



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

Препринты ИПМ • Препринт № 38 за 2018 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Попов С.Б.

Композиционное
профилирование по глубине
в газо-нефтяных
месторождениях с
температурным градиентом

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Попов С.Б. Композиционное профилирование по глубине в газо-нефтяных месторождениях с температурным градиентом // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. № 38. 32 с. doi:[10.20948/prepr-2018-38](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-38)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-38>

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

С.Б. Попов

**Композиционное профилирование по глубине
в газо-нефтяных месторождениях
с температурным градиентом**

Москва — 2018

Попов С.Б.

Композиционное профилирование по глубине в газо-нефтяных месторождениях с температурным градиентом

Композиционное профилирование по глубине (КП) заключается в определении изменения по глубине давления и концентраций углеводородных компонент (композиционного состава) в равновесных условиях. Эта задача связана с построением PVT моделей пластовых углеводородных смесей, необходимых для последующих гидродинамических расчетов подземных газо-нефтяных месторождений. Рассмотрен ряд известных моделей термодиффузии с нулевым массопереносом, учитывающих одновременно гравитацию и вертикальный градиент температуры (модели Хааза, Кемпера, Фирузабади и др.). Показан ряд недостатков этих моделей. Построен соответствующий этим моделям консервативный алгоритм расчета КП по глубине. Дан обзор методов вычисления энтальпии компонент (абсолютной и «остаточной»), входящей в формулы для термодиффузии. Приведены результаты численных расчетов.

Ключевые слова: композиционное профилирование, PVT модели флюидов, газо-нефтяные месторождения, температурный градиент, термодиффузия

Sergey Borisovich Popov

Compositional grading by depth in gas and oil fields with temperature gradient

Compositional grading (CG) is to determine changes by depth of the pressure and concentration of the hydrocarbon components (the mixture composition) in equilibrium conditions. This problem is related to the construction of PVT models of formation hydrocarbon mixtures required for subsequent hydrodynamic calculations of underground gas and oil fields. The influence of both gravitation and the vertical temperature gradient is investigated for a number of well-known models of thermal diffusion with zero mass transfer (Haase, Kempers, Firoozabadi et al.). Some disadvantages of the models are shown. A conservative algorithm for compositional grading by depth is constructed corresponding to these models. An overview of methods for calculating the enthalpy of components (absolute and residual) contained in formulas for thermo diffusion is given. Some examples of the numerical calculations are presented

Key words: compositional grading, PVT fluid models, gas-oil fields, temperature gradient, thermo diffusion

1. Введение

Настоящая работа является продолжением работы [1], в которой рассмотрена задача расчета изменения композиционного состава с глубиной в условиях гравитационно-термодинамического равновесия в изотермическом приближении. Как отмечалось в [1], для проведения гидродинамических расчетов подземных месторождений нефти и газа в процессе их разведки и разработки необходимо иметь PVT модели смесей подземных флюидов. Такие модели создаются, как правило, с помощью самостоятельных PVT симуляторов на основе образцов пластовых флюидов, взятых на определенной глубине (или на нескольких глубинах). Наиболее популярными являются такие зарубежные PVT симуляторы, как PVTi (SIS, Schlumberger), PVTx (ROXAR), DESKTOP-PVT (Landmark, Halliburton), PVTsim (Calsep International Consultants) и др. Наиболее продвинутым по функциональности считается PVTsim. При этом наиболее широко используется, по-видимому, PVTi. Практически единственным российским PVT симулятором является «Сфера.PVT-модуль» (НЦ РИТ "Дельта"), одним из разработчиков которого является автор настоящей работы. Этот симулятор удовлетворяет требованиям ГОСТ Р "Освоение газовых, газоконденсатных, нефтегазовых и нефтегазоконденсатных месторождений". В декабре 2016 г. ПК «Сфера.PVT-модуль» включен в Реестр Минкомсвязи РФ (единый реестр российских программ и баз данных): <https://reestr.minsvyaz.ru/reestr/97407/>

Известно, что композиционный состав и пластовое давление подземной углеводородной смеси в естественных условиях меняется с глубиной [2—4].

В связи с этим возникает задача композиционного профилирования по глубине (CG – compositional grading в зарубежной терминологии) – задача расчета изменения композиционного состава и давления пластовой углеводородной смеси по вертикальной оси глубин в равновесных условиях с учетом основных факторов: гравитации, температурного градиента по вертикали и др.

В настоящей работе в задаче композиционного профилирования рассмотрен вертикальный градиент температуры наряду с гравитацией. При этом исследован ряд известных моделей термодиффузии с нулевым массопереносом, учитывающих одновременно гравитацию и градиент температуры: модели Хааза, Кемпера, Фирузабади и др. [5-8].

Построена консервативная разностная схема расчета изменений по глубине давлений и концентраций компонент.

Рассмотрены вопросы вычисления энтальпии компонент (абсолютной и «остаточной»), входящей в формулы для расчета термодиффузии.

Все расчеты выполнены на самостоятельном ПО автора, написанном на языке Фортран.

2. Температурный градиент и модели термодиффузии

Известно, что в реальных подземных месторождениях имеется температурный градиент по глубине, различный в разных местах, в среднем равный $0.026 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$. Это означает отсутствие глобального термодинамического равновесия, однако при этом допускаются установившиеся решения, в которых поток массы равен нулю (т.е. гидростатическое равновесие), но поток энергии не равен нулю.

Заметим, что до сих пор отсутствует общепризнанное мнение, как обрабатывать указанные температурные градиенты. Трудность здесь лежит в том, что наличие потока энергии, обусловленного температурным градиентом, приводит к термодиффузии. К настоящему времени в мире разработан ряд моделей термодиффузии, связанных с температурным градиентом. Упомянем модели Хааза [5, 6], Кемпера [7] и **Firoozabadi–Ghorayeb–Shukla** (FGS) [8], являющиеся на данный момент, по-видимому, наиболее общепризнанными. Эти модели будут рассмотрены ниже.

Заметим, что в симуляторе PVTi температурные градиенты при расчете композиционного профиля по глубине (опция ZMFVD) вообще не учитываются (по крайней мере, в версии 2010.1).

В симуляторе PVTsim реализован учет температурных градиентов на основе модели Хааза (в версии PVTsim 13). В работе Eslamian [9] приводится ряд критических замечаний по поводу имеющихся моделей термодиффузии. Eslamian отмечает, что модели, рассматривающие термодиффузию исключительно в рамках неравновесной термодинамики, неадекватно отображают полную модель термодиффузии, т.к. последняя зависит не только от термодинамики, но и от гидродинамики, являясь и неравновесным термодинамическим и кинетическим явлением.

Например, в неравновесной термодинамике оценка термодиффузии производится на основе величины, называемой «чистый теплоперенос» («net heat of transport»). Но этой величины недостаточно для полного, адекватного описания термодиффузии. Eslamian указывает, что модели, которые рассматривают переходный и кинетический характер термодиффузии, относятся к динамическим (или, другими словами, кинетическим) моделям, а те, которые основываются только на термостатических свойствах, – к

статическими (static models). К последним относятся модели Кемпера, Хааза и, в некоторой степени, Firoozabadi et al., которые полагаются только на энтальпию или внутреннюю энергию смеси для оценки коэффициентов термодиффузии.

Выражение Хааза для термодиффузии изначально было получено (фактически угадано) для бинарных смесей по аналогии с выражением для диффузии давления. Позднее это выражение было получено Кемпером на основе классической термодинамики как предельное выражение при градиенте температуры, стремящемся к нулю.

В связи с тем, что, как уже указывалось выше, термодиффузия – неравновесное термодинамическое и кинетическое явление, то, несмотря на то что ряд простых моделей, таких как модели Кемпера и Хааза, могут работать для некоторых простых смесей при высоких давлениях и вблизи критической точки, теоретически обоснованная модель термодиффузии должна быть динамической, кинетической и неравновесной, чтобы адекватно работать для широкого класса смесей.

Еще раз подчеркнем, что автор работы [9] утверждает, что модели Хааза и Кемпера, в силу их статического характера, ошибочны или, по крайней мере, применимы только в условиях около равновесия и при высоких давлениях («the Haase and Kempers models are erroneous or at least only applicable to near-equilibrium and high pressure conditions, as they are static models»).

В [9] приведен пример расчета коэффициента термодиффузии для бинарной смеси при стандартных температуре и давлении ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм.}$), в котором модели Хааза и Кемпера ошибаются даже в знаке этого коэффициента. Тем не менее, в [9] не отрицается, что при больших давлениях эти модели работают довольно хорошо, и приведен соответствующий пример (этот пример будет рассмотрен ниже).

Что касается модели FGS, то ее качество связано с параметром модели

$$\tau_i = \Delta U_i^{\text{vap}} / \Delta U_i^{\text{vis}},$$

- если вычислять этот параметр для каждой компоненты как отношение скрытой теплоты испарения к энергии активации вязкого течения, то мы будем иметь динамическую модель;
- если же параметр τ положить константой, равной 4 (как рекомендуется), то получим статическую модель термодиффузии.

3. Уравнение для градиента химического потенциала

Учет градиента температуры приводит к следующим уравнениям для градиента химического потенциала компоненты i [5-8, 10,11]:

$$(\nabla\mu_i)_T = M_i g + c_i \nabla P - F_{Ti} \frac{1}{T} \nabla T, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где N – число компонент в рассматриваемой пластовой смеси, $g = 9.80665 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения; F_{Ti} – коэффициенты, отвечающие за термодиффузию компонент. Эти коэффициенты иногда называют «чистым теплопереносом» («net heat of transport»), они определяются по-разному в разных моделях. Оператор $\nabla = d/dh$, т.к. рассматриваются изменения только по вертикальной оси h . Запись $(\nabla\mu_i)_T$ означает, что градиент берется при постоянной температуре T .

В (1) c_i – коэффициенты «сдвига» молярного объема (шифт-параметры), – см. Приложение 1, напомним:

$$\bar{v}_i^{SH} = \bar{v}_i^{EOS} - c_i,$$

$\bar{v}_i^{SH}, \bar{v}_i^{EOS}$ – «сдвинутый» и оригинальный (т.е. полученный непосредственно из EOS) парциальный молярный объем компоненты i (парциальные величины обозначаем надчеркиванием сверху). Индекс EOS ниже будем обычно опускать.

Заметим, что в силу соотношения:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{v}_i dP + \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial X_j} dX_j,$$

«полный градиент» химического потенциала равен:

$$\nabla\mu_i = (\nabla\mu_i)_T - \bar{S}_i \nabla T,$$

где \bar{S}_i – парциальная энтропия компоненты i ,

$$(\partial\mu_i / \partial T)_{P, X} = -\bar{S}_i.$$

При нулевом градиенте температуры уравнение вида (6), очевидно, переходит в уравнение для гравитационно-термодинамического равновесия в условиях изотермии, рассмотренное ранее автором в [1].

Химический потенциал, как известно, определяется через летучесть:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T),$$

где $R = 8.31443 \text{ Дж/(моль*К)}$ – универсальная газовая постоянная, $f_i = f_i^{EOS}$ – летучесть компоненты i , определяемая без учета шифт-параметров, т.к. удобнее

рассматривать летучести, отвечающие оригинальным, двухпараметрическим EOS (см. Приложение 1).

Заметим, что условие гидростатики:

$$\nabla P = g\rho_m,$$

где ρ_m – плотность смеси, выполняется, если

$$\sum_{i=1}^N X_i F_{Ti} = 0. \quad (2)$$

Это условие совпадает с условием нулевого потока массы.

Ниже рассмотрен ряд моделей с неизотермической поправкой F_{Ti} , удовлетворяющих условию нулевого потока массы (7): модель Хааза [5,6], Кемпера [7] и модель FGS [8].

3.1. Модель Хааза

Модель Хааза [5, 6] может быть получена в изотермическом приближении как предельное значение термодиффузионных коэффициентов при стремящемся к нулю градиенте температуры. В этой модели:

$$F_{Ti}^{(Haase)} = \frac{M_i}{M_m} H_m - \bar{H}_i, \quad (3)$$

где

M_i, \bar{H}_i – молекулярный вес и парциальная молярная энтальпия компоненты i ;

M_m, H_m – молекулярный вес и молярная энтальпия смеси:

$$M_m = \sum_i M_i X_i, \quad H_m = \sum_i \bar{H}_i X_i.$$

В (3) фигурирует абсолютная энтальпия, которая представима в следующем виде:

$$\bar{H}_i = H_i^{ig}(T) + \bar{H}_i^R(P, T, \mathbf{X}),$$

где

$H_i^{ig}(T)$ – энтальпия компоненты i в идеально-газовом состоянии;

индексом “R” обозначены «остаточные» (residual) величины, определяемые через летучести компонент из EOS

$$\bar{H}_i^R = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, X}.$$

«Остаточное свойство» (“Residual property”) – это разница между полным свойством и свойством в приближении идеального газа.

Вычисление энтальпии подробнее рассмотрено в Приложении 2.

3.2. Модель Кемпера

Для справки приведем соотношение для модели Кемпера [7]. В отличие от модели Хааза, в ней вместо молекулярных весов используются удельные молярные объемы \bar{v}_i :

$$F_{Ti}^{(Kemper)} = \frac{\bar{v}_i}{v_m} H_m - \bar{H}_i.$$

3.3. Модель Firoozabadi–Ghorayeb–Shukla (FGS):

В модели FGS [8]:

$$F_{Ti}^{(FGS)} = \frac{\bar{v}_i}{v_m} \left(\sum_{j=1}^N X_j \bar{U}_j^R / \tau_j \right) - \frac{\bar{U}_i^R}{\tau_i}, \quad (4)$$

здесь

\bar{U}_i, \bar{v}_i – парциальная внутренняя энергия и парциальный молярный объем компоненты i , индексом “R” обозначены «остаточные» величины:

$$\bar{U}_i^R = \bar{H}_i^R - P \cdot \bar{v}_i^R, \quad \bar{v}_i^R = \bar{v}_i - RT/P,$$

$$\bar{v}_i = (\partial \mu_i / \partial P)_{T, X} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, X},$$

$$v_m = \sum_{j=1}^{Nc} X_j \bar{v}_j \quad \text{– молярный объем смеси,}$$

$\tau_i = \Delta U_i^{\text{vap}} / \Delta U_i^{\text{vis}}$ – отношение скрытой теплоты парообразования к энергии активации вязкого течения (latent heat of vaporization / energy of viscous flow).

Параметр τ_i трудно вычисляется. В [8] отмечается, что для бинарных смесей τ можно положить равным 4, т.к. такое значение дает хорошие результаты при вычислении тепловой диффузии для бинарных смесей. Показано, что при низких давлениях этот параметр меняется от 1 до 9, причем вычисление его точного значения требует вычисления вязкости чистых компонент (тогда как вязкость не относится к числу параметров, вычисляемых из EOS) в диапазоне

давлений и температур, встречающихся в процессе расчета композиционного градиента. Поэтому лучшее решение – положить $\tau_i = \tau = 4$:

$$F_{Ti}^{(FGS)} = \frac{1}{\tau} \left[\left(H_m^R - P V_m^R \right) \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_m} - \left(\bar{H}_i^R - P \bar{V}_i^R \right) \right].$$

Однако надо иметь в виду, что такое решение – источник ошибок метода.

С другой стороны, параметр τ_i можно рассматривать как настроечный параметр, позволяющий производить подгонку модели к имеющимся экспериментальным данным (например, при наличии образцов флюидов с разных глубин).

Заметим, что в симуляторе PVTsim в модели Хааза в качестве такого подгоночного параметра используется идеально-газовая энтальпия компонент при стандартной температуре, $T_{st} = 273.15 \text{ K}$. Это позволяет настроить модель Хааза на имеющиеся экспериментальные данные для образцов флюидов с разных глубин, однако правомочность такого подхода остается под вопросом и может приводить к нефизичным решениям [12].

3.4. Некоторые замечания по моделям

В модели FGS термодиффузионные коэффициенты вычисляются на основе только «остаточных» величин, определяемых из EOS. Тогда как в моделях Хааза и Кемпера используются абсолютные парциальные энтальпии, которые, наряду с остаточными парциальными энтальпиями, содержат энтальпии компонент в идеально-газовом состоянии. Это приводит к сильному различию моделей как методологически, так и по реально получаемым значениям коэффициентов термодиффузии, чего, вообще говоря, не должно быть. Численные эксперименты, проведенные мной, показали, что модель Хааза с идеально-газовой составляющей энтальпии обычно дает неизотермические поправки, много большие, чем в модели FGS, что часто приводит при реальных больших градиентах температуры к преобладанию термодиффузионного члена над гравитационным и, как следствие, к ряду неприятных моментов. Например, к уменьшению плотности флюида с глубиной и, в результате, к механической неустойчивости типа неустойчивости Рэля-Тейлора. Напомним, что модель Хааза была получена в приближении стремящегося к нулю градиента температуры. Поэтому в условиях большого градиента температуры она может быть неправомочна.

Возникает сомнение в необходимости использования абсолютной энтальпии в модели Хааза. Заметим, что в случае применения в модели Хааза «остаточной» энтальпии вместо абсолютной

$$F_{Ti}^{(H)} = \frac{M_i}{M_m} H_m^R - \bar{H}_i^R \quad (5)$$

получаемые коэффициенты термодиффузии становятся ближе к значениям, вычисляемым по модели FGS.

В работе [9] дается выражение для коэффициента термодиффузии 1-го компонента бинарной смеси. В наших обозначениях оно имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{F_{T1} - F_{T2}}{x_1 (d\mu_1 / dx_1)},$$

$$d\mu_1 / dx_1 = \partial\mu_1 / \partial x_1 - \partial\mu_1 / \partial x_2 = RT(\partial\Phi_1 / \partial x_1 + 1/x_1 - \partial\Phi_1 / \partial x_2).$$

Для модели Хааза имеем:

$$\alpha = \frac{M_1 \bar{H}_2 - M_2 \bar{H}_1}{(M_1 x_1 + M_2 x_2) x_1 (d\mu_1 / dx_1)}.$$

В [9] представлены результаты сопоставления значений коэффициента термодиффузии α при разных давлениях (в единицах psi), полученных экспериментально и по модели Хааза. Экспериментальные данные, взятые из [13], отвечают бинарной смеси метан–н-бутан (молярная концентрация метана = 0.4) при $T = 121$ °C и при $T = 46$ °C.

Представленные в [9] результаты демонстрируют, что модель Хааза довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными при $T = 121$ °C, но хуже согласуется для меньшей температуры, $T = 46$ °C.

С целью тестирования разработанной программы мною были повторены расчеты коэффициента термодиффузии указанной бинарной смеси по модели Хааза, а также по модели FGS с разными значениями τ (см. рис. 1а,б).

Результаты моих расчетов по модели Хааза с абсолютной энтальпией (8) отличаются от результатов [9] для модели Хааза. Однако если в модели Хааза использовать выражение (5) с «остаточной» энтальпией, то результаты фактически совпадают с соответствующими результатами [9].

Отсюда можно сделать вывод, что в [9] в модели Хааза используется, видимо, не абсолютная, а «остаточная» энтальпия, и при этом получается соответствие с экспериментальными данными. Тогда как результаты модели

Хааза с абсолютной энтальпией сильно отличаются от экспериментальных данных.

Расчеты бинарной смеси по модели FGS проводились с разными вариантами параметра τ : $\tau = 4$ и $\tau = 2.5$. С точки зрения близости к экспериментальным данным, при $T = 121\text{ }^\circ\text{C}$ лучше результат с $\tau = 2.5$, а при $T = 46\text{ }^\circ\text{C}$ – лучше с $\tau = 4$. Это демонстрирует, во-первых, что выбор значения $\tau = 4$ не оптимален, а, во-вторых, что варьируя параметр τ в модели FGS можно приблизиться к имеющимся экспериментальным данным (особенно если варьировать τ_i покомпонентно).

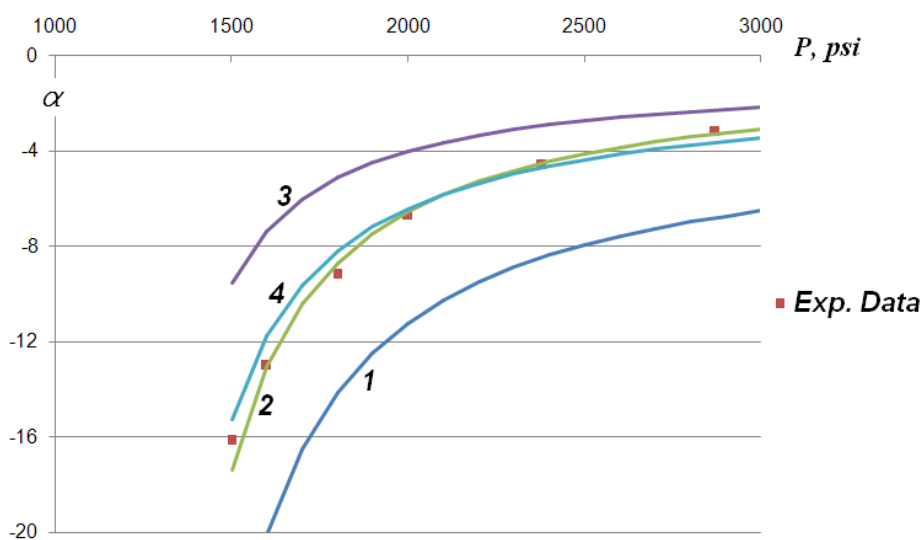


Рис.1а. $T = 121\text{ }^\circ\text{C}$

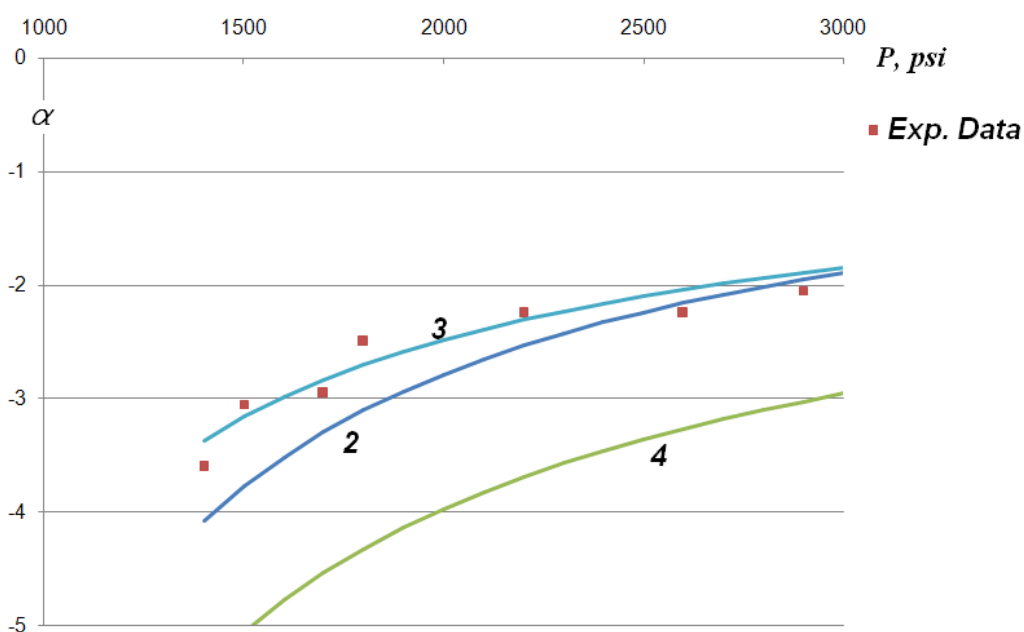


Рис.1б. $T = 46\text{ }^\circ\text{C}$

Рис.1а,б. Коэффициент термодиффузии α для бинарной смеси метан–н-бутан при $T = 121$ °С (а) и при $T = 46$ °С (б), концентрация метана = 0.4.

Красными квадратиками ■ указаны экспериментальные данные;

1 – Хааз с абсолютной энтальпией; 2 – Хааз с остаточной (Residual) энтальпией;

3 – FGS с $\tau = 4$; 4 – FGS с $\tau = 2.5$

На рис. 1б линия 1 (Хааз с абсолютной энтальпией) отсутствует, т.к. имеет значения, выходящие за рамки области построения этого рисунка (имеет значения, меньшие -5).

4. Эквивалентная система уравнений для химического потенциала

Из (1), (2) следует эквивалентная система уравнений:

$$\sum_{k=1}^N \mu_{ik} \nabla X_k + (\bar{v}_i - c_i) \nabla P = gM_i - F_{Ti} \frac{1}{T} \nabla T, \quad i = 1, \dots, N, \quad (6)$$

с дополнительным условием нормировки:

$$\sum_{k=1}^N \nabla X_k = 0, \quad (7)$$

и уравнением гидростатического равновесия

$$\nabla P = g\rho_m^{SH}. \quad (8)$$

В (6) обозначено $\mu_{ik} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_k} \right)_{P, T, X_{j \neq k}}$,

$\bar{v}_i = \bar{v}_i^{EOS} = (\partial \mu_i / \partial P)_{X, T}$ – парциальный молярный объем компоненты i , определяемый по оригинальным двухпараметрическим EOS (т.е. без учета шифт-параметров). Это соответствует «сдвигу» парциального объема согласно шифт-параметрам: $\bar{v}_i^{SH} = \bar{v}_i - c_i$.

Покажем эквивалентность системы уравнений (6)–(8) и уравнений (1), (2). Действительно,

$$(\nabla \mu_i)_T = (\nabla \mu_i)_{P, T} + (\nabla \mu_i)_{X, T} = M_i g + c_i \nabla P - F_{Ti} \frac{1}{T} \nabla T,$$

откуда непосредственно следует (6), т.к.

$$(\nabla\mu_i)_{P,T} = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial X_k} \right)_{P,T,X_{j \neq k}} \nabla X_k, \quad (9)$$

$$(\nabla\mu_i)_{X,T} = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P} \right)_{X,T} \nabla P = \bar{v}_i \nabla P.$$

Заметим, что обычно соотношение для $(\nabla\mu_i)_{P,T}$ записывают через «полные» производные по концентрациям, учитывая, что сумма концентраций равна 1, и выделяя одну из компонент, например под номером $i = N$:

$$(\nabla\mu_i)_{P,T} = \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{d\mu_i}{dX_j} \right)_{P,T,X_{j \neq k}} \nabla X_j. \quad (10)$$

Полагая $X_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} X_j$, получим:

$$\frac{d\mu_i}{dX_j} = \frac{\partial\mu_i}{\partial X_j} - \frac{\partial\mu_i}{\partial X_N},$$

откуда следует эквивалентность представлений (9) и (10) при условии (7):

$$(\nabla\mu_i)_{P,T} = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{d\mu_i}{dX_j} \nabla X_j = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial\mu_i}{\partial X_j} \nabla X_j - \frac{\partial\mu_i}{\partial X_N} \sum_{j=1}^{N-1} \nabla X_j = \sum_{j=1}^N \frac{\partial\mu_i}{\partial X_j} \nabla X_j.$$

Представление (9) предпочтительней, нежели (10), в силу симметричности относительно всех компонент.

Имеют место следующие соотношения (для двухпараметрических EOS):

$$\sum_i X_i \bar{v}_i = \frac{RT \cdot Z}{P} = v_m, \quad (11)$$

$$\sum_i X_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial X_j} \right)_{P,T,X_{k \neq j}} = RT \quad \text{— для любого } j. \quad (12)$$

В (11) $Z = Z(P, T, \mathbf{X})$ — это Z -фактор, вычисляемый как корень кубического уравнения состояния и зависящий от фазового состояния смеси (наименьший из корней назначается Z -фактором для жидкой фазы, а наибольший из корней — для газовой фазы).

Из (6) следует:

$$\sum_i X_i \left[\sum_k \mu_{ik} \nabla X_k \right] + \left(\sum_i X_i \bar{v}_i^{SH} \right) \nabla P = g \left(\sum_i X_i M_i \right) - \left(\sum_i X_i F_{Ti} \right) \frac{\nabla T}{T}. \quad (13)$$

Используя (11), (12), получим из (13):

$$\begin{aligned} \sum_i X_i M_i &= M_m = \rho_m^{SH} \cdot \nu_m^{SH}, \\ \left(\sum_i X_i \bar{v}_i^{SH} \right) &= \nu_m^{SH}, \end{aligned} \quad (14)$$

где M_m , ρ_m , ν_m – молярная масса, плотность и молярный объем смеси, причем первая сумма в (13) обнуляется:

$$\sum_i X_i \sum_k \mu_{ik} \nabla X_k = 0, \quad (15)$$

так как из (12) следует:

$$\sum_i X_i \sum_k \mu_{ik} \nabla X_k = \sum_k \left[\sum_i X_i \mu_{ik} \right] \nabla X_k = RT \sum_k \nabla X_k = 0.$$

Тогда из (13) следует, что при условии (2) выполняется уравнение гидростатического равновесия (8):

$$\nabla P = g \rho_m^{SH} - \left(\sum_i X_i F_{Ti} \right) \frac{\nabla T}{\nu_m T} = g \rho_m^{SH}.$$

Таким образом, получили эквивалентность уравнений (1), (2) и (6)–(8).

Отметим, что уравнения гидростатики (8) можно вывести в дифференциальном случае напрямую из уравнения Гиббса–Дюгема. Однако при построении разностного алгоритма полезнее использовать вышеуказанные соотношения (11), (12), т.к. они непосредственно переносятся на разностный случай.

Замечание

При отсутствии гравитации температурный градиент, как известно, может привести к градиенту концентраций компонент из-за термодиффузии. Этот эффект часто называют эффектом Соре (Soret):

$$\sum_k \mu_{ik} \nabla X_k + \bar{v} \nabla P = -F_{Ti} \frac{1}{T} \nabla T. \quad (16)$$

Заметим, что из (16) и (2) следует, что $\nabla P = 0$.

Исторически [14, 15] термодиффузия выражается в терминах безразмерного коэффициента термической диффузии k_{Ti} :

$$\nabla X_i = k_{Ti} \frac{1}{T} \nabla T, \quad (17)$$

который представляет собой баланс потоков, вызванных композиционным градиентом, подчиняющихся закону Фика (Fick's law) и термодиффузии. Другая формулировка закона Фика, использующая химические потенциалы как движущие потенциалы вместо градиента концентраций, требует соответствующей трансформации традиционных коэффициентов молекулярной диффузии, основанных на градиентах концентраций как движущей силе.

Нетрудно видеть, что из системы уравнений (16) можно получить соотношения (17), если обратить матрицу коэффициентов системы уравнений (16).

5. Консервативная разностная схема

При построении разностного алгоритма важным моментом является обеспечение его консервативности, заключающейся в выполнении разностных аналогов эквивалентности системы (1), (2) и (6)–(8). Для этого, очевидно, требуется выполнение разностных аналогов соотношений (11), (12), (14), (15), (16). Консервативность обеспечивает физическую адекватность разностных аппроксимаций и повышает надежность численных расчетов.

Напомним, что химические потенциалы (μ_i), молярные объемы (\bar{v}_i) и остаточные энтальпии (\bar{H}_i^R) выражаются через летучести (f_i) и, в конечном счете, через аналитическую функцию $\Phi_i = \Phi_i(P, T, \mathbf{X}) = \ln(f_i / (PX_i))$ (см. Приложение 1), $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_N)$ – вектор концентраций компонент,

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T), \quad \ln f_i = \Phi_i + \ln(PX_i), \quad (17)$$

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{X}} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{X}} = \frac{RT}{P} + RT \left(\frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{X}}, \quad (18)$$

$$\mu_{ik} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_k} \right)_{P, T} = RT \frac{\delta_{ik}}{X_i} + RT \left(\frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial X_k} \right)_{P, T}, \quad (19)$$

$$\bar{H}_i^R = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{X}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{X}}. \quad (20)$$

Заметим, что производные функции Φ_i в вышеприведенных выражениях следует вычислять аналитически, что повышает точность и гарантирует выполнение (11), (12) и (15). Можно показать, что выполняется:

$$\sum_{i=1}^N X_i \frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial P} = \frac{Z-1}{P}, \quad Z = Z(P, T, \mathbf{X}), \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^N X_i \frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial X_j} = 0, \quad \text{для любого } j, \quad (22)$$

откуда и следует выполнение (11), (12), (15).

Все указанные соотношения (17)–(22) следует иметь в виду при построении консервативной разностной схемы.

Опишем алгоритм расчета одного шага по вертикальной оси глубин h .

Пусть на глубине h_1 известны давление, температура, композиционный молярный состав и тип фазы пластовой смеси (газовая или жидкая):

$$(P, T, X)(h_1).$$

Требуется определить величины на глубине h_2 (в предположении, что тип фазы не изменился).

Рассмотрим следующую консервативную разностную схему, аппроксимирующую уравнения (6)–(8):

$$\sum_{k=1}^N \mu_{ik}^* \Delta X_k + (\bar{v}_i^* - c_i) \Delta P = gM_i \Delta h - F_{Ti}^* \frac{1}{T} \Delta T, \quad (23)$$

$$\sum_{k=1}^N \Delta X_k = 0, \quad (24)$$

$$\Delta P = g\rho_m^* \Delta h, \quad (25)$$

где Δ означает приращение величины: $\Delta P = P(h_2) - P(h_1)$, $\Delta h = h_2 - h_1$ и т.д.

Индексом «*» в (23) – (24) обозначены величины, отвечающие значениям (P^*, T^*, \mathbf{X}^*) , промежуточным между уровнями h_1 и h_2 . Все такие величины должны вычисляться согласованно в соответствии с приведенными выше соотношениями (18)–(20):

$$\bar{v}_i^* = \frac{RT^*}{P^*} + RT^* \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial P^*},$$

$$\mu_{ik}^* = RT^* \frac{\delta_{ik}}{X_i^*} + RT^* \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial X_k^*},$$

$$\bar{H}_i^{R^*} = -R(T^*)^2 \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial T^*},$$

где $\Phi_i^* = \Phi_i(P^*, T^*, \mathbf{X}^*)$. Еще раз подчеркнем, что все производные функции Φ_i следует вычислять аналитически – тогда в разностном случае будут выполнены разностные аналоги (21), (22):

$$\sum_i X_i^* \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial P^*} = \frac{Z^* - 1}{P^*}, \quad Z^* = Z(P^*, T^*, \mathbf{X}^*),$$

$$\sum_i X_i^* \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial X_j^*} = 0 \quad \text{– для любого } j,$$

что гарантирует выполнение (11), (12) и (15) в разностном случае.

Организуем следующий итерационный процесс.

Для начального приближения (на первой итерации) в качестве базовых параметров на промежуточном слое положим значения на уровне h_1 :

$$(P^*, T^*, \mathbf{X}^*) = (P, T, \mathbf{X})(h_1).$$

1. Вычисляем все величины на промежуточном слое, входящие в (7) и отвечающие (P^*, T^*, \mathbf{X}^*) : $\mu_{ik}^*, \bar{v}_i^*, F_{Ti}^*$ и т.д.

При этом в модели Хааза (3):

$$F_{Ti}^* = \frac{M_i}{M_m} H_m^* - \bar{H}_i^*,$$

где

$$M_m^* = \sum_i M_i X_i^*, \quad H_m^* = \sum_i \bar{H}_i^* X_i^*,$$

$$\bar{H}_i^* = H_i^{ig}(T^*) + \bar{H}_i^{R*}, \quad \bar{H}_i^{R*} = -R(T^*)^2 \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial T^*}.$$

В модели FGS (4)

$$F_{Ti}^* = \frac{1}{\tau} \left[\left(\bar{H}_m^{R*} - P^* \bar{v}_m^{R*} \right) \frac{\bar{v}_i^*}{\bar{v}_m^*} - \left(\bar{H}_i^{R*} - P^* \bar{v}_i^{R*} \right) \right],$$

где

$$\bar{v}_m^* = \sum_i \bar{v}_i^* X_i^*, \quad H_m^{R*} = \sum_i \bar{H}_i^{R*} X_i^*,$$

$$\bar{v}_i^* = \frac{RT^*}{P^*} + RT^* \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial P^*}.$$

Очевидно, в обеих моделях выполняется разностный аналог (2):

$$\sum_i X_i^* F_{Ti}^* = 0.$$

2. Формируем систему из N+1 уравнений относительно N+1 неизвестных:

$$\sum_{k=1}^N \left[\frac{\delta_{ik}}{X_k^*} + \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial X_k^*} \right] \Delta X_k + \left[\frac{1}{P^*} + \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial P^*} \right] \Delta P = \frac{M_i g}{RT^*} \Delta h - \frac{F_{Ti}^*}{RT^*} \frac{\Delta T}{T^*}, \quad i = 1, \dots, N,$$

$$\sum_{k=1}^N \Delta X_k = 0,$$

или, в матричной форме:

$$\sum_{k=1}^{N+1} A_{ik} Y_k = b_i, \quad i = 1, \dots, N+1,$$

где вектор неизвестных $Y = (\Delta X_1, \dots, \Delta X_N, \Delta P)$, матрица $A[(N+1) \times (N+1)]$:

$$A_{ik} = \frac{\delta_{ik}}{X_k^*} + \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial X_k^*}, \quad i = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, N,$$

$$A_{i,N+1} = \frac{1}{P^*} + \frac{\partial \Phi_i^*}{\partial P^*}, \quad i = 1, \dots, N, \quad k = N+1,$$

$$A_{N+1,k} = 1, \quad i = N+1, \quad k = 1, \dots, N,$$

$$A_{N+1,N+1} = 0, \quad i = N+1, \quad k = N+1,$$

правая часть:

$$b_i = \frac{M_i g}{RT^*} \Delta h - \frac{F_{Ti}^*}{RT^*} \frac{\Delta T}{T^*}, \quad i = 1, \dots, N,$$

$$b_{N+1} = 0, \quad i = N+1.$$

3. Решаем систему $AY = b$ методом исключения Гаусса и находим вектор неизвестных Y ; находим соответствующие значения базовых параметров на текущей итерации:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_i(h_2) &= \mathbf{X}_i(h_1) + \Delta \mathbf{X}_i = \mathbf{X}_i(h_1) + Y_i, \quad i = 1, \dots, N, \\ P(h_2) &= P(h_1) + \Delta P = P(h_1) + Y_{N+1}. \end{aligned}$$

4. Подправляем значения базовых параметров на промежуточном слое:

$$(P^*, T^*, \mathbf{X}^*) = \frac{1}{2} [(P, T, \mathbf{X})(h_1) + (P, T, \mathbf{X})(h_2)].$$

5. Начиная со второй итерации, проверяем условие сходимости, заключающееся в том, чтобы изменения базовых параметров на соседних итерациях стали достаточно малы.

Если условие сходимости не выполнено, то делаем следующую итерацию, повторяя процесс вычислений 1–4 для «подправленного» (P^*, T^*, \mathbf{X}^*) , и т.д.

Процесс заканчивается, когда выполнено условие сходимости.

На заключительной стадии из уравнения гидростатики (25) находим плотность флюида, ρ_m^* , на рассматриваемом интервале глубин (h_1, h_2) .

Основные характеристики гидростатического начального состояния подземных месторождений, необходимые для гидродинамических расчетов, включают в себя сведения о глубине и типе газо-нефтяного контакта (ГНК), глубине водо-нефтяного контакта (ВНК), а также зависимости от глубины композиционного состава и давления подземной смеси выше и ниже ГНК (задаваемые, как правило, в табличном виде). При этом ГНК подразделяют на:

- насыщенный (saturated GOC), когда давление пластовой УВ смеси на ГНК совпадает с давлением насыщения,
- и ненасыщенный (undersaturated GOC), когда давление смеси на ГНК больше давления насыщения.

Если пренебречь капиллярными газо-нефтяными силами, то выше насыщенного ГНК будет однофазная газовая область (газовая шапка), а ниже ГНК (но выше ВНК) – однофазная жидкая область (нефть). На глубине насыщенного ГНК будет (в теории) резкий переход от газовой фазы к нефтяной. При наличии газо-нефтяных капиллярных сил переход от газа к

нефти будет непрерывным: в районе ГНК будет переходная двухфазная зона от газа к нефти.

Ненасыщенный ГНК отвечает линии раздела между газоконденсатной смесью и легкой нефтью. Здесь происходит непрерывный переход от газовой области (выше ГНК) к нефтяной в условиях, когда свойства газа и нефти близки (пластовые давление и температура при этом близки к критическим на фазовой РТ диаграмме).

Смена фазы связана с наличием газо-нефтяного контакта. Поэтому требуется выяснить вопрос наличия ГНК на рассматриваемом промежутке глубин, а при его наличии определить тип (насыщенный или ненасыщенный) и глубину. Эта процедура практически совпадает с соответствующим алгоритмом в изотермическом случае, рассмотренном в [1], но при этом основывается на вышеописанной схеме расчета изменения давления и концентраций компонент по глубине.

Заключение

Построенная в работе консервативная схема имеет те преимущества, что обладает разностными аналогами ряда дифференциальных законов, справедливых для термодинамических величин. Это обеспечивает физическую адекватность используемых разностных аппроксимаций и повышает надежность численных расчетов.

По поводу использования различных моделей термодиффузии с нулевым массопереносом можно сделать следующие выводы:

- модель Хааза надо применять с осторожностью, т.к. она может давать ошибочные, нефизичные результаты;
- есть сомнения в применении в модели Хааза абсолютной энтальпии, а не остаточной;
- использование значения идеально-газовой энтальпии при стандартной температуре в качестве настроечного (регрессионного) параметра в модели Хааза (как в PVTsim) может приводить к нефизичным результатам;
- в модели FGS выбор значения параметра $\tau = 4$ не оптимален. Этот параметр можно рассматривать как настроечный, варьируя который можно приблизиться к имеющимся экспериментальным данным (особенно если варьировать τ_i покомпонентно).

Приложение 1. Кубические уравнения состояния (EOS)

Для справки напомним ряд известных соотношений [2–4], [16–20].

Классические двухпараметрические уравнения состояния (EOS) могут быть записаны в форме кубического уравнения относительно Z -фактора:

$$Z^3 + E_2 Z^2 + E_1 Z + E_0 = 0, \quad (\text{П1})$$

где $E_0 = -[AB + m_1 m_2 B^2 (B + 1)]$,

$$E_1 = A - (m_1 + m_2 - m_1 m_2) B^2 - (m_1 + m_2) B, \quad E_2 = (m_1 + m_2 - 1) B - 1.$$

Два параметра EOS (коэффициенты A , B) находятся с использованием 4 законов смешивания:

$$A = \sum_{i=1}^N \Sigma_i X_i, \quad \Sigma_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} X_j, \quad A_{ij} = (1 - K_{ij}) (A_i A_j)^{1/2}, \quad B = \sum_{j=1}^N X_j B_j.$$

Здесь X_j , $j=1, \dots, N$, – молярный компонентный состав фазы (жидкая или газовая), K_{ij} – коэффициенты бинарного взаимодействия компонент,

$$A_j = \Omega_{aj}(T) \cdot P_{rj} / T_{rj}^2, \quad B_j = \Omega_{bj}^0 \cdot P_{rj} / T_{rj}, \quad j=1, \dots, N,$$

$$\Omega_{aj}(T) = \Omega_{aj}^0 \cdot \alpha(\omega_j, T_{rj}), \quad \alpha(\omega, T_r) = [1 + \psi(\omega) \cdot (1 - \sqrt{T_r})]^2,$$

$T_{rj} = T / T_{cj}$, $P_{rj} = P / P_{cj}$ – «приведенные» (reduced) температура и давление компонент,

T_{cj} , P_{cj} , ω_j – критическая температура, критическое давление и ацентрический фактор компоненты j .

Наиболее широко используются уравнения состояния Пенга–Робинсона и Соаве–Редлиха–Квонга.

Для уравнения Соаве–Редлиха–Квонга:

$$m_1 = 0, \quad m_2 = 1; \quad \Omega_{aj}^0 = 0.4274802, \quad \Omega_{bj}^0 = 0.08664035,$$

$$\psi(\omega) = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2.$$

Для уравнения Пенга–Робинсона:

$$m_1 = 1 + \sqrt{2}, \quad m_2 = 1 - \sqrt{2}; \quad \Omega_{aj}^0 = 0.457235529, \quad \Omega_{bj}^0 = 0.07796074,$$

$$\psi(\omega) = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2, & \omega < 0.49 \\ 0.379642 + 1.48503 \omega - 0.164423 \omega^2 + 0.016666 \omega^3, & \omega > 0.49 \end{cases}$$

Корни кубического уравнения дают Z -факторы для жидкой или газовой фазы. Как правило, получаются три корня. Наименьший из корней назначается Z -фактором для жидкой фазы, а наибольший из корней — для газовой фазы.

Летучести компонент ($f_i = f_i(P, T, \mathbf{X})$, $i = 1, \dots, N$) рассчитываются через коэффициенты летучести, $\phi_i = f_i / (PX_i)$, с помощью следующих соотношений:

$$\Phi_i(P, T, \mathbf{X}) = \ln(\phi_i) = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{(m_1 - m_2)B} \left(\frac{2\Sigma_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z + m_2 B}{Z + m_1 B} \right),$$

где P – давление, $\mathbf{X} = \{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ – фазовые молярные концентрации компонент, Z – Z -фактор рассматриваемой фазы, определяемый как корень кубического EOS (П1).

Шифт-коррекция объема

Как известно, для уточнения молярных объемов, вычисляемых с помощью двухпараметрических EOS типа Пенга–Робинсона или Соаве–Редлиха–Квонга широко используется метод линейного сдвига объема – шифт-коррекция объема (volume-translation method):

$$\bar{v}_i^{SH} = \bar{v}_i^{EOS} - c_i, \quad i = 1, \dots, N,$$

$$v_m^{SH} = v_m^{EOS} - \sum_{i=1}^N X_i c_i,$$

где \bar{v}_i^{EOS} , v_m^{EOS} – молярные объемы компонент и смеси, вычисленные по исходному двухпараметрическому уравнению состояния (П1):

$$\bar{v}_i^{EOS} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{X}} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{X}} = \frac{RT}{P} + RT \frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial P},$$

\bar{v}_i^{SH} , v_m^{SH} – «сдвинутые» молярные объемы компонент и смеси, X_i – молярная концентрация компоненты i в рассматриваемой фазе, c_i – объемные шифт-параметры (volume-shift parameters), зависящие от номера компоненты i .

Часто вместо объемных шифт-параметров используют безразмерные шифт-параметры s_i :

$$s_i = c_i / b_i, \quad b_i = \Omega_{bi}^0 \cdot RT_{ci} / P_{ci}.$$

Введение шифт-параметров эквивалентно добавлению третьего параметра в кубические EOS, но специальным образом, т.к. условия термодинамического равновесия при этом не изменяются (рассматриваются в рамках исходных двухпараметрических EOS).

Приложение 2. Вычисление энтальпии

Единицы измерения энтальпии

Энтальпию, как и внутреннюю энергию, измеряют либо в единицах массы (кг), либо в единицах молярной массы (моль). Молярная энтальпия (H) и массовая энтальпия (h) связаны соотношением: $H = hM$, где M – молярная масса (молекулярный вес). В системе единиц СИ:

$$[H] = [h \cdot M] = \text{кДж/кмоль}, \quad [M] = \text{кг/кмоль}; \quad [h] = \text{кДж/кг}.$$

Абсолютная, остаточная и идеально-газовая энтальпия

В формуле для неизотермической термодиффузии (F_{Ti}) в оригинальных моделях Хааза и Кемпера присутствуют парциальные молярные энтальпии, причем не в виде приращений, а в абсолютном (полном) виде. Это усложняет процесс их вычисления. Обычно при вычислении абсолютных энтальпий используют следующее представление, выделяя энтальпию в идеально-газовом состоянии [16-19]:

$$\bar{H}_i = H_i^{ig}(T) + \bar{H}_i^R(P, T, \mathbf{X}),$$

где $H_i^{ig}(T)$ – энтальпия компоненты i в идеально-газовом состоянии, зависящая только от температуры;

\bar{H}_i^R – «остаточная» (residual) парциальная энтальпия, определяемая на основании кубического EOS через летучесть компоненты:

$$\bar{H}_i^R = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{X}} = -RT^2 \frac{\partial \Phi_i(P, T, \mathbf{X})}{\partial T}.$$

«Остаточное свойство» (“Residual property”) – это разница между полным свойством и свойством в приближении идеального газа.

Остановимся подробнее на вычислении энтальпии компонент в идеально-газовом состоянии. Здесь существует несколько методов:

- прямая аппроксимация идеально-газовой энтальпии;
- вычисление через аппроксимацию идеально-газовой теплоемкости.

Прямая аппроксимация идеально-газовой энтальпии

Имеется ряд аппроксимаций энтальпии в идеально-газовом состоянии.

Аппроксимация Пассат и Даннер

Пассат и Даннер [21] предложили аппроксимацию идеально-газовой энтальпии полиномами 5-ой степени по температуре для «чистых» веществ:

$$H^{ig}(T) = \sum_{n=0}^5 A_n T^n \quad (\text{П2})$$

и предоставили таблицу коэффициентов (A_n) для многих распространенных веществ. При этом используется английская система единиц (Field):
 энергия – Btu, энтальпия – в единицах массы (фунты), Btu/lb;
 температура – в градусах °R (Rankin).¹

Аппроксимацию (П2) идеально-газовой энтальпии используют, например, в симуляторе DeskTop PVT. На эту же аппроксимацию ссылается Брусиловский А.И. в [4].

В метрической системе единиц Си (масса – кг, энергия – джоуль, расстояние – метр, температура – Кельвин) энтальпия в единицах массы имеет размерность кДж/кг-моль) и согласно (П2) равна:

$$H^{ig}(T) = 2.326 \sum_{n=0}^5 A_n (1.8 \cdot T)^n,$$

Для получения молярной энтальпии, эти значения надо умножить на молярную массу вещества.

Аппроксимация Али и Ли

Али и Ли [22] разработали аппроксимацию, в которой согласованно вычисляются коэффициент теплоемкости, энтальпия и энтропия компонент в идеально-газовом состоянии в следующем виде:

$$C_p^{ig}(T) = B^* + C^* \left[\frac{D^*/T}{sh(D^*/T)} \right]^2 + E^* \left[\frac{F^*/T}{ch(F^*/T)} \right]^2,$$

$$H^{ig}(T) = \int C_p^{ig}(T) dT = A^* + B^* T + C^* D^* \cdot cth\left(\frac{D^*}{T}\right) - E^* F^* \cdot th\left(\frac{F^*}{T}\right),$$

$$S^{ig}(T) = \int \frac{1}{T} C_p^{ig}(T) dT = G^* + B^* \ln T +$$

$$C^* \left[\frac{D^*}{T} \cdot cth\left(\frac{D^*}{T}\right) - \ln sh\left(\frac{D^*}{T}\right) \right] - E^* \left[\frac{F^*}{T} \cdot th\left(\frac{F^*}{T}\right) - \ln ch\left(\frac{F^*}{T}\right) \right],$$

где температура T в К, молярная энтальпия в кал/гмоль.

¹ °R/1.8 = K; K = °C+273.15; Btu/lb=2.326*kJ/kg

Важной особенностью указанных аппроксимаций, наряду с их самосогласованностью и аналитичностью, является то, что параметры $A^*, B^*, C^*, D^*, E^*, F^*, G^*$ имеют физический смысл, т.к. получаются из статистической механики. Например, константа B^* представляет собой вклад от поступательного и вращательного движений молекул, константа D^* характеризует колебательную температуру многоатомных молекул.

Референсное значение энтальпии при абсолютном нуле температуры равно:

$$H^{ig}(T \rightarrow 0) = A^* + C^* D^* - E^* F^*.$$

Коэффициенты корреляции даны в [22] для ряда чистых компонент. Приведен диапазон применимости: от 298 К до 1500 К. Показано, что точность вычисления абсолютной энтальпии значительно больше, чем у Пассат–Даннер.

Вычисление через коэффициент теплоемкости

Для вычисления энтальпии компонент в идеально-газовом состоянии часто используется аппроксимация изобарной теплоемкости C_P^{ig} многочленами 3 степени по T :

$$C_P^{ig} = \sum_{k=0}^3 C_k T^k, \quad (\text{ПЗ})$$

где коэффициенты C_k (справочные данные), имеются для многих веществ, например, в справочнике Reid et al. [17]. Имеется издание на русском [18].

В этом справочнике идеально-газовая молярная теплоемкость измеряется в кал/(моль*К), T – в кельвинах.

Упомянем также книгу Riazi et al. [19], в которой содержится аналогичная аппроксимация изобарной теплоемкости многочленами 3 степени по T , но в нормированном на газовую постоянную R виде:

$$C_P^{ig} / R = \sum_{k=0}^3 C_{Pk} T^k, \quad T - \text{в кельвинах.}$$

Заметим, однако, что для ряда веществ (например, для алканов с карбоновыми числами $n = 14, 15, 16, 18$) таблицы [19] дают значения, отличающиеся от значений других авторов, а в некоторых случаях даже нефизичные значения (например, для $n = 15$ при больших T нарушается требование положительности теплоемкости C_P).

Из тождества $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, интегрируя (П3), получим аппроксимацию энтальпии в идеально-газовом состоянии полиномом 4-ой степени по температуре:

$$H^{ig}(T) = H^{ig}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p^{ig}(t) dt = H^{ig}(T_{ref}) + \sum_{n=0}^3 \frac{C_n}{n+1} (T^{n+1} - T_{ref}^{n+1}) \quad (\text{П4})$$

где T_{ref} – «базовая» температура.

Выражение (П4) содержит постоянную интегрирования, равную величине «базовой» идеально-газовой энтальпии, $H_{ref} = H_{ref,j} = H_j^{ig}(T_{ref})$, зависящей от рассматриваемой компоненты j . Наличие постоянной интегрирования является основным недостатком в методе вычисления абсолютной идеально-газовой энтальпии через коэффициент теплоемкости, так как таким способом можно получать не абсолютную, а только относительную энтальпию, т.к. постоянные интегрирования для разных веществ априори неизвестны, и их приходится находить другими методами (например, используя аппроксимации Пассат–Даннера или Али–Ли для абсолютных энтальпий, либо путем соответствующих корреляций, – см. ниже). Поэтому данный метод следует применять в основном тогда, когда рассматриваются не абсолютные, а относительные энтальпии.

В PVTsim в задаче CG с температурным градиентом энтальпия компонент в идеально-газовом состоянии для легких углеводородов вычисляется через их коэффициенты изобарной теплоемкости вида (П3), причем берутся коэффициенты, рекомендованные Reid et al. [17, 18]. В качестве базовой температуры в PVTsim берется стандартная температура на поверхности, $T_{ref} = T_{st} = 273.15 \text{ K}$. Постоянная интегрирования, $H_{ref} = H_j^{ig}(T_{st})$, при этом рассматривается как **настроечный регрессионный параметр** в задачах композиционного профилирования для соответствия нескольким глубинным образцам смесей флюидов.

Как уже отмечалось выше, это может приводить к нефизичным результатам. В [12] дан пример расчетов на PVTsim, в которых наблюдается нефизичное поведение фракции C7+ для модели смеси, полученной путем вышеописанной регрессии. В этой работе говорится:

“The regressed C7+ increases with depth, and suddenly starts to decrease with depth. This behavior is not physical and is due to the change in internal enthalpies required by the simulator, to accurately match the fluid sample compositions. The order of internal enthalpies is falsely manipulated leading to a non-physical change

in saturation pressure with depth and implying that the extrapolated compositions, above and below sampled depths, are unlikely to be as accurate.”

Замечание. Сведения по симулятору PVTsim получены на основе руководства пользователя «PVTsim 13 Method Documentation», которое можно найти в интернете.

Базовая идеально-газовая энтальпия, H_{ref}

Значения базовой идеально-газовой энтальпии, используемые в PVTsim в качестве начального приближения в регрессии для компонент, $H_{ref,j} = H_j^{ig}(T_{st})$, берутся пропорциональными RM_j (где R – газовая постоянная, M_j – молекулярный вес компоненты). При этом для метана значение $H^{ig}(T_{st})$ почему-то полагается нулем, а для углеводородов с карбоновым числом $n > 6$ предполагается, что $H_j^{ig}(T_{st})/(RM_j) = 50$. Заметим, что PVTsim здесь следует подходу Pedersen и Lindeloff [23], которые разработали выражения для вычисления энтальпии, причем значения идеально-газовой энтальпии для пропана и n-бутана определялись путем оптимизации значений при $T = 273.15$ К, а значение для метана было произвольно положено нулю (was arbitrarily set to zero).

В таблице 1 приведены значения $H_j^{ig}(T_{st})/(RM_j)$, используемые PVTsim для ряда компонент – чистых веществ ($j = N_2, CO_2, C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$), где через C_n обозначены углеводороды группы алканов (ациклических предельных УВ), образующих гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$. В этой же таблице для сравнения представлены соответствующие значения, вычисленные по аппроксимациям Пассат–Даннер и Али–Ли при $T = T_{st} = 273.15$ К. Можно убедиться, что вычисленные по аппроксимациям значения заметно отличаются от значений, используемых в PVTsim как для отдельных компонент, так и для больших карбоновых чисел.

Заметим, что для больших значений M результаты Али–Ли для $H^{ig}(T_{st})/(R \cdot M)$ выходят асимптотически на некую постоянную, причем этим результатам больше доверия, нежели результатам Пассат–Даннер. Это можно использовать для оценки базовой идеально-газовой энтальпии для фракций в качестве корреляций по молекулярному весу (как делается в PVTsim, но с другим значением асимптоты).

Таблица 1

Значения $\frac{H_j^{ig}(T_{st})}{RM_j}$ в PVTsim и вычисленные по Пассат–Даннер и Али–Ли

$\frac{H_j^{ig}(T_{st})}{RM_j}$	N2	CO2	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C10	C15
PVTsim	1	1.7	0	3.93	15.8	7.07	37.3	48.4	50	50
Пассат–Даннер	34.11	23.09	68.51	42.50	35.44	34.93	34.24	35.24	34.88	32.15
Али–Ли	34.10	23.09	68.48	42.40	35.36	34.96	35.45	35.23	34.85	34.73

Вычисление идеально-газовой энтальпии через корреляции

В симуляторе DeskTop PVT для компонент, отсутствующих в справочных данных Пассат–Даннер, коэффициенты в аппроксимации (3) вычисляются, используя **корреляцию Kesler–Lee** [24, 17-19].

В симуляторе PVTsim для вычисления идеально-газовой теплоемкости C_p^{ig} также применяют эту корреляцию для фракций C7+.

Указанная корреляция Kesler–Lee использует ацентрический фактор и характеристический фактор Ватсона (Watson characterization factor) фракций:

$$K_W = T_B^{1/3} / SG,$$

где T_B – нормальная температура кипения (normal boiling point) в градусах °R, SG – удельная плотность (specific gravity), примерно равная плотности жидкости в г/см³. Если компонента является газом при стандартных условиях, то в качестве удельной плотности SG берется плотность при давлении пара при стандартной температуре.

Ацентрический фактор вычисляется из другой корреляции тех же авторов, (Kesler–Lee [24]).

По оценке Кеслер–Ли теплоемкость чистых углеводородов вычисляется с ошибкой 1-2% и может использоваться в диапазоне 255–922 К.

Вычисление энтальпии в PVTi (Eclipse)

Для полноты изложения опишем, как вычисляется энтальпия в широко используемом симуляторе PVTi, являющемся самостоятельной отдельной частью пакета программ Eclipse, служащего для геологического и гидродинамического моделирования. Вычисляемая здесь энтальпия нефтяной и газовой фаз предназначена для использования в уравнении энергии в гидродинамическом композиционном симуляторе Eclipse 300 с неизотермической опцией Thermal. При этом энтальпия вычисляется довольно специфически через коэффициенты теплоемкости компонент, причем, как можно заключить из имеющегося описания, **вычисляется только идеально-газовая составляющая энтальпии, зависящая только от температуры.**

Фазовые энтальпии композиционной смеси находятся через энтальпии компонент, H_α^c :

$$H_\alpha = \sum_c X_\alpha^c M_w^c H_\alpha^c,$$

где M_w^c – молекулярный вес компоненты c , $\alpha = \text{oil, gas}$ – фаза, X_α^c – молярные концентрации компонент.

В свою очередь, энтальпии компонент определяются через коэффициенты теплоемкости компонент, $C_\alpha^c(T)$:

$$H_{oil}^c = \int_{T_{st}} C_{oil}^c(T) dT, \quad H_{gas}^c = H_{vaps}^c + \int_{T_{st}} C_{gas}^c(T) dT,$$

где T_{st} – стандартная температура (в метрической системе СИ, $T_{st} = 20$ °C), $H_{vaps}^c = \Delta H^c(T_{st})$ – теплота парообразования при стандартной температуре, $C_\alpha^c(T)$ – линейная аппроксимация по температуре изобарного коэффициента теплоемкости фазы $\alpha = \text{oil, gas}$:

$$C_\alpha^c(T) = C_{\alpha 1}^c + C_{\alpha 2}^c(T - T_{st}),$$

Коэффициенты $C_{\alpha 1}^c, C_{\alpha 2}^c$ определяются следующим образом:

$$C_{\alpha 1}^c = \frac{C_P(T_{st})}{M_w}, \quad C_{\alpha 2}^c = \frac{d}{dT} \frac{C_P(T_{st})}{M_w},$$

где

$$C_P(T) = A + BT + CT^2 + DT^3$$

– аппроксимация коэффициента теплоемкости полиномом 3 степени по температуре, вида (П3) на основе данных справочника Рида. Еще раз подчеркнем, что **речь идет об идеально-газовой теплоемкости**, т.к. именно она аппроксимируется в этом справочнике (об идеально-газовом характере получаемой энтальпии в руководстве PVTi и Eclipse явным образом не говорится, но это вытекает из ссылки на Рида и из отсутствия зависимости от давления).

Для температуры выше критической, $T > T_{cr}^c$, молярная энтальпия компоненты нефтяной фазы полагается равной энтальпии компоненты газовой фазы.

Если удельная теплоемкость компоненты в одной из фаз не задана, то имеется возможность определения энтальпии этой фазы через энтальпию другой фазы и теплоту парообразования, $\Delta H^c(T)$, используя соотношение:

$$H_{gas}^c - H_{oil}^c = \Delta H^c(T),$$

$$\Delta H^c(T) = \begin{cases} \Delta H^c(T_{nb}) \left(\frac{1 - T/T_{cr}^c}{1 - T_{nb}/T_{cr}^c} \right)^B, & T < T_{cr}^c \\ 0 & T > T_{cr}^c \end{cases}$$

где $\Delta H^c(T_{nb})$ – теплота парообразования при нормальной температуре кипения. Показатель степени B обычно задается значением в пределах $0 < B \leq 1$.

Замечание. Сведения по симулятору PVTi (Eclipse) получены на основе соответствующих руководств для пользователя (Reference Manual, Technical Description), которые можно найти в интернете.

Библиографический список

- [1] Попов С.Б. Композиционное профилирование по глубине в газо-нефтяных месторождениях. // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, 2017. №61.
- [2] Whitson, C.H., Brulé, M.R. Phase Behavior. Society of Petroleum Engineers Inc., Texas. 2000. 240 p.
- [3] Firoozabadi, A. Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. McGraw-Hill, 1999. 354 p.
- [4] Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
- [5] Haase, R., Borgmann, H.W., Ducker, K.H., and Lee, W.P. Thermodiffusion im Kritischen Verdampfungsgebiet Binarer Systeme. *Z. Naturforsch* (1971), 26a, 1224.
- [6] Haase, R., and Haase, R. Thermodynamics of irreversible processes. New York: Dover. 1990.
- [7] Kempers, L. J. T. M. A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid. *The Journal of Chemical Physics* (1989), 90, 6541.
- [8] Firoozabadi, A., Ghorayeb, K., and Shukla, K. Theoretical Model of Thermal Diffusion Factors in Multicomponent Mixtures, *AIChE Journal* (May 2000) 892-900.

- [9] Eslamian, M. Advances in thermodiffusion and thermophoresis (soret effect) in liquid mixtures. *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, 2, 043001 (2011).
- [10] Høier L. and Whitson C.H. *Compositional Grading – Theory and Practice*. SPE 63085, 2000.
- [11] Mohammad, H.N. *Modeling of Compositional Grading in Nonisothermal Petroleum Reservoirs*. Thesis submitted to the faculty of graduate studies for the degree of master of science, University of Calgary, Alberta. 2014.
- [12] Hajbi, S.E. *Impact of Compositional Grading and Component Lumping on Ultimate Recovery A report submitted in partial fulfilment of the requirements for the MSc and/or the DIC*. Sept. 2012.
- [13] Rutherford, W. M., and Roof, J. G. Thermal diffusion in methane-n-butane mixtures in the critical region. *Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1959,1506-1511.
- [14] Гроот С. де, Мазур П., *Неравновесная термодинамика*, пер. с англ., М., 1964.
- [15] Хаазе Р. *Термодинамика необратимых процессов*, пер. с нем., М., 1967.
- [16] Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч*. Пер. с англ. М.: Мир. 1989. 304 с.
- [17] Reid, R.C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, J.K. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New-York, 1977.
- [18] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства жидкостей и газов: справочное пособие/ Пер. с англ. под ред. Б.И.Соколова. - 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982 – 592 с., ил. – Нью-Йорк, 1977.*
- [19] Riazi, M.-R. *Characterization and properties of petroleum fractions / Riazi M.-R. --1 st ed. p. cm.--(ASTM manual series: MNL50)*.
- [20] Green, D.W., Perry, R.H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition)* McGraw-Hill. 2008.
- [21]. Passut, C.A., and Danner, R. P.: *I & EC Process Design and Development*, 11, 543 (1972).
- [22] Aly, F. A., and Lee, L. L., *Self- Consistent Equations For Calculating The Ideal Gas Heat Capacity, Enthalpy, and Entropy, Fluid Phase Equilibria*, 6, 169-179 (1981).
- [23] Pedersen, K.S., and Lindeloff, N. *Simulations of Compositional Gradients in Hydrocarbon Reservoirs Under the Influence of a Temperature Gradient*, SPE Paper 84364, to be presented at the SPE ATCE in Denver, 5-8 October, 2003.

[24] Kesler M. G., and Lee B. I., Improve Prediction of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 55, 1976, pp. 153-158.

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Температурный градиент и модели термодиффузии	4
3. Уравнение для градиента химического потенциала.....	5
3.1. Модель Naase	7
3.2. Модель Кемпера.	8
3.3. Модель Firoozabadi–Ghorayeb–Shukla (FGS).....	8
3.4. Некоторые замечания по моделям.....	9
4. Эквивалентная система уравнений для химического потенциала.....	12
5. Консервативная разностная схема.....	15
Заключение.....	20
Приложение 1. Кубические уравнения состояния (EOS).....	21
Приложение 2. Вычисление энтальпии.....	23
Прямая аппроксимация идеально-газовой энтальпии.....	23
Вычисление через коэффициент теплоемкости.....	25
Базовая идеально-газовая энтальпия, H_{ref}	27
Вычисление идеально-газовой энтальпии через корреляции.....	28
Вычисление энтальпии в PVTi.....	28
Библиографический список.....	30