УДК 622.2

СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЕНГА-РОБИНСОНА

© 2011 В.И. Фаловский ¹, А.С. Хорошев², В.Г. Шахов²,

 1 ОАО "Гипровостокнефть", Самара 2 Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 13.12.2010

В данной статье рассмотрены подходы к описанию фазового поведения углеводородных систем, отмечены недостатки таких подходов и предложен вариант их преодоления. Ключевые слова: фазовые превращения, уравнение состояния, равновесное состояние, чистый компонент, критические параметры остатка.

В течение последних десятилетий во всем мире проводятся интенсивные исследования, направленные на развитие методов описания фазового поведения систем природных углеводородов. В значительной степени такая ситуация определяется необходимостью повышения качества проектирования разработки и обустройства нефтяных и газоконденсатных месторождений, определения оптимальных технологических условий промысловой подготовки, транспорта и заводской переработки добываемого сырья.

Выделяют три основных направления, преобладавших в разное время при математическом моделировании парожидкостного равновесия нефтегазоконденсатных смесей.

- 1. Использование принципа соответствующих состояний [1,2]. Этот полуэмпирический подход активно применялся до середины 70-х годов.
- 2. Разработка комбинированных методов, основанных на применении уравнения состояния для описания свойств паровой фазы и теории регулярных растворов для расчета коэффициентов активности компонентов смеси в жидкой фазе [1, 3]. Данные методы имеют ограниченное применение к природным смесям.
- 3. Применение единых уравнений для описания свойств сосуществующих равновесных фаз. Метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе.

Расчет фазового равновесия с использованием уравнений состояния основан на строгом приФаловский Вячеслав Иванович, кандидат технических наук, заведующий отделом исследования нефтей.

Е-mail: Vyacheslav.Falovskiy@giprovostokneft.ru.

Хорошев Александр Сергеевич, аспирант кафедры аэрогидродинамики. Е-mail: Khoroshev-aleksandr@yandex.ru.

Шахов Валентин Гаврилович, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой аэрогидродинамики.

Е-mail: Shakhov@ssau.ru.

менении классических положений термодинамики многокомпонентных систем — равенстве химических потенциалов (летучестей) компонента смеси во всех сосуществующих фазах [4].

Для чистого вещества уравнение состояния одновременно описывает свойства паровой и жидкой фаз на линии насыщения. Для многокомпонентной системы уравнение состояния является термодинамической моделью равновесных паровой и жидкой фаз в отдельности. К достоинствам аппарата уравнений состояния относится также возможность расчета фазового равновесия смесей, состоящих как из углеводородов различного строения, так и многих неуглеводородных веществ.

Однако, невозможно использование строгих уравнений состояния в связи со сложным составом нефтяных и газовых систем. В связи с этим получили широкое распространение эмпирические уравнения состояния.

К настоящему времени предложено большое число эмпирических уравнений состояния для описания свойств систем природных углеводородов. В инженерной практике наиболее широкое применение нашли два вида: многокоэффициентные и кубические [4]. Многокоэффициентные уравнения достаточно сложны, для получения корней этих уравнений требуются итерационные процедуры [1, 5, 6]. Для инженерных расчетов более удобными являются кубические (относительно объема) уравнения состояния, которые не только не уступают, но и превосходят многокоэффициентные уравнения по точности предсказания термодинамических свойств чистых веществ и их смесей. Сравнение точности моделирования свойств углеводородных систем по различным уравнениям проведено А.И Брусиловским [4].

Очевидно, что повышение точности расчетов параметров нефтегазоконденсатных смесей ак-

туально и в настоящее время, поскольку, чем выше точность и область применения модели, тем меньше количество необходимых (как правило, очень трудоемких) экспериментов.

Специфические трудности при исследовании нефти являются следствием большого количества компонентов, входящих в ее состав. И если методы определения содержания легких компонентов в смеси развиты довольно хорошо, то тяжелые обычно выделяют в так называемый остаток. Свойства остатка у каждой нефти различны. Более того, на ранних этапах развития хроматографии, когда глубина анализа состава нефтей ограничивалась гептанами или октанами, а более тяжелые углеводороды выделялись в остаток, при расчете равновесных составов получалось, что в газе содержится заметное количество "остатка". Очевидно, что "остаток" в газе и "остаток" в жидкой фазе имеют совершенно различный состав, а, следовательно, и свойства. Для того чтобы исправить ситуацию приходилось разбивать нефть и остаток на псевдокомпоненты. Вопрос разделения нефти на псевдокомпоненты специально изучался рядом авторов.

Э.С. Гервиц и В.Г. Скрипка предложили разбивать нефть на достаточно широкие фракции, выбираемые на основании кривой фракционного состава. Фракционный состав нефтей и конденсатов авторы предлагают определять с помощью хроматографического метода имитированной дистилляции [7].

В работе [8] показано, что без заметного ущерба для качества описания нефтяных систем с помощью уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга узкие фракции можно рассматривать как однородные жидкости с усреднёнными параметрами. Получено хорошее соответствие расчётов многоконтактных процессов вытеснения нефти газом с использованием разбива нефти на 4 и 17 компонентов. Давление принималось равным 10 и 15 МПа, температура —350°К.

В работе [9] изучен вопрос о влиянии количества псевдокомпонентов на качество описания фазового поведения нефтей. С помощью уравнения Пенга-Робинсона рассчитаны диаграмма давление-температура для трёх сырых нефтей. Компонентами рассматривались фракции, отобранные при дистилляции нефтей через равные температурные интервалы, а также кубовый остаток, имеющий температуру кипения свыше 370°С. Две нефти представлены как шести-, а третья - в качестве восьмикомпонентной системы. Результаты расчётов, соответствующие этим представлениям, приняты за контрольные. С ними сравнивались диаграммы, рассчитанные для случаев, когда число псевдокомпонентов уменьшалось за счёт объединения двух и более фракций в одну. Получены данные в интервале температур до 650 °С и давлений - до 4-10 МПа. Наименьшее расхождение с контрольными диаграммами получено при слиянии фракций, находящихся в начале или середине температурного интервала. Объединение остатка с наиболее высококипящей фракцией делает результаты расчётов существенно отличными от контрольных.

Изучение рассматриваемой проблемы проводилось также авторами [10]. При этом использовались как результаты собственных экспериментов по исследованию фазовых равновесии в 9 газонефтяных системах, так и данные других авторов для трёх систем. Этот массив данных был использован для подбора параметров в уравнениях состояния Пенга-Робинсона и Зюдкевича-Джоффа-Редлиха-Квонга. С их помощью удовлетворительного описания фазового поведения упомянутых систем удалось добиться при разделении фракции С₇₊ на 4-9 псевдокомпонентов, причём необходимое количество составляющих тяжёлой нефтяной фракции растёт с увеличением интенсивности массообмена из нефти в газ высокого давления. Рассмотрены давления до 40 МПа, а температуры – до 110 °C.

В работе [11] предпринята попытка улучшить качество описания поведения углеводородных смесей с помощью уравнений состояния путём деления тяжёлых фракций на псевдокомпоненты. Составы фракций рекомендуется описывать с помощью дискретного гамма-распределения. К недостаткам этого метода следует отнести его, во многом, формальный характер и большое количество псевдокомпонентов (до 20 для нефтяных остатков).

Псевдоизация состава, невозможность получения данных о компонентном составе тяжёлых нефтяных остатков порождает, в свою очередь, проблему расчёта псевдокритических параметров выбранных составляющих системы.

В настоящее время существует несколько корреляций для расчета псевдокритических параметров фракции С₇₊ дебутанизированного конденсата по минимальному массиву исходных данных [1, 12]. Последний включает в себя сведения о температура кипения, молекулярной массе, плотности. Однако, указанные эмпирические зависимости столь различны по структуре, что вряд ли стоит ожидать их однозначности в каком-либо конкретном случае. Кроме того, следует учитывать, что составы нефтяных и конденсатных остатков могут существенно различаться. Это становится наглядным при анализе условий равновесия нефти с газом высокого давления. В пласте соотношения компонентов, составляющих фракцию C_{7+} в газовой шапке и нефтяной оторочке, значительно отличается [2.13]. Данная фракция практически полностью попадает в дебутанизированный конденсат в процессе добычи газа и подготовки его к транспорту.

Получение данных о давлении насыщенных паров тяжёлых нефтяных фракций также представляет собой значительные затруднения, поэтому для них рекомендуется расчёт ацентрического фактора по приближенной формуле Эдмистера [1], средняя погрешность которой оценивается в 16.5%.

Данные о коэффициентах парного взаимодействия двуокиси углерода с фракциями C_{7+} или их составляющими носят отрывочный характер, Сведений в литературе о каких-либо систематизациях или закономерностях в этой области не обнаружено.

Все выше перечисленные подходы к разбиению состава имеют один большой недостаток — отсутствие четкого алгоритма подбора критических параметров псевдокомпонентов для произвольной углеводородной смеси. Построение приемлемой модели для описания фазового равновесия носит во многом случайный характер и в значительной мере зависит от опыта, квалификации и в конечном итоге от интересов исследователя.

Широкое развитие хроматографических методов имитированной дистилляции позволяет получить более глубокие и воспроизводимые данные по составу нефти. Ведущие фирмы в области исследования нефтей имеют методическую базу, позволяющую проводить анализ природных углеводородных систем до \mathbf{C}_{36+} и далее, с другой стогроны выростли и возможности ЭВМ. В связи с этим появляется возможность отойти от практики разбиения на псевдокомпоненты, и использовать чистые компоненты с известными критическими параметрами и физическими свойствами. Такой подход позволит избавиться от вышеуказанных недостатков.

При моделировании процесса фазовых превращений углеводородных смесей необходимы критические параметры каждого компонента, входящего в состав. Проблема задания критических параметров остатка сохраняется. С физической точки зрения трудно ввести и определить критические давление и температуру, а также ацентрический фактор остатка. Достаточно точно можно определить лишь молярную массу остатка расчетом по составу определяемой части и, определенной экспериментально, молярной массе нефти (конденсата). Недостающие значения можно получить, рассматривая их как параметры при адаптации уравнения состояния к экспериментальным PVT соотношениям. Наиболее часто поведение углеводородных смесей описывают с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона [14,15].

Покажем на примере, как может быть реализован предложенный алгоритм.

Стандартная форма уравнения состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}.$$
 (1)

Используемые обозначения.

P	давление
V	молярный объем
Т	температура
R	универсальная газовая постоянная
T_r	относительная температура (T/T_c)
P_r	относительное давление (P/P_c)
T_c	критическая температура
P_c	критическое давление
ω	ацентрический фактор
k_{ij}	коэффициент бинарного взаимодействия (между і-ым и ј-ым компонентом)
${\mathcal Y}_i$	мольное содержание компонента в смеси

Параметры:

$$a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{P} \,; \tag{2}$$

$$b = b_0 \frac{R T_c}{P_c}; (3)$$

 $a_0 = 0.45724$, $b_0 = 0.07780$;

$$\alpha = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2\right)\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2; (4)$$

$$A = a\alpha \frac{P}{R^2 T^2} = a_0 \alpha \frac{P_r}{T_r^2};$$
 (5)

$$B = b \frac{P}{R T} = b_0 \frac{P_r}{T_r}; \tag{6}$$

Уравнение может быть преобразовано в виде полинома:

(14)

$$z^{3} - (1-B)z^{2} + (A-3B^{2} - 2B)z - (AB-B^{2} - B^{3}) = 0$$
(7)

где z – коэффициент сжимаемости $z=\frac{PV}{RT}$.

Правила смешения для параметров в много-компонентных системах имеет вид [1,4]:

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}; \qquad (8)$$

$$b = \sum y_i b_i; \tag{9}$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i(a\alpha)_j};$$
 (10)

$$A = \sum \sum y_i y_j A_{ij}; \qquad (11)$$

$$B = \sum y_i B_i; \tag{12}$$

$$A_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \sqrt{A_i A_j} \; ; \tag{13}$$

Для расчета представим исследуемый пластовый флюид в виде смеси из 14 компонентов (табл. 1). Под маркировкой C_n (n – число от 1 до 10) объединены углеводороды с количеством атомов углерода п. Иногда смесь разбивают на псевдокомпоненты, то есть группу из нескольких элементов рассматривают как чистый компонент со своими свойствами. В нашем случае такого произвольного деления производиться не будет. В остаток выделяются все остальные компоненты смеси.

Коэффициенты бинарного взаимодействия [16, 17]:

Если мы имеем в своем распоряжении состав и не менее трех экспериментальных точек PVT соотношений (P_1 , V_1 , T_1), (P_2 , V_2 , T_2), (P_3 , V_3 , T_{31}) для исследуемой смеси, то можно составить систему, состоящую из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными T_c^{ocm} , P_c^{ocm} , ω^{ocm} :

$$P_{i} = \frac{RT_{i}}{V_{i} - b(T_{c}^{ocm}, P_{c}^{ocm})} - \frac{a(T_{c}^{ocm}, P_{c}^{ocm})\alpha(T_{c}^{ocm}, \omega^{ocm})}{V_{i}^{2} + 2b(T_{c}^{ocm}, P_{c}^{ocm})V_{i} - b(T_{c}^{ocm}, P_{c}^{ocm})^{2}}; i = \overline{1,3};$$
(15)

Таблица 1. Соответствие между индексами i,j в уравнениях (1)-(13) и компонентами смеси

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H ₂ S	CO_2	N ₂	C_1	C_2	C_3	C_4	C ₅	C_6	C ₇	C ₈	C ₉	C_{10}	С ₁₁₊ (остаток)

Таблица 2. Компонентный состав пластовой нефти

	Мольное
	содержание, %
H_2S	0.84
CO_2	0.61
N_2	1.22
C1	54.53
C2	7.64
C3	5.4
C4	3.37
C5	3.02
C6	1.58
C7	2.58
C8	2.34
C9	1.6
C10	1.69
C11+	14.58
(остаток)	14.38

В качестве примера рассмотрим нефть одного из месторождений Казахстана. В работе использованы данные, полученные в отделе исследования нефтей ОАО "Гипровостокнефть" (табл. 2 и 3.).

Понятно, что ввиду нелинейности системы она будет иметь не одну тройку решений. Для нескольких, представленных ниже, углеводородных смесей нашлось только по одной тройке, имеющих физический смысл (положительные и действительные). В табл. 4 представлены решения, как видно только третья тройка корней удовлетворяет физическому смыслу критических параметров, она и будет использована в уравнении состояния.

После определения критических параметров остатка мы имеем все данные для записи уравне-

Таблица 3. Экспериментальные PVT соотношения

P_i , am	V_i , см $^3/$ моль	T_i , ${}^{\circ}K$
311,2	117,02	340,5
281,6	118,22	340,5
253,1	119,41	340,5

Таблица 4. Корни, полученные при решении системы (15)

№ n/n	P_c^{ocm} , am	$\omega^{^{ocm}}$	T_c^{ocm} , °K
1	8,556	-5,80	321,2
2	73,83	6,3	-0,21
3	12,5	5,24	489

Таблица 5. Сравнение экспериментальных данных с расчетными

	P_i , a	P_i , am			Расхождение между	GTIG
№	эксперимент	модель	V_i , $c m^3 / m o л b$	T_i , ° K	экспериментальным и модельным значением P_i	СКО, %
1	311,2	307,6	117,02	340,5	3,6	
2	281,6	288,0	118,22	340,5	6,4	4.2
3	253,1	270,3	119,41	340,5	17,2	4,2
4	339,8	329,0	115,82	340,5	10,8	

Таблица 6. Сравнение экспериментальных данных давления насыщения с расчетными

Индекс нефти	Давление насыщения экспер., Ps ати	Плотность разгазированной нефти, р, г/см3	СКО, %, мод.	Давление насыщения расчетное, Рѕрасч., ати	Ps-Pspacч, %
A	193.5	0.80	0.6	193	0.26
Б	149.23	0.80	7.84	139	6.71
В	171.1	0.82	3.57	181	5.85
Γ	225	0.85	0.41	261	16
Д	80.3	0.83	6.5	75	6.6
Е	34	0.83	6.9	36	5.88
Ж	56.2	0.84	8.8	46	18.15
3	57.4	0.86	4.36	51	11.11
И	56	0.87	3.2	62	10.7

ния состояния Пенга-Робинсона для определения PVT соотношений. Расхождения между экспериментом и моделью представлены в табл. 5.

В качестве объектов рассмотрения выбрано несколько нефтей различных месторождений Российской федерации и Республики Казахстан. В таблице 6 каждой из них соответствует свой индекс. Для оценки точности интерполяции использовалось СКО между экспериментальным и модельным значением давления, для оценки прогностических свойств рассчитаны и сравнены с экспериментом давление насыщения при пластовой температуре. Расчет фазового равновесия производился методом последовательных приближений [1, 4].

Опробование подхода показало зависимость результатов моделирования от точности результатов замера PV кривой. Использование современной хроматографической аппаратуры предусматривает также применение PVTустановок, позволяющих получать данные достаточной точности.

Как видно из табл. 6, чем лучше эмпирическая кривая ложится на экспериментальные точки, тем точнее получаются результаты. Также следует заметить, что точность интерполяции PVT точек уравнением состояния напрямую зависит от качества экспериментальных данных.

Таким образом можно сказать, что повышение качества измерительных средств и приборов для PVT исследований позволит уйти от экспер-

тных оценок при моделировании равновесных состояний и минимизировать волевое воздействие исследователя на этот процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М.: Недра, 1984. 264 с.
- 2. *Степанова Г.С.* Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. М.: Недра, 1974. 224 с.
- Гуревич Г.Р., Ширковский А.И. Аналитические методы исследования парожидкостного состояния природных углеводородных газов // ОИ, сер.: Добыча. М.: ВНИИОЭНГ, 1975. 135 с.
- Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: "Грааль", 2002. 575 с.
- Бенедикт М., Вебб Г., Рубин Л. Эмпирическое уравнение для выражения термодинамических свойств легких углеводородов и их смесей // Фазовые равновесия легких углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1958. С. 4-10.
- Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. М.: Недра. 1986. 191 с.
- Гервиц Э.С., Скрипка В.Г. Хроматографический методопределения фракционного состава нефтей и кон-

- денсатов и разделение их на "условные компоненты" // Сб. научн. тр. ВНИИ. М., 1983. Вып. 83. С. 38-45.
- 8. Schlipper A.G. Simulation of compositional processes: the use of pseuducomponents in eqation-of-state calculations // SPE Reservoir Eng. 1986. 1. No. 5. P. 441-452.
- 9. *Gonzales E., Colonomos P., Rusinek J.* A new approach for caracterising oil fractions and for selecting pseudocomponents of hydrocarbons // J. Can. Petrol. Technol. 1986. 25, No. 2. P. 78-84.
- Coats K.H., Smart G.T. Application of regression-based EOS PVT program to laboratory data // SPE Reservoir Eng.. 1986. 1. No. 3. P. 277-299.
- 11. *Brule M.R., Kumar K.H., Watansiri S.* Caracterisation methods improve phase-behavior predictions // Oil and Gas J. 1985. 83, No. 6. P. 87-93.
- 12. *Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И*. Физика нефтяного и газового пласта. М .: Недра , 1982. 311 с.
- 13. *Степанова Г.С.* Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. М.: Недра. 1982. 192 с.
- 14. Уэйлес С. Фазовые превращения в химической технологии. М.: Мир, 1989.
- Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. P. 59-64.
- Katz D.L., Firoozabadi A. Predicting phase behavior of condensate/crude oil systems using methane interaction coefficients. J. Pet. Tech. P. 1649-1655 (November 1978).
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.

THE MODERN APPROACH TO PHASE-BEHAVIOR PREDICTIONS OF HYDROCARBON SYSTEMS BY MEANS OF THE PENG-ROBINSON EQATION OF STATE

© 2010 V.I. Falovsky¹, A.S. Khoroshev², V.G. Shakhov²

¹ Joint stock company "Giprovostokneft" ² Samara State Aerospace University

In this article approaches to the description of phase behavior of hydrocarbon systems are considered, lacks of such approaches are noted and the variant of their overcoming is offered.

Key words: phase-behavior, equation of state, equilibrium condition, pure component, critical parameters of the residue.

Vyacheslav Falovsky, Chief of Oil Research Department.

 $\hbox{\it E-mail: Vyaches lav. Falovskiy @giprovostokneft.ru.}$

Aleksandr Khoroshev, Post-Graduate Student at the Aerohydrodynamics Department

E-mail: Khoroshev-aleksandr@yandex.ru.

Valentin Shakhov, Candidate of Technics, Professor, Head

at the Aerohydrodynamics Department.

E-mail: Shakhov@ssau.ru.