



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

Препринты ИПМ • Препринт № 94 за 2014 г.



Лысов В.Г., Рыков Ю. Г.

О вычислении фазового  
равновесия в задачах  
многокомпонентной  
фильтрации

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

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

**В. Г. Лысов, Ю. Г. Рыков**

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

**Москва — 2014**

*В. Г. Лысов, Ю. Г. Рыков*

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

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

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

*V. G. Lysov, Yu. G. Rykov*

## **On the computation of the phase equilibrium in multicomponent filtration problems**

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

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

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

## **Оглавление**

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

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

## Условия термодинамического равновесия многокомпонентных систем

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Постоянные $K$ -значения - I

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Уравнения материального баланса для компонент смеси имеют вид:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Постоянные $K$ -значения - II

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Уравнение Пенга-Робинсона

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

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

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

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

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

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

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

Для многокомпонентной смеси состава  $x$  коэффициенты  $A$  и  $B$  равны:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Тест стабильности фазового состояния

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

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

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

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

Условие стабильности исходного состояния приближенно можно переписать так:

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

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

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

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

Условие (18) можно записать в терминах летучестей компонент:

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

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

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

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

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

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

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

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

Условие фазовой устойчивости системы состава  $x$  выглядит следующим образом

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

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

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

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

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

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

## Результаты численных экспериментов

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

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

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

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

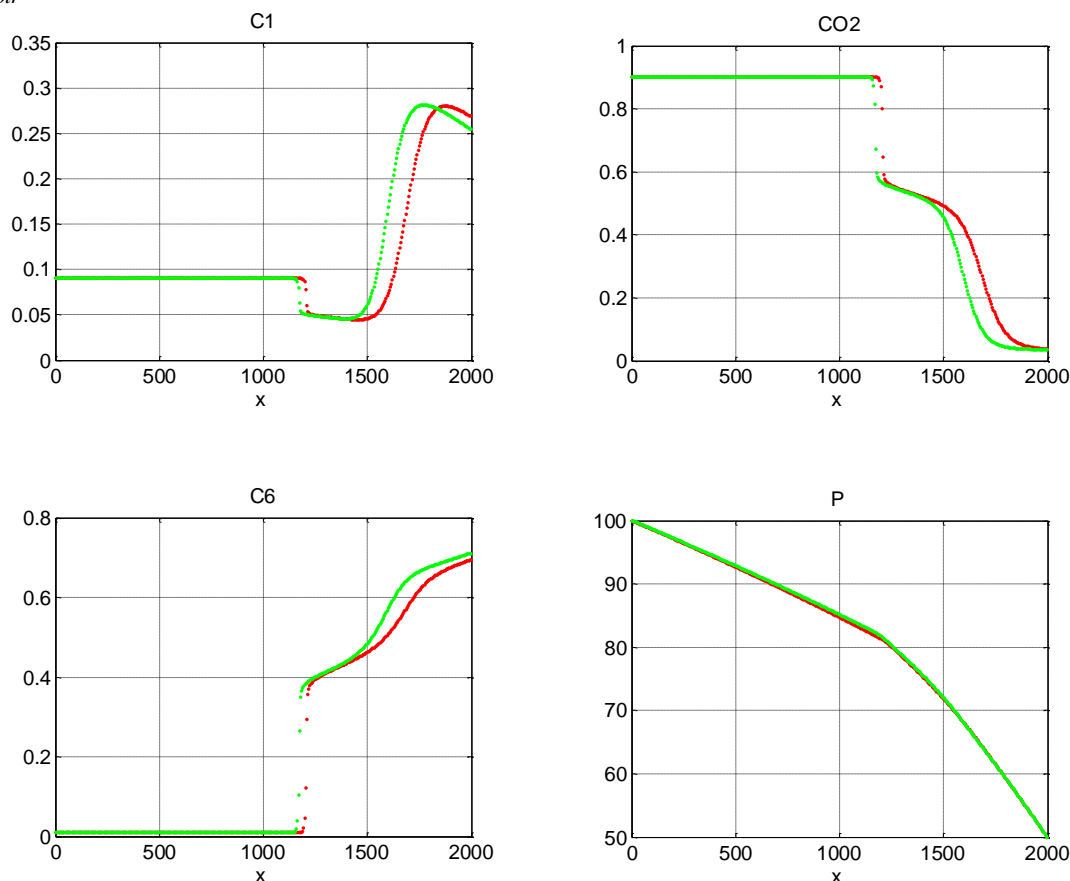


Рис. 1. Сравнение распределений концентраций и давления по пространству для смеси  $CH_4$   $CO_2$   $C_6$

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

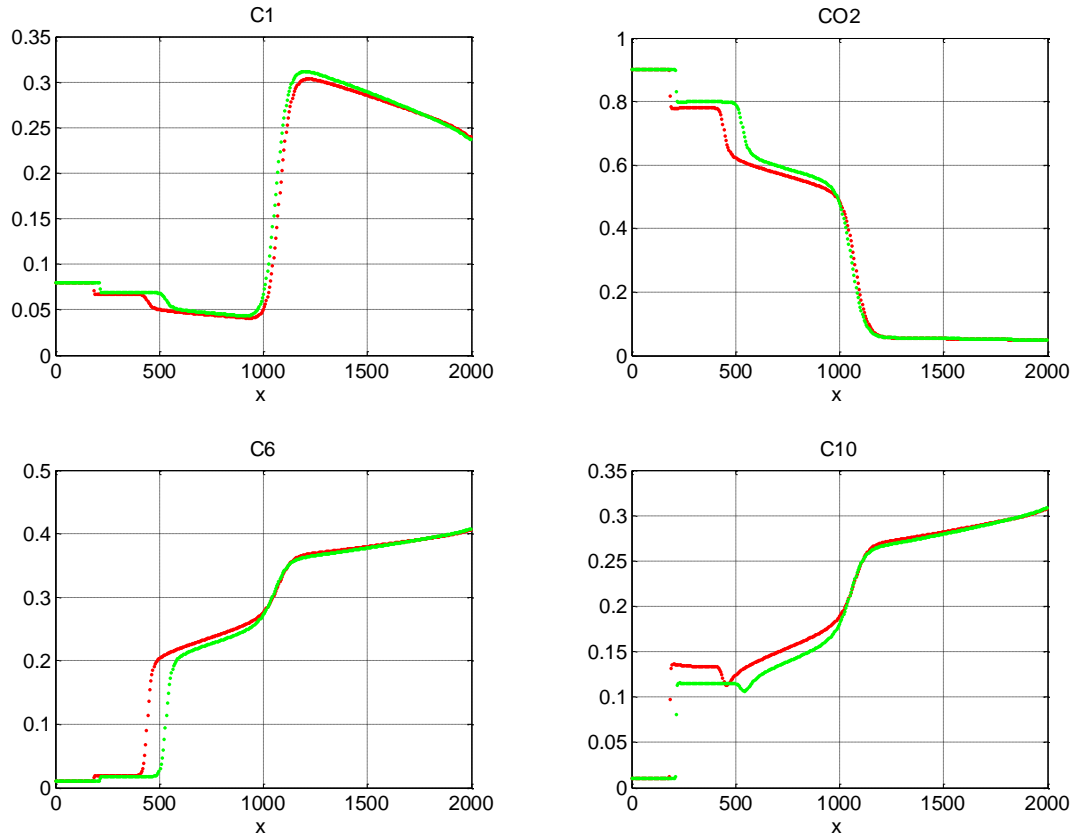


Рис. 2. Сравнение распределений концентраций по пространству для смеси  $\text{CH}_4$   $\text{C}_4$   $\text{C}_6$   $\text{C}_{10}$

## Вычисление величин, входящих в уравнение фильтрации

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

Закон сохранения количества вещества для каждой компоненты, имеют вид:

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Молярные плотности фаз  $\rho_L, \rho_G$  обратно пропорциональны молярным объемам  $v_L, v_G$ , которые вычисляются из уравнения состояния.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Формула для коэффициента  $\xi$  в (25) выглядит следующим образом:

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

Таблица 1

### Критические свойства и ацентрические факторы некоторых веществ

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

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

Таблица 2

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

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

**Коэффициенты для формулы вязкости Лоренца-Брея-Кларка**

$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
0,1023000	0,0233640	0,0585330	-0,0407580	0,0093324

**Библиографический список**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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