграммы «давление–состав» для смеси CH_4 , CO_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ при $T = 310$ К.

Сопоставление результатов расчёта с данными [12], где фазовое поведение исследовали методом численного моделирования на базе уравнения Пенга–Робинсона, демонстрирует их качественное совпадение. В работе [12] не приведены исходные параметры чистых веществ и бинарные коэффициенты взаимодействия k_{ij} , использованные авторами при расчётах

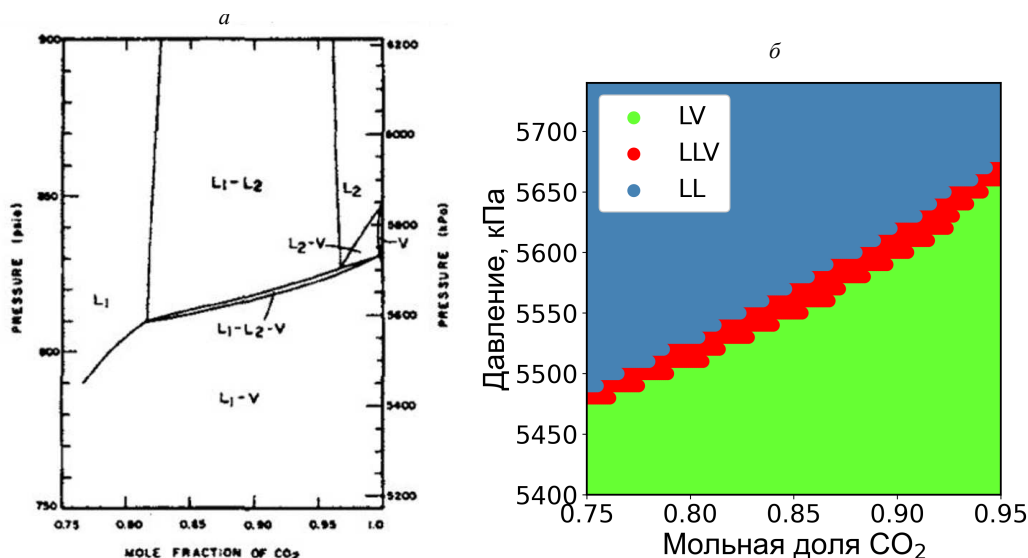


Рис. 1. Фазовая диаграмма «давление–состав» для смеси C_3H_8 , CO_2 , $C_{16}H_{32}$, включающей в состав 37.5% C_3H_8 и 62.5% $C_{16}H_{32}$. *a* — по данным [12]; *б* — построенная методом прямой минимизации энергии Гиббса.

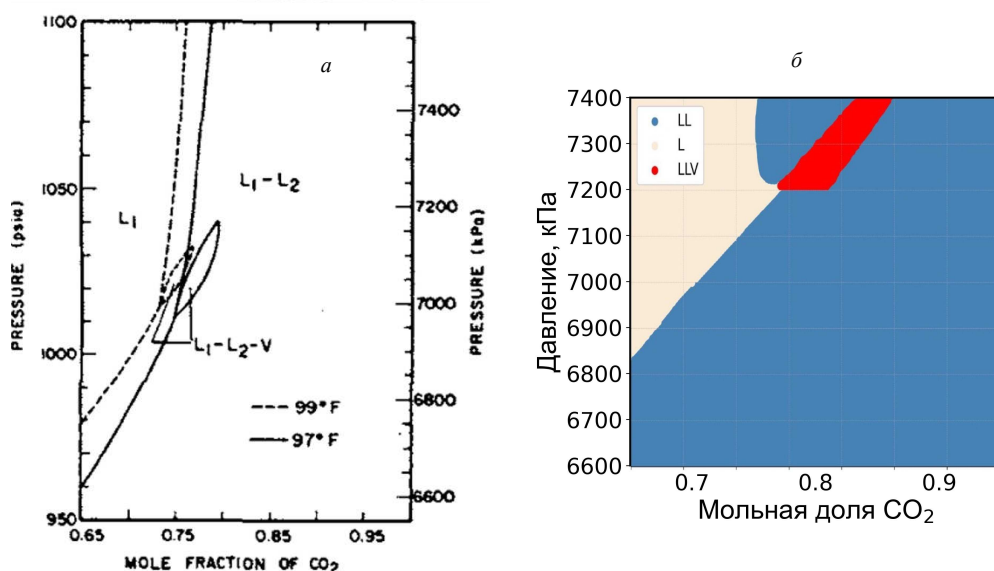


Рис. 2. Фазовая диаграмма «давление–состав» для смеси C_3H_8 , CO_2 , $C_{16}H_{32}$, включающей в состав 85% C_3H_8 и 15% $C_{16}H_{32}$, $T = 310$ К. *a* — по данным [12]; *б* — строенная методом прямой минимизации энергии Гиббса.

по уравнению Пенга–Робинсона. В настоящей работе критические параметры, ацентрические факторы и k_{ij} были взяты из [11] и приведены в табл. 1, 2. Соответственно наблюдаемые расхождения на рисунках «б» (в частности, смещение границ фазовых областей при малых и больших давлениях на рис. 1, б, а также появление области LL ниже LLV на рис. 3, б) могут быть обусловлены отличиями в наборе параметров уравнения состояния по сравнению с неуказанными в [12].

Кроме того, ломаные контуры границ фаз на рисунках «б» являются следствием конечной дискретизации по составу при сведении задачи минимизации энергии

к линейному программированию. В настоящей работе использовалась дискретизация по составу с шагом $\Delta z = 0.001$. При уменьшении шага границы сглаживаются, однако вычислительная нагрузка возрастает. В рамках настоящей работы проверялось, что уточнение дискретизации качественно не меняет топологию фазовых областей, а лишь сглаживает их очертания; основной вывод о наличии LLV-областей сохраняется. Это подтверждает надёжность применения прямой минимизации свободной энергии Гиббса для воспроизведения сложных фазовых переходов в системах углеводороды– CO_2 .

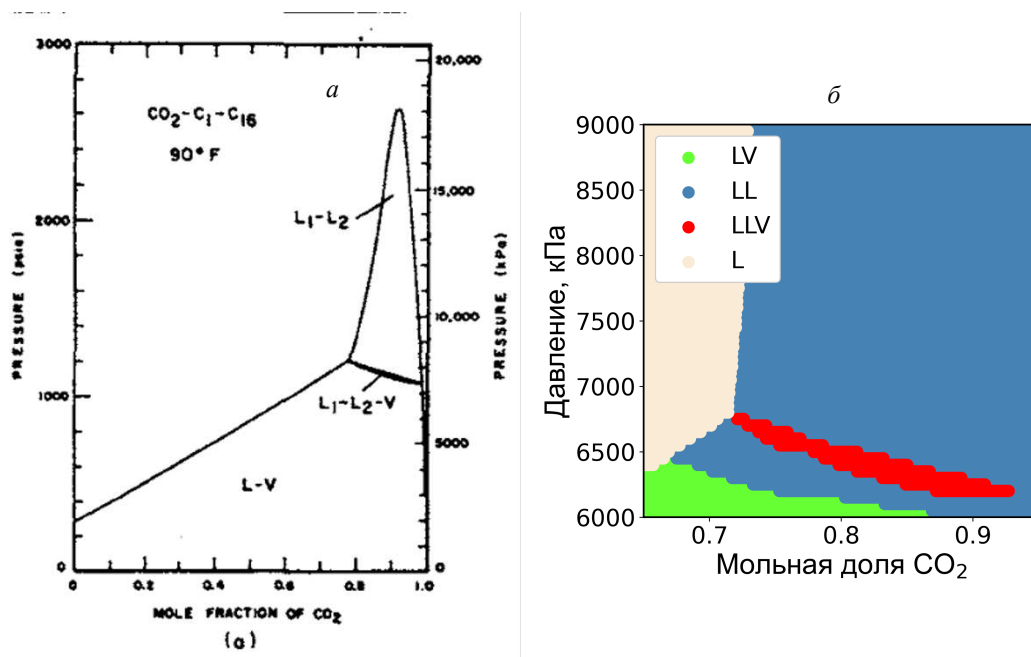


Рис. 3. Фазовая диаграмма «давление–состав» для смеси CH₄, CO₂, C₁₆H₃₂, включающей в состав 10.7% CH₄ и 89.3% C₁₆H₃₂, $T = 305$ К. *a* — по данным [12]; *б* — построенная методом прямой минимизации энергии Гиббса.

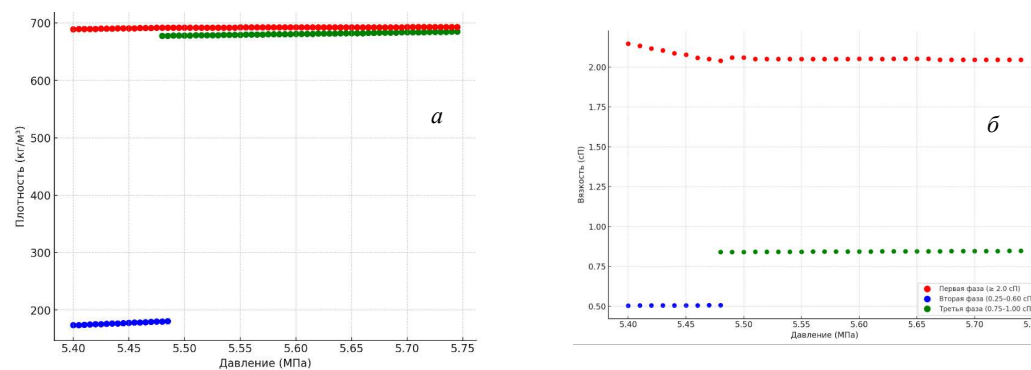


Рис. 4. *a* — Зависимость плотности фаз от мольной доли CO₂ при $z_1 = 0.85$; *б* — Зависимость вязкости фаз от мольной доли CO₂ при $z_1 = 0.85$

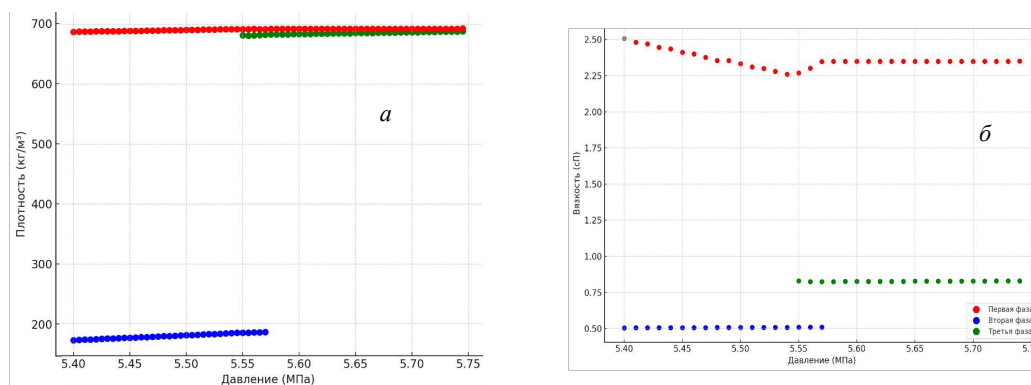


Рис. 5. *a* — Зависимость плотности фаз от мольной доли CO₂ при $z_1 = 0.7$; *б* — Разрез $z_1 = 0.7$ на тернарной диаграмме

Для оценки эффективности метода закачки диоксида углерода были выполнены расчёты фазовых плотностей и вязкостей для трёхкомпонентных систем с CO_2 . Результаты представлены на рис. 4 и 5. Плотности фаз при мольной доле CO_2 $z = 0.75$ показаны на рис. 4, а, а соответствующие вязкости — на рисунке 4б. Аналогичные зависимости при $z_1 = 0.85$ приведены на рис. 5, а, б.

На рис. 4, а и 5, а видно, что при обеих концентрациях CO_2 жидкая фаза разделяется на две отдельные: одна обогащена CO_2 , другая — углеводородным компонентом. При этом плотности обеих фаз остаются близкими (разница менее 5%), тогда как рис. 4, б и 5, б демонстрируют, что их вязкости отличаются примерно в два раза.

Это ключевое наблюдение: из-за различия по вязкости две жидкие фазы текут с разной скоростью, и моделирование их как единой фазы может приводить к значительным погрешностям при прогнозе течения и вытеснения нефти. Учёт разделения фаз и корректный расчёт их вязкостей необходимы для адекватного описания процессов закачки CO_2 и оптимизации технологических параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрировано, что прямой метод минимизации свободной энергии Гиббса

можно надёжно применять для расчётов фазовых равновесий в трёхкомпонентных смесях углеводородов с диоксидом углерода. Разработанный на языке Python программный модуль с использованием библиотеки `scipy.optimize.linprog` успешно решает линейную задачу минимизации, автоматически определяя количество, состав и плотности фаз при заданных давлении и температуре. Валидация на примерах систем $\text{CO}_2/\text{C}_3/\text{C}_{16}$ и $\text{CO}_2/\text{C}_1/\text{C}_{16}$ показала качественное и количественное совпадение с классическими расчётами по уравнению Пенга–Робинсона и результатам [12].

Для более полной оценки влияния закачки CO_2 на динамику вытеснения были дополнительно рассчитаны вязкости фаз по корреляции Лоренца–Брея–Кларка. Выявлено, что две жидкие фазы в LLV-области имеют близкие плотности (разница менее 5%), но их вязкости могут различаться почти в два раза. Это существенно сказывается на течении фаз в пористой среде и приводит к потенциальным ошибкам при использовании однородной модели жидкости.

Помимо основного программного модуля, представленного в статье, в него заложена возможность расширения состава смеси за счёт добавления новых компонентов. Следующим шагом может стать интеграция динамических моделей массопереноса и теплопередачи. Полученные результаты подчёркивают важность учёта трёхфазных равновесий при разработке эффективных методов повышения нефтеотдачи и безопасного хранения диоксида углерода.

-
- [1] Фахретдинов Р. Н. // Технологии повышения нефтеотдачи пластов. Neftegaz.RU (2012), № 9.
 - [2] Декарбонизация в нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России, Центр энергетики Московской школы управления «Сколково», 2021.
 - [3] Трухина О. С., Синцов И. А. // Газовая промышленность, № 3 (812), 205 2016.
 - [4] Peng D.-Y., Robinson D. B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**, 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., Dobrozhanский V., Podladchikov Y. «Direct Energy Minimization Algorithm for Numerical Simulation of Carbon Dioxide Injection», SPE-206611-MS, SPE Russian Petroleum Technology Conference, Virtual (October 2021).
 - [8] Исаева А. В., Бевзо М. О. Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **78**(6), 200–210 (2023).
 - [9] Исаева А. В. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия 80(1). (2025).
 - [10] Lohrenz J., Bary B. G., Clark C. R. // J. Pet. Technol. **16**, 1171 (1964).
 - [11] Danesh A. // PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, Elsevier, Oxford UK, 1998.
 - [12] Larson L. L., Silva M. K., Taylor M. A., Orr F. M. "Temperature Dependence of L1/L2/V Behavior in CO_2 /Hydrocarbon Systems." SPE Res Eng 4 (1989): 105–114.
 - [13] Firoozabadi A. Thermodynamics and Applications in Hydrocarbon Energy Production / A. Firoozabadi. 1st ed. New York : McGraw Hill Education, 2016. 549 p. ISBN 978-0-07-184330-0

Numerical modeling of vapor-liquid equilibria of ternary 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 oil and gas industry, carbon dioxide injection into the reservoir is considered a promising method for enhancing oil recovery: when dissolved in hydrocarbons, the viscosity of oil decreases and a swelling process occurs, which improves the efficiency of displacement. At certain values of pressure and temperature, a three-phase equilibrium can form in the system - two liquid phases (enriched in carbon dioxide and enriched in hydrocarbons) and a gas phase, which seriously complicates the use of classical iterative algorithms for calculating phase equilibria with stability tests. In this paper, the method of direct minimization of the Gibbs free energy at fixed values of pressure and temperature was used to determine the boundaries of the regions of two-phase and three-phase equilibrium; in addition, the viscosities of each phase were calculated using the Lorenz-Bray-Clark model, which made it possible to quantitatively estimate the decrease in the viscosity of the oil phase.

PACS: 64.30.+t, 64.70.Fx

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

Received 06 June 2025.

Сведения об авторах

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