

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Физико-механический институт

Высшая школа теоретической механики и математической физики

Работа допущена к защите

Директор ВШТМиМФ,

д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН

_____ А. М. Кривцов

«___» _____ 2023 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Математическое моделирование фазового поведения углеводородных систем

по направлению подготовки

01.03.03 «Механика и математическое моделирование»

Направленность

01.03.03_03 Математическое моделирование процессов нефтегазодобычи

Выполнил

Студент гр. 5030103/90301

М. А. Михайлов

Руководитель

Профессор ВШТМиМФ, д.ф.-м.н.

Ю. Е. Карякин

Консультант

Инженер

Г. К. Аюпова

Санкт-Петербург

2023

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО
Физико-механический институт
Высшая школа теоретической механики и математической физики**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ВШТМиМФ

А.М. Кривцов

«__»_____20__г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студенту Михайлову Михаилу Александровичу, гр. 5030103/90301

1. Тема работы: Математическое моделирование фазового поведения углеводородных систем
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 05.06.2023
3. Исходные данные по работе: актуальные научные публикации по теме исследования, работы исследователей в области моделирования фазового поведения углеводородных систем, справочная литература, состав газожидкостной смеси для прогнозирования фазового поведения.
4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов): анализ подходов к моделированию фазового поведения углеводородных систем, вычисление фазового состояния для газовой смеси с заданным составом.
5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): не предусмотрено
6. Консультанты по работе: Г. К. Аюпова, инженер, лаборатория «Цифровое моделирование подземных нефтегазовых резервуаров и well-test-анализ».
7. Дата выдачи задания 27.02.2023

Руководитель ВКР _____ Ю. Е. Карякин, профессор ВШТМиМФ, д.ф-м.н

Задание принял к исполнению 27.02.2023

Студент _____ М. А. Михайлов

РЕФЕРАТ

На 50 с., 15 рисунков, 16 таблиц, 3 приложения

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ СМЕСЬ, ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, ПАРОВАЯ И ЖИДКАЯ ФАЗЫ, СТАТИЧЕСКАЯ АССОЦИАТИВНАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТИ, КУБИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ.

Тема выпускной квалификационной работы: «Математическое моделирование фазового поведения углеводородных систем».

Данная работа посвящена моделированию парожидкостного равновесия природного газа, добываемого на Ачимовских залежах Уренгойского месторождения. Газовая смесь состоит из компонентов: CH_4 (80.324%), C_2H_6 (6.024%), C_3H_8 (3.066%), nC_5H_{12} (4.381%), nC_7H_{16} (3.108%), $nC_{10}H_{22}$ (2.431%), N_2 (0.048%), CO_2 (0.019%). Термобарические параметры смеси максимально приближены к условиям транспортировки углеводородной смеси. Задачи, решаемые в ходе исследования:

1. Изучить существующие подходы к описанию фазового поведения углеводородных систем.
2. Выбрать методы, подходящие для описания фазового поведения углеводородной системы в данной работе.
3. Составить математические модели для расчета двухфазного равновесия смеси.
4. Провести сравнительный анализ полученных результатов с экспериментальными данными.

По итогам анализа были выбраны: кубические уравнения Мартина, Шмидта-Венцеля и уравнение статистической ассоциативной жидкости – PC-SAFT. Результаты расчетов сопоставлены экспериментальным данным. Из кубических уравнений наилучший результат показало уравнение Шмидта-Венцеля. Уравнение PC-SAFT было использовано для проверки равновесности полученных фазовых состояний путем расчета термобарических параметров смеси.

ABSTRACT

On 50 pages, 15 figures, 16 tables, 3 appendices

GAS-LIQUID MIXTURE, PHASE EQUILIBRIUM, VAPOR AND LIQUID PHASES, STATIC ASSOCIATION THEORY OF LIQUID, CUBE EQUATIONS OF STATE.

The subject of the graduate qualification work is «Mathematical modeling of the phase behavior of hydrocarbon systems».

This work is devoted to modeling the vapor-liquid equilibrium of natural gas produced at the Achimov deposits of the Urengoyskoye field. The gas mixture consists of the following components: CH_4 (80.324%), C_2H_6 (6.024%), C_3H_8 (3.066%), nC_5H_{12} (4.381%), nC_7H_{16} (3.108%), nC_10H_{22} (2.431%), N_2 (0.048%), CO_2 (0.019%). The thermobaric parameters of the mixture are as close as possible to the conditions of transportation of the hydrocarbon mixture. Tasks to be solved in the course of the study:

1. To study the existing approaches to the description of the phase behavior of hydrocarbon systems.
2. Select methods suitable for describing the phase behavior of the hydrocarbon system in this work.
3. Compile mathematical models for calculating the two-phase equilibrium of the mixture.
4. Carry out a comparative analysis of the obtained results with experimental data.

Based on the results of the analysis, the following were selected: the cubic equations of Martin, Schmidt-Wentzel and the equation of the statistical associative fluid - PC-SAFT. The calculation results are compared with experimental data. Of the cubic equations, the Schmidt-Wentzel equation showed the best result. Using PC-SAFT, a check was made for the equilibrium of the obtained phase states by calculating the thermobaric parameters of the mixture.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	7
1.1. Описание исследуемого объекта.....	7
1.2. Описание теплообмена во время транспортировки природного газа по трубопроводам.....	8
ГЛАВА 2. ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПАРОЖИДОКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ... 11	
2.1. Анализ существующих методов описания свойств углеводородных систем	11
2.2. Математические модели, используемые при расчетах фазового поведения углеводородных систем.....	14
2.2.1. Уравнение Мартина	16
2.2.2. Уравнение Шмидта-Венцеля	17
2.2.3. Модель PC-SAFT	19
2.3. Расчет состава парожидкостного равновесия смеси при заданных термобарических условиях	24
2.3.1. Постановка задачи	24
2.3.2. Алгоритм расчетов методом последовательных приближений.....	25
2.4. Расчет условий парожидкостного равновесия смеси заданного состава..	30
2.4.1. Постановка задачи	30
2.4.2 Алгоритм расчета условий парожидкостного равновесия смеси заданного состава	30
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ.....	32
3.1. Сравнение результатов расчетов, полученных кубическими уравнениями	32
3.2. Сопоставление результатов кубических уравнений с уравнением состояния PC-SAFT	38
3.3. Расчет фазового состояния природного газа.....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	47

ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Они служат фундаментом органической химии. Большинство углеводородов в природе Земли встречаются в сырой нефти. Помимо нефти основными источниками углеводородов являются такие вещества как: природный газ, сланцевый газ, уголь, торф.

История применения углеводородов в промышленности не уходит далеко в прошлое. Их потребление возросло в середине XX века. В то время данные вещества использовались как источники топлива, в частности для транспорта. С тех пор значимость углеводородного сырья только возросла. В современном мире энергетическая устойчивость государств определяется уровнем углеводородного сырья. Отдельно стоит обратить внимание на жирные газы.

Жирный газ – газ с высоким содержанием тяжелых углеводородов. Именно тяжелые углеводороды представляют собой наиболее высоко маржинальное углеводородное сырье. А их извлечение на стадии эксплуатации месторождения может повысить прибыль компании, занимающейся добычей, за счет их продажи в качестве компонента широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ). В дальнейшем для записи углеводородов будет использоваться формулу C_n , где n – число атомов углерода в молекуле углеводорода. В случае нескольких алканов будет использовано обозначение C_{n+} .

Из-за присутствия в газе примесей, которые затрудняют транспортировку, его необходимо подготовить, а именно: осушить и очистить. Но на этом сложности в процессе передачи газа с места добычи не заканчиваются. Проблема в том, что давление и температура на этапах добычи, транспортировки и получения отличаются между собой. Чтобы не допустить некачественной передачи газа до места доставки, а именно конденсации ШФЛУ, нужно иметь информацию о его состоянии при определённых условиях. Лучшим способом решения этой задачи как с экономической, так и с расчётной точки зрения

является построение математической модели, описывающей фазовое состояние углеводородной системы.

В данной работе главной целью является определить фазовое состояние природного газа с содержанием тяжелых углеводородов в таком интервале температур и давлений, которые соответствуют транспортировке по трубопроводу.

Таким образом, можно выделить следующие основные задачи, которые будут решаться в данной работе:

1. Изучить существующие методы, описывающие фазовое поведение углеводородных систем и рассмотреть из них наиболее подходящие для исследуемой в данной работе смеси;
2. Рассмотреть разные подходы к описанию фазового равновесия смеси;
3. Составить математические модели для расчета двухфазного равновесия смеси;
4. Провести сравнительный анализ полученных результатов между собой и с экспериментальными данными.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Описание исследуемого объекта

Природный газ представляет собой многокомпонентную смесь, состоящую как из углеводородных, так и неуглеводородных компонентов. Его добывают на газоконденсатных и нефтяных месторождениях. В России существует множество таких месторождений. В данной работе в качестве примера на рассмотрение было взято одно из самых крупных месторождений в мире, обладающее сложными климатическими условиями, а именно Уренгойское нефтегазоконденсатное месторождение. Оно было открыто 6 июня 1966 года в северной части Западно-Сибирской равнины со стороны левых несудоходных притоков реки Пур и используется до сих пор [5].

Газ в этом месторождении добывается с разных глубин, которые делятся на 3 типа: сеноманский, неокомский и ачимовский (см. рисунок 1.1).

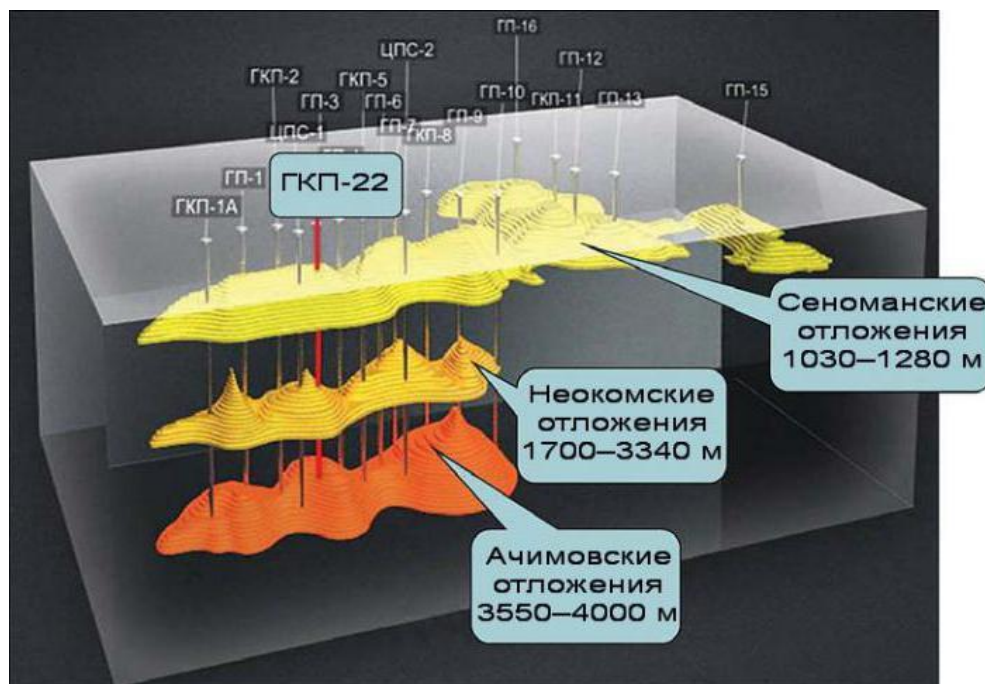


Рисунок 1.1 – Геологический профиль Уренгойского месторождения

Основным и самым ценным на месторождении является сеноманский пласт. Высота залежи около 230 м. Этот пласт содержит наиболее дешевый изомер — метан, который появился около 100 млн лет назад. В нижнемеловых

валанжинских (неокомских) отложениях выявлено свыше 25 залежей газового конденсата. Они отличаются от сеноманских залежей значительным содержанием этана, пропана и газового конденсата. Продуктивные пласты представлены чередованием песчаников, алевролитов и аргиллитов. Высота залежей до 160 м, глубина залегания 1770–3090 м.

В настоящее время перспективным направлением развития Уренгойского месторождения является разработка труднодоступных ачимовских отложений. Залежи данного типа являются нефтегазоносными и залегают на глубинах до 4000 м и имеют гораздо более сложное геологическое строение по сравнению с сеноманскими и неокомскими залежами. Также ачимовские отложения залегают при высоком пластовом давлении (более 600 атмосфер), температура газа — более 100 градусов по Цельсию, они определяются тектоническими и литологическими экранами, характеризуются многофазным состоянием залежей. Запасы ачимовских отложений по категории С1 на месторождении составляют более 1 трлн куб. м газа и 400 млн тонн конденсата.

В связи с описанным выше стоит отдельно остановиться на ачимовских залежах. Количество метана в газе из этого пласта меняется от 72.16% до 91.11%. Содержание пропан-бутанов и углеводородов C_{5+} в пластовом газе ачимовских залежей составляет в 2–3 раза больше, чем для газов неокомских залежей. И варьируется от 6.84% до 22.47% и от 1.84% до 18.18% соответственно.

1.2. Описание теплообмена во время транспортировки природного газа по трубопроводам

Самым распространенным способом транспортировки природного газа является транспортировка по магистральным трубопроводам. Этот способ особенно хорошо применим в случаях, когда место добычи располагается на большом расстоянии от потребителя.

Во время транспортировки проходит теплообмен газа с потоком воздуха компрессорных станций для его охлаждения, стенками трубопровода, массивом грунта на участках подземной транспортировки и другими средами. Учитывая

выше сказанное, практически невозможно спрогнозировать изменение термобарических кондиций во время транспортировки природного газа. В рассматриваемом регионе из-за его географических особенностей может возникнуть фазовый переход жирных углеводородов в трубопроводе. Следствием этого может стать потеря для промышленности части транспортируемого сырья.

В данной работе рассматривается магистральный газопровод от Уренгоя до Усть-Луги длиной более 2000 км, значительная часть которого располагается в области рек и болотистых местностей (см. рисунок 1.2). Стоит также отметить, что через почти каждые 100 км на участке Ухта-Торжок расположены компрессорные станции с целью охлаждения транспортируемого газа (см. рисунок 1.3).

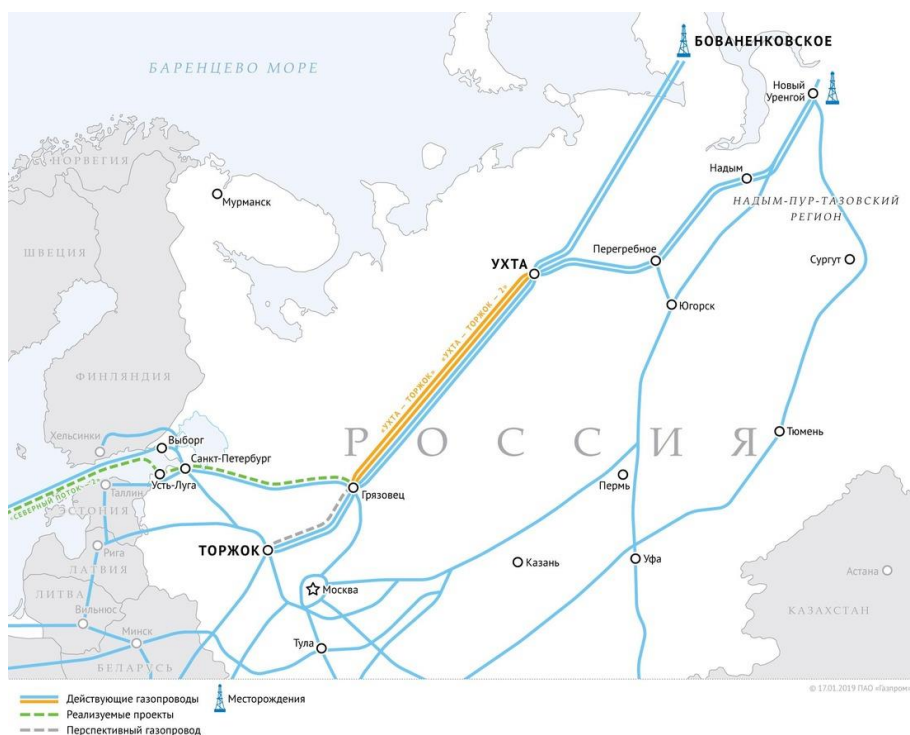


Рисунок 1.2 – Магистральный газопровод Уренгой–Усть-Луга

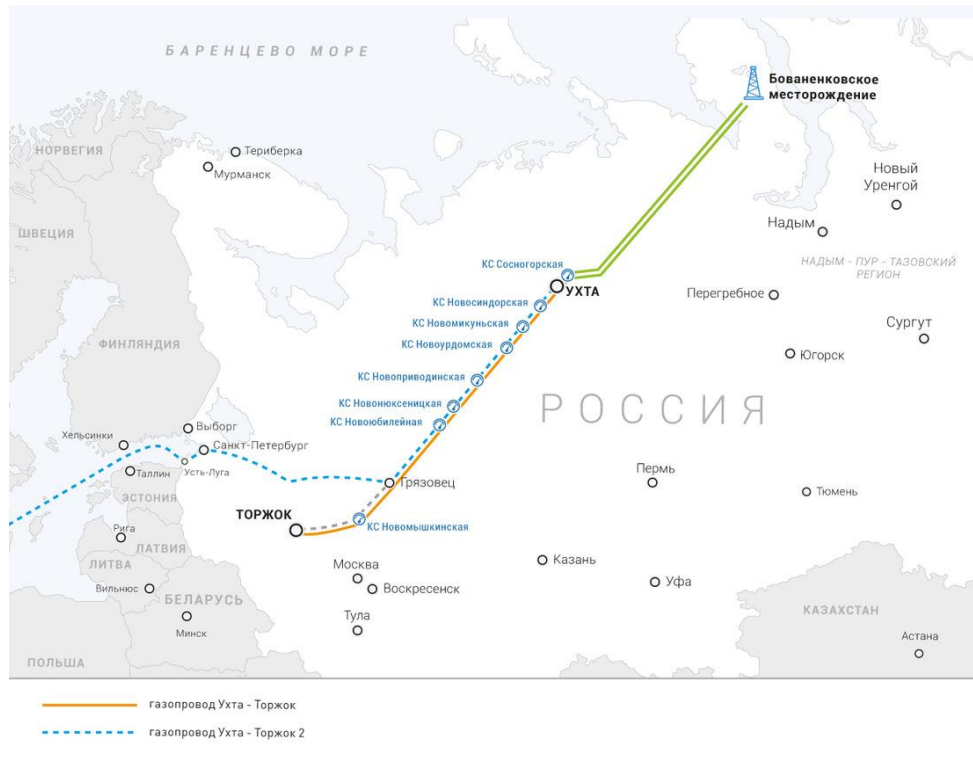


Рисунок 1.3 – Компрессорные станции на магистральном газопроводе Уренгой–Усть-Луга

ГЛАВА 2. ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПАРОЖИДОКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

2.1. Анализ существующих методов описания свойств углеводородных систем

Фазовый переход – переход вещества из одной фазы в другую под воздействием внешних факторов [8].

Состояние системы визуально можно отразить на диаграмме фаз. При постоянном объёме диаграмма фаз для чистого вещества выглядит следующим образом (см. рис. 2.1).

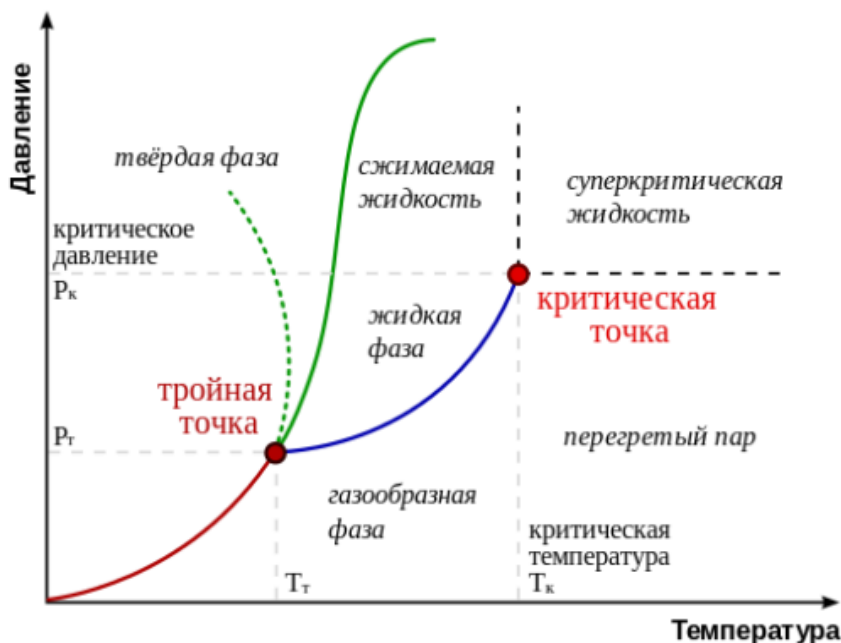


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма чистого вещества

Диаграмма фаз включает в себя 3 области: твердое состояние, жидкое и газообразное. Эти области разделены между собой кривыми двухфазных равновесий, а сами кривые берут свое начало из тройной точки – точки равновесия всех трех фаз. Касательно жидкой и газовой фазы, которые далее

будут подробно рассмотрены, стоит отметить область суперкритической жидкости. В этой области уже нет различия между газовой и жидкой фаз.

В реальной жизни чаще приходится взаимодействовать со смесями из более чем одного компонента. Диаграмма фаз для многокомпонентной смеси представлена на рисунке 2.2

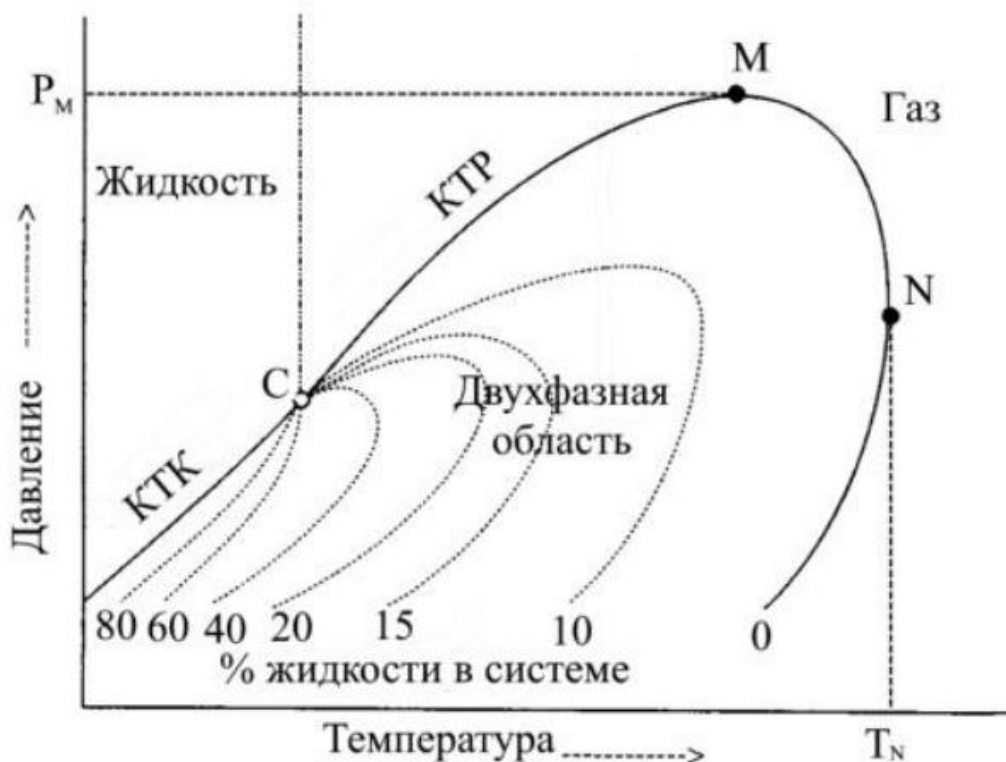


Рисунок 2.2 – Частный случай фазовой диаграммы многокомпонентной смеси

Основными обозначениями на этой диаграмме являются три точки:

1. критическая точка – С,
2. точка критического давления конденсации – М,
3. точка критической температуры конденсации – N.

Область, в которой система находится в двухфазном состоянии, ограничена кривой точек кипения (КТК) и кривой точек росы (КТР). Пунктирные кривые – кривые одинакового содержания жидкости в смеси.

Основным отличием представленных выше фазовых диаграмм между собой являются диапазоны давлений и температур, в котором вещество находится в двухфазном состоянии. У многокомпонентной смеси эти диапазоны намного шире. Это говорит о том, что многокомпонентная смесь более подвержена разделению на фазы, чем однокомпонентная.

Для описания фазовых диаграмм чаще всего используются уравнения состояния. Уравнение состояния представляет собой аналитическую зависимость между параметрами состояния термодинамической системы, которые описывают изменение того или иного вещества. В качестве основных параметров используются: давление, объем и температура.

Для многокомпонентной смеси уравнение состояния является моделью равновесных паровой и жидкой фаз по отдельности.

Преимуществами уравнений состояния являются возможности вычисления:

1. мольных долей жидкой и паровой фаз,
2. компонентного состава паровой и жидкой фаз.

Также стоит отметить, что расчеты с помощью уравнений состояния можно проводить для смесей, которые состоят как из углеводородов различного строения, так и неуглеводородных компонентов.

Математическая модель должна удовлетворять двум главным требованиям, а именно:

1. Достоверное описание свойств смесей из разных компонентов;
2. Устойчивость использования модели в диапазонах температур и давлений, при которых рассматриваемая система находится в пласте, на поверхности, транспортируется от зоны добычи до потребителя, во время обработки на заводе. Значения давлений рассматриваются от 0.1 Па до 10 Мпа, значения температур – от 200 К до 400 К.

Выполнение первого требования очень важно, так как состав природного газа может включать в себя самые разные соединения.

2.2. Математические модели, используемые при расчетах фазового поведения углеводородных систем

По сей день изучается проблема описания фазового равновесия углеводородных систем. Это связано с практической потребностью повышения качества эксплуатации газоконденсатных и нефтяных месторождений. Основу для создания и дальнейшего развития уравнений состояния в 1873 году заложил Ван-дер-Ваальс. Опираясь на него, много ученых, таких как Мартин, Шмидт, Венцель и другие создали свои модификации уравнения.

Уравнение Мартина и уравнение Шмидта-Венцеля являются кубическими уравнениями состояния с тремя константными коэффициентами [13]. Эти 2 уравнения схожи между собой и имеют одинаковые условия применимости. Их можно использовать при давлениях, не превышающих 100 МПа, и температур, не превышающих 100 °С. Оба уравнения можно использовать как для смесей, так и для однокомпонентных веществ. Стоит отметить, что уравнение Шмидта-Венцеля по точности дает результаты схожие с уравнением Пенга-Робинсона, что подтверждают исследования Фирузабади [14].

Помимо уравнений состояния на основе уравнения Ван-дер-Ваальса существует уравнение состояния, основанное на теории статистической ассоциативной жидкости.

Сама теория начала развиваться в 1970-е годы. В то время ученый Джон Просниц в пользу развития данной теории предложил рассматривать цепочки молекул как цепочки свободных сферических сегментов (см. рисунок 2.3).

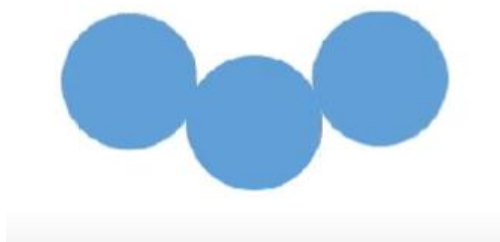


Рисунок 2.3 – Схема цепи молекул SAFT теории, 70-е годы

В 80-е годы Вейтхен предложил концепцию высоконаправленных энергетических взаимодействий на малых расстояниях для жестких цепей. В его трактовке сегменты цепи имеют ответвления в виде сфер. Эти ответвления обладают энергией, которая позволяет им взаимодействовать между собой и с ответвлениями других сегментов. На рисунке 2.4 изображен пример такой цепи. Синим обозначены сами сегменты, а красным и зеленым их ответвления.

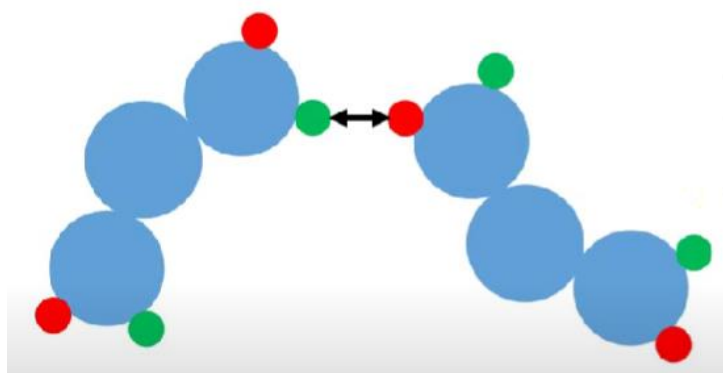


Рисунок 2.4 – Модификация Вейтхена, 80-е годы

В 90-е годы Чепмен применил изложенные ранее выше теории к смесям, а именно дал низкоуровневое описание смеси и её компонентов с помощью SAFT теории, представив смесь как набор сферических сегментов с геометрическими и энергетическими параметрами. Такая модель описания получила название PC-SAFT (perturbed chain - statistical associating fluid theory). С 1994 по 2014 год было разработано 5 его модификаций:

1. CK-SAFT - уточнение дисперсионного члена на основе универсальных констант для аргона, 1994 год [20];
2. LJ-SAFT - сегменты цепи рассмотрены как сферы Леннарда-Джонса, 1996 год [17];
3. SAFT-VR - введение дисперсионных потенциалов переменного диапазона, 1997 год [18];

4. SAFT-jMie - введен потенциал Ми для дисперсионного притяжения, 2014 год [19].

PC-SAFT можно использовать при давлениях не превышающих 100 МПа и температурах 700К.

Кубические уравнения и PC-SAFT выполняют одну и ту же общую задачу – описание фазового поведение системы, но подходят к ней с разных сторон.

2.2.1. Уравнение Мартина

Американский ученый Мартин изучил общий вид кубического уравнения состояния в виде:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha(T) - \frac{\delta(T)}{v}}{(v + \beta) * (v + \gamma)}, \quad (2.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

После проведения анализа Мартин предложил рассмотреть коэффициент α в виде температурной зависимости. Следствием этого предположения уравнение (2.1) запишется в виде:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha(T)}{(v + c)^2}. \quad (2.2)$$

Температурная функция определяются по следующей формуле:

$$\alpha = 1728R^2T_c^2p_c(\alpha^{(0)} + \omega^{(1)}\alpha^{(1)}), \quad (2.3)$$

где p_c – критическое давление компонента, T_c – критическая температура компонента.

$\alpha^{(0)}$, $\alpha^{(1)}$ – поправочные коэффициенты, рассчитываемые как:

$$\alpha^{(0)} = -0.1514T_r + 0.7895 + \frac{0.3314}{T_r} + \frac{0.029}{T_r^2} + \frac{0.0015}{T_r^7}; \quad (2.4)$$

$$\alpha^{(1)} = -0.237T_r - \frac{0.7846}{T_r} + \frac{1.0026}{T_r^2} + \frac{0.019}{T_r^7}; \quad (2.5)$$

А исходные коэффициенты уравнения состояния (2.2) b и c представляются в виде:

$$b = \frac{(0.082 - 0.0713\omega^{(1)})RT_c}{p_c}; \quad (2.6)$$

$$c = \frac{(0.043\gamma^{(0)} + 0.0713\omega^{(1)}\gamma^{(1)})RT_c}{p_c}. \quad (2.7)$$

Коэффициенты $\gamma^{(0)}$ и $\gamma^{(1)}$ – поправочные коэффициенты уравнения состояния, которые рассчитываются по формулам:

$$\gamma^{(0)} = 4.275051 - \frac{8.878889}{T_r} + \frac{8.508932}{T_r^2} - \frac{3.481408}{T_r^3} + \frac{0.576312}{T_r^4}; \quad (2.8)$$

$$\gamma^{(1)} = 12.856404 - \frac{34.744125}{T_r} + \frac{37.433095}{T_r^2} - \frac{18.059421}{T_r^3} + \frac{3.51405}{T_r^4}. \quad (2.9)$$

Слагаемое $\omega^{(1)}$ – определяется выражением, составленным с помощью ацентрического фактора ω :

$$\omega^{(1)} = 0.00756 + 0.90984\omega + 0.1622\omega^2 + 0.14549\omega^3; \quad (2.10)$$

где T_r – приведенная температура, p_r – приведенное давление.

Приведенные величины рассчитываются по следующим формулам:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; \quad (2.11)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}. \quad (2.12)$$

2.2.2. Уравнение Шмидта-Венцеля

Ученые из Германии Шмидт и Венцель переписали уравнение состояния в общем виде:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha}{v^2 + ubv + wb^2}. \quad (2.13)$$

Для упрощения записи они приняли следующие равенства:

$$w = -3\omega; \quad (2.14)$$

$$u = 1 + 3\omega. \quad (2.15)$$

После подстановки (2.14) и (2.15) в (2.13) вышло уравнение следующего вида:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha}{v^2(1 + 3\omega)bv - 3\omega b^2}. \quad (2.16)$$

Коэффициенты уравнения определяются по следующим формулам:

$$\alpha = \alpha_c * \alpha(T_r, \omega); \quad (2.17)$$

$$b = \frac{\Omega_b(\omega)RT_c}{p_c}, \quad (2.18)$$

где критический коэффициент α_c определяется как:

$$\alpha_c = \frac{\Omega_a(\omega)R^2T^2}{p_c}. \quad (2.19)$$

Безразмерные коэффициенты $\Omega_a(\omega)$ и $\Omega_b(\omega)$, зависящие от ацентрического фактора ω рассчитываются по формулам:

$$\Omega_a(\omega) = \left[1 - \frac{1 - \beta_c}{3(1 + \beta_c\omega)} \right]^3; \quad (2.20)$$

$$\Omega_b(\omega) = \frac{\beta_c}{3(1 + \beta_c\omega)}. \quad (2.21)$$

Параметр β_c определяется как наименьший корень следующего кубического уравнения:

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0. \quad (2.22)$$

Температурная функция $\alpha(T_r, \omega)$ определяется выражением:

$$m = \begin{cases} k_0 + \frac{(5T_r - 3k_0 - 1)^2}{70}, & T_r \leq 1 \\ k_0 + \frac{4 - 3k_0}{70}, & T_r > 1, \end{cases} \quad (2.23)$$

где параметр k_0 определяется из выражения, составленным с помощью ацентрического фактора ω :

$$k_0 = 0.465 + 1.347\omega - 0.528\omega^2. \quad (2.24)$$

2.2.3. Модель PC-SAFT

Модель PC-SAFT может быть использована для смесей всех типов: газ, полимер, растворитель и другие [11]. Эту модель можно использовать при давлениях не выше 10^3 МПа. Первоначально смесь представляется как совокупность молекул, состоящих из сфер, называемых сегментами. Сегменты описываются тремя параметрами (см. рисунок 2.5):

1. σ – диаметр сегмента;
2. m – количество сегментов в молекуле;
3. ε – дисперсионная энергия взаимодействия между сегментами.

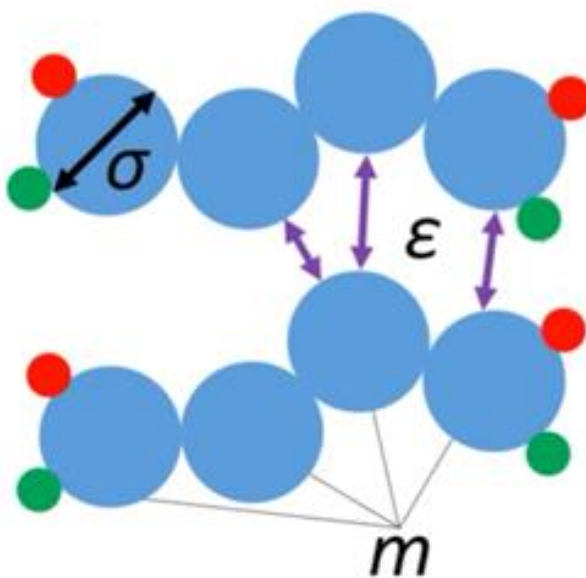


Рисунок 2.5 – Общая схема смеси

Как и в случае кубических уравнений при использовании метода PC-SAFT температура и давление обезразмериваются следующим образом:

1. $T_r = \frac{T}{T_c}$,

$$2. p_r = \frac{p}{p_c}.$$

Но в отличие от кубических уравнений состояния в модели PC-SAFT главную роль при расчете параметров фазового состояния играет безразмерная [4] энергия Гельмгольца, а конкретнее ее остаточная часть.

Энергия Гельмгольца выражается следующим образом [16]:

$$A = U - TS, \quad (2.25)$$

где A – энергия Гельмгольца [Дж], U – внутренняя энергия системы [Дж], T – температура [К], S – энтропия [Дж/К].

Стоит отметить, что безразмеривание энергии Гельмгольца происходит по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{A}{NkT}. \quad (2.26)$$

Действительно, уравнение состояния этой модели выглядит следующим образом:

$$p = ZkT\rho, \quad (2.27)$$

где ρ - плотность смеси [\AA^{-3}], k - постоянная Больцмана [Дж/К], T – температура [К], Z - коэффициент сжимаемости.

В свою очередь коэффициент сжимаемости рассчитывается по формуле:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \alpha_{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i}, \quad (2.28)$$

где α_{res} - остаточная энергия Гельмгольца, η – мольная доля смеси фазы.

В данной модели остаточная часть энергии Гельмгольца состоит из двух частей:

1. α_{hc} – энергетический вклад твердых цепей;
2. α_{disp} – энергетический вклад дисперсионных сил.

С учетом выше сказанного остаточная часть энергии Гельмгольца записывается в следующем виде:

$$\alpha_{res} = \alpha_{disp} + \alpha_{hc}. \quad (2.29)$$

Энергия тяжёлых цепей рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{hc} = \bar{m}\alpha_{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1)\sigma_{ii}\ln g_{ij}^{hs}, \quad (2.30)$$

где g_{ij} - радиальная функция распределения энергии в системе твердых сфер, рассчитываемая по формуле ниже:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2 d_i d_j}{(d_i + d_j)(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{3\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3}. \quad (2.31)$$

\bar{m} рассчитывается по формуле:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.32)$$

А α_{hs} - энергия жестких цепей флюида, которая рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right], \quad (2.33)$$

где ξ_n - расчетный параметр:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n, \quad (2.34)$$

где d_i - температурно-зависимый диаметр сегмента молекулы, который рассчитывается по формуле:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right]. \quad (2.35)$$

Введенная ранее мольная доля смеси фазы η связана с формулой (2.34) равенством $\eta = \xi_3$. Стоит отметить, что η и ρ связаны между собой соотношением:

$$\rho = \frac{6\eta}{\pi \sum_i x_i m_i d_i^3}, \quad (2.36)$$

то есть плотность - неявный входной параметр, она рассчитывается исходя из геометрических и энергетических параметров сегментов молекул смеси.

Далее нужно рассчитать энергию дисперсионных сил по формуле ниже:

$$\alpha_{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}, \quad (2.37)$$

где I_i – интегралы возмущений:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i; \quad (2.38)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i. \quad (2.39)$$

Сжимаемость:

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{(8\eta - 2\eta^2)}{(1 - \eta)^4} + \frac{(1 - \bar{m})(20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4)}{((1 - \eta)(2 - \eta))^2} \right)^2. \quad (2.40)$$

Остальные слагаемые рассчитываются по формулам:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i,j} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3; \quad (2.41)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i,j} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3. \quad (2.42)$$

В формулах выше для расчёта ε_{ij} и σ_{ij} используются правила комбинирования смесей:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \text{ и } \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (2.43)$$

где k_{ij} – параметр бинарного взаимодействия между компонентами смеси.

Отдельное внимание стоит уделить расчёту коэффициентов a_i и b_i по следующим формулам:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \left[\frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \right] a_{1i} + \left[\frac{(\bar{m} - 1)(\bar{m} - 2)}{\bar{m}^2} \right] a_{2i}; \quad (2.44)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} \left[\frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \right] b_{1i} + \left[\frac{(\bar{m} - 1)(\bar{m} - 2)}{\bar{m}^2} \right] b_{2i}. \quad (2.45)$$

Коэффициенты $a_{0,1,2i}$ и $b_{0,1,2i}$ - оптимизированные значения коэффициентов, представленные в таблице 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Оптимизированные значения коэффициентов $a_{0,1,2i}$

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}
0	0.876214348719	-0.356138072415	-0.033972894794
1	1.359414877196	1.197006547003	-1.027538490455
2	-3.753331119981	-11.077288420480	12.221043599616
3	3.200447627334	60.337470085961	-48.55184976584
4	21.162143755838	-173.091309439975	108.459219986741
5	-53.542254106988	261.362994582518	-140.715575522984
6	29.331248242432	-164.459042961042	81.499291851005

Таблица 2.2

Оптимизированные значения коэффициентов $b_{0,1,2i}$

i	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.679333892140	-0.597244160061	0.038554880712
1	3.063826512650	1.237865026919	1.061542913488
2	-12.625108297584	-8.331327739620	0.42475193059
3	21.047164840594	61.456368121717	-56.307434168993
4	-45.402862229694	-44.972742056517	143.087511514563
5	180.51819639032	122.262049217030	-19.703093779073
6	-231.492587269449	-196.635009485523	-146.631916746802

2.3. Расчет состава парожидкостного равновесия смеси при заданных термобарических условиях

2.3.1. Постановка задачи

Для начала стоит рассмотреть алгоритм расчета парожидкостного равновесия смеси заданного состава с помощью кубических уравнений состояния, а именно уравнения Мартина и уравнения Шмидта-Венцеля.

Для определения мольных долей V (газовая фаза), L (жидкая фаза), состава паровой y_i и жидкой x_i фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях, нужно покомпонентно задать мольный состав смеси, температуру и давление, при которых рассматривается двухфазное состояние смеси. Таким образом, необходимо определить значения $2(N + 1)$ переменных следующей системы:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, \quad i = 1, N \\ x_i L + y_i V - z_i = 0, \quad i = 1, N \\ L + V = 1, \\ \sum_{i=1}^N y_i = 1, \quad i = 1, N, \end{array} \right. \quad (2.46)$$

где f – коэффициенты летучести.

В системе (2.45) каждые N уравнений имеют свой смысл, а именно: первые N уравнений представляют собой условие термодинамического равновесия, следующие N уравнений представляют собой материальный баланс компонентов в фазах, остальные описывают соотношение в смеси.

Далее нужно записать уравнение состояния, в качестве которого будем использовать обобщённое кубическое уравнение состояния фаз, в каноническом виде. Первым действием нужно записать уравнение состояния относительно мольного объёма v : уравнение Мартина примет вид (2.47), а уравнение Шмидта-Венцеля вид (2.48).

$$v^3 + v^2 \left(2c - b - \frac{RT}{p} \right) + v \left(c^2 - 2cb - \frac{2RTc}{p} + \frac{a}{p} \right) - bc^2 - \frac{RT}{p} c^2 - \frac{ab}{p} = 0; \quad (2.47)$$

$$v^3 + v^2 \left((1 - 3\omega)b - b - \frac{RT}{p} \right) + v \left(-3\omega b^2 - b^2(1 - 3\omega) - \frac{RT}{p}(1 + 3\omega)b + \frac{a}{p} \right) + 3b^3\omega + \frac{3RT}{p}\omega b^2 - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2.48)$$

Далее можно преобразовать уравнение Мартина в вид (2.49), а уравнение Шмидта-Венцеля в вид (2.50)

$$Z^3 + Z^2(2C - B - 1) + Z(C^2 - 2BC - 2C + A) - BC^2 - C^2 - AB = 0; \quad (2.49)$$

$$Z^3 + Z^2(-3\omega B - 1) + Z \left(B^2 - \frac{p}{RT} - 3\omega B + A \right) + 3\omega B^3 + 3\omega B^2 - AB = 0; \quad (2.50)$$

где слагаемые Z, A, B, C рассчитываются по формулам ниже:

$$Z = \frac{pV}{RT}; A = \frac{ap}{R^2T^2}; B = \frac{bp}{RT}; C = \frac{cp}{RT}. \quad (2.51)$$

2.3.2. Алгоритм расчетов методом последовательных приближений

Нужно определить приближение значений коэффициентов распределения компонентов смеси. Для этого лучше всего подойдет формула Вильсона

$$K_i = \frac{\exp \left(5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{крi}}{T} \right) \right) p_{крi}}{p}. \quad (2.52)$$

После нахождения значений коэффициентов можно определить мольную долю паровой фазы V смеси. Для этого нужно решить уравнение Рашфорда-Райса:

$$F(V) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (2.53)$$

Прежде чем решать уравнение стоит отметить, что возможны 5 критериев фазового состояния смеси в зависимости от решения уравнения Рашфорда-Райса [2], а именно:

1. При $V < 0$ наблюдается однофазное ненасыщенное состояние. Необходимым условием данного состояния является выполнение неравенства:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i < 1. \quad (2.54)$$

2. При $V = 0$ наблюдается точка кипения. Необходимым условием данного состояния является выполнение равенства:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i = 1. \quad (2.55)$$

3. При $0 < V < 1$ наблюдается двухфазное парожидкостное состояние. Необходимым условием данного состояния является выполнение неравенств:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i > 1; \quad \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} > 1. \quad (2.56)$$

4. При $V = 1$ наблюдается точка росы. Необходимым условием данного состояния является выполнение неравенств:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} = 1. \quad (2.57)$$

5. При $V > 1$ наблюдается однофазное ненасыщенное газовое состояние. Необходимым условием данного состояния является выполнение неравенств:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} < 1. \quad (2.58)$$

Достаточным критерии выше станут тогда и только тогда, когда коэффициенты распределения K_i будут соответствовать составам равновесных фаз, а именно таким значениям x_i и y_i , при которых летучести каждого компонента между фазами равны.

Одним из способов решения уравнения Рашфорда-Райса является метод последовательных приближений [3]. Для использования метода нужно указать отрезок, на котором будет поиск корней. На этом моменте стоит остановиться

отдельно и вывести границы отрезка, так как изначально можно ошибочно сказать, что искомое решение нужно искать на отрезке $0 \leq V \leq 1$.

Функция $F(V)$ имеет следующие точки разрыва:

$$V_i = \frac{1}{1 - K_i}. \quad (2.59)$$

Продифференцировав данную функцию, можно убедиться, что $F(V)$ монотонно убывает между этими разрывами:

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[V(K_i - 1) + 1]^2} < 0. \quad (2.60)$$

Логично утверждать, что V имеет физический смысл на отрезке $[0;1]$. Этот отрезок в свою очередь лежит внутри интервала (V^-, V^+) , где:

$$V^- = \max(V_i) = \frac{1}{1 - \max(K_i)} < 0; \quad (2.61)$$

$$V^+ = \min(V_i) = \frac{1}{1 - \min(K_i)} > 0. \quad (2.62)$$

Функция $F(V)$ непрерывна и монотонна на рассчитанном интервале. Следовательно, данная функция имеет единственный корень на нём.

На каждой итерации прежде, чем переходить к расчёту коэффициентов летучести, нужно осуществлять проверку выполнения уравнения материального баланса каждого компонента смеси, а именно:

$$x_i^{(s)} L^{(s)} + y_i^{(s)} V^{(s)} - z_i = 0, \quad (2.63)$$

где s – номер итерации.

Это необходимо для того, чтоб составы фаз имели физический смысл, то есть чтобы доля каждого компонента принадлежала интервалу $(0,1)$.

Так как $L + V = 1$ и $K_i = \frac{y_i}{x_i} > 0$, из (2.63) можно выразить следующие соотношения:

$$x_i^{(s)} = \frac{z_i}{V^{(s)} (K_i^{(s)} - 1) + 1}; \quad (2.64)$$

$$y_i^{(s)} = \frac{z_i K_i^{(s)}}{V^{(s)} (K_i^{(s)} - 1) + 1}. \quad (2.65)$$

Значение $x_i^{(s)} > 0$ при любых значениях $K_i^{(s)}$, так как, если $K_i^{(s)} > 1$, то по (2.57) $V_i^{(s)} < 0$, и с учётом $V^{(s)} > V^{-(s)}$ будет выполняться $(V_i^{(s)} - V^{(s)}) < 0$. А так как $K_i^{(s)} > 0$, то и $y_i^{(s)} = K_i^{(s)} x_i^{(s)} > 0$.

Таким образом, чтобы составы фаз имели физический смысл на каждой итерации расчёта, необходимо искать решение уравнения Рашфорда-Райса на интервале (V^-, V^+) .

Далее по найденному значению V можно найти мольные доли компонентов как в жидкой фазе, так и в газовой по формулам (2.64) и (2.65) соответственно.

Следующим важным шагом в этом итерационном процессе является расчёт следующих коэффициентов уравнения состояния:

$$a_m^{(s)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_i^{(s)} v_j^{(s)} a_{ij}^{(s)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_i^{(s)} v_j^{(s)} (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i^{(s)} a_j^{(s)}}; \quad (2.66)$$

$$b_m^{(s)} = \sum_{i=1}^N v_i^{(s)} b_i^{(s)}; \quad c_m^{(s)} = \sum_{i=1}^N v_i^{(s)} c_i^{(s)}; \quad d_m^{(s)} = \sum_{i=1}^N v_i^{(s)} d_i^{(s)}, \quad (2.67)$$

где v_i – мольные доли компонентов в текущей расчётной фазе, то есть в случае расчёта коэффициентов для жидкой фазы $v_i = x_i$, в газовой $v_i = y_i$.

c_{ij} – коэффициенты парного взаимодействия (прил. 1); a_i, b_i, c_i, d_i – коэффициенты, найденные по выражениям (2.65) и (2.66).

$$A_m^{(s)} = \frac{a_m^{(s)} p}{R^2 T^2}; \quad B_m^{(s)} = \frac{b_m^{(s)} p}{RT}; \quad C_m^{(s)} = \frac{c_m^{(s)} p}{RT}; \quad D_m^{(s)} = \frac{d_m^{(s)} p}{RT}; \quad (2.68)$$

$$A_i^{(s)} = \frac{a_i^{(s)} p}{R^2 T^2}; \quad B_i^{(s)} = \frac{b_i^{(s)} p}{RT}; \quad C_i^{(s)} = \frac{c_i^{(s)} p}{RT}; \quad D_i^{(s)} = \frac{d_i^{(s)} p}{RT}. \quad (2.69)$$

Решением уравнений Мартина (2.49) и Шмидта-Венцеля (2.50) с предварительной подстановкой в него коэффициентов (2.68) и (2.69) является значением коэффициента сверхсжимаемости Z . Стоит отметить, что уравнение (2.49) и уравнение (2.50) кубические и имеют 3 корня, но для расчёта выбрать нужно только один из них. Для расчёта газовой фазы это максимальное положительное вещественное значение из всех трёх корней, а для расчёта жидкой фазы – минимальное положительное вещественное значение из всех трёх корней. Далее необходимо перейти к вычислению коэффициентов летучести.

Коэффициенты летучести определяются для уравнения Мартина из формулы (2.70), а для уравнения Шмидта-Венцеля из формулы (2.71):

$$\ln\left(\frac{f_i^{(s)}}{p}\right) = Z^{(s)} - 1 + \ln\left(\frac{1}{Z^{(s)} - B_m^{(s)}}\right) - \frac{A_m^{(s)}}{C_m^{(s)} + Z^{(s)}}; \quad (2.70)$$

$$RT \ln\left(\frac{f_i^{(s)}}{p}\right) = v_i^{(s)} p - RT + RT \ln\left(\frac{RT}{p(v_i^{(s)} - b_i^{(s)})}\right) + \frac{a_i^{(s)}}{\sqrt{4S_i^{(s)} - \theta_i^{2(s)}}} \left(\pi - 2 \arctg \left(\frac{\theta_i^{(s)} - 2v_i^{(s)}}{\sqrt{4S_i^{(s)} - \theta_i^{2(s)}}} \right) \right), \quad (2.71)$$

где $S_i^{(s)} = -3\omega_i b_i^{2(s)}$, $\theta_i^{(s)} = (1 - 3\omega_i) b_i^{(s)}$

Стоит отметить, что в формулах выше для расчёта летучести компонента вместо $v_i^{(s)}$ должно быть подставлено значение i -го компонента в текущей расчётной фазе на текущей s итерации.

Далее после нахождения летучестей каждого компонента необходимо провести проверку выполнения условия термодинамического равновесия по следующему критерию:

$$\left| \frac{f_{i,L}^{(s)}}{f_{i,V}^{(s)}} - 1 \right| > 10^{-5}. \quad (2.72)$$

Расчёт системы считается произведённым с достаточной точностью лишь тогда, когда критерий выполняется для каждого компонента. В противном случае значения $K_i^{(s)}$ нужно корректировать по правилу:

$$K_i^{s+1} = K_i^s \frac{f_{i,L}^{(s)}}{f_{i,V}^{(s)}}. \quad (2.73)$$

Для скорректированных K_i расчет выполняется с поиска нового значения мольной доли газовой фазы V . Процедура выполняется до тех пор, пока критерий (2.71) не будет выполнен.

2.4. Расчет условий парожидкостного равновесия смеси заданного состава

2.4.1. Постановка задачи

Модель PC-SAFT может послужить проверкой правильности расчетов фазового состояния с помощью кубических уравнений.

Зная величину давления и значения состава паровой фазы, можно вычислить значение температуры, при которой достигается равновесие. Также зная величину температуры и значения состава жидкой фазы, можно вычислить значение давления, при котором достигается равновесие.

2.4.2 Алгоритм расчета условий парожидкостного равновесия смеси заданного состава

Для расчета температуры необходимо первоначально во входных данных в качестве состава смеси задать состав паровой фазы.

На основе входных данных по смеси произвести вычисление коэффициента сжимаемости Z и из уравнения состояния (2.27), приняв давление как входной параметр, вычислить температуру.

Аналогично осуществляется вычисление давления, только в качестве состава смеси принимается состав жидкой фазы. Затем после всех необходимых вычислений давление рассчитывается из уравнения состояния (2.27).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

3.1. Сравнение результатов расчетов, полученных кубическими уравнениями

Во второй главе среди кубических уравнений состояния были рассмотрены уравнения Мартина (М) и Шмидта-Венцеля (ШВ). Чтобы понять, какое из этих уравнений дает более точный результат, предлагается произвести расчеты фазового состояния смеси, для которой уже известны точные значения ожидаемых величин. В качестве такой смеси рассматривается природный газ ачимовских залежей с Уренгойского месторождения, в составе которого более 6% этана. В таблицах 3.1–3.4 приведены примеры составов рассматриваемых смесей. Результаты расчетов полученных с помощью кубических уравнений состояния и сравнение с экспериментальными данными приведены в таблицах 3.5–3.8.

Таблица 3.1

1 пример состава природного газа Уренгойского месторождения

Название компонента	Содержание компонента в смеси, %
Метан	68.5
Этан	6.9
Пропан	4.4
Бутан	5.2
Пентан	15

Таблица 3.2

2 пример состава природного газа Уренгойского месторождения

Название компонента	Содержание компонента в смеси, %
Метан	49.4
Этан	5.5

Продолжение таблицы 3.2

Пропан	5.7
Бутан	8.9
Пентан	30.4

Таблица 3.3

3 пример состава природного газа Уренгойского месторождения

Название компонента	Содержание компонента в смеси, %
Метан	54.2
Этан	12.1
Пропан	14.1
Бутан	11.2
Пентан	8.4

Таблица 3.4

4 пример состава природного газа Уренгойского месторождения

Название компонента	Содержание компонента в смеси, %
Метан	73.5
Этан	10.6
Пропан	8.7
Бутан	3.6
Пентан	3.5

Таблица 3.5

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными 1 состава при
 $p=11.8$ МПа, $T = 311$ К

Компонент	x_i^M	$x_i^{ШВ}$	$x_i^{экс}$	y_i^M	$y_i^{ШВ}$	$y_i^{экс}$
Метан	0.51	0.571	0.525	0.82	0.836	0.844
Этан	0.079	0.07	0.073	0.063	0.064	0.066

Продолжение таблицы 3.5

Пропан	0.046	0.05	0.06	0.0328	0.031	0.029
Бутан	0.087	0.086	0.084	0.027	0.022	0.021
Пентан	0.229	0.221	0.259	0.0456	0.045	0.041

Таблица 3.6

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными 2 состава при $p=3.5$ МПа, $T = 311$ К

Компонент	x_i^M	$x_i^{ШВ}$	$x_i^{ЭКС}$	y_i^M	$y_i^{ШВ}$	$y_i^{ЭКС}$
Метан	0.137	0.141	0.148	0.842	0.833	0.84
Этан	0.05	0.039	0.044	0.053	0.057	0.066
Пропан	0.092	0.073	0.082	0.037	0.028	0.033
Бутан	0.169	0.161	0.152	0.0207	0.025	0.027
Пентан	0.616	0.6	0.575	0.04	0.037	0.034

Таблица 3.7

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными 3 состава при $p=7.1$ МПа, $T = 311$ К

Компонент	x_i^M	$x_i^{ШВ}$	$x_i^{ЭКС}$	y_i^M	$y_i^{ШВ}$	$y_i^{ЭКС}$
Метан	0.319	0.317	0.304	0.811	0.764	0.78
Этан	0.136	0.13	0.131	0.12	0.119	0.11
Пропан	0.218	0.197	0.203	0.061	0.082	0.079
Бутан	0.231	0.187	0.202	0.0211	0.024	0.022
Пентан	0.134	0.164	0.16	0.0092	0.0091	0.0087

Таблица 3.8

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными 4 состава при $p=7.1$ МПа, $T = 311$ К

Компонент	x_i^M	$x_i^{ШВ}$	$x_i^{экс}$	y_i^M	$y_i^{ШВ}$	$y_i^{экс}$
Метан	0.434	0.444	0.451	0.838	0.777	0.785
Этан	0.125	0.129	0.131	0.102	0.113	0.102
Пропан	0.161	0.158	0.149	0.061	0.066	0.076
Бутан	0.135	0.129	0.126	0.0179	0.021	0.02
Пентан	0.132	0.138	0.143	0.0132	0.017	0.016

Полученные данные далее будут подвергнуты подробному анализу с целью оценки каждого из уравнений в плане точности. В качестве метрики точности в данной работе взята относительное отклонение между двумя величинами [1]. Первым делом следует рассмотреть картину в общем, а именно на средние отклонения от экспериментальных данных. Результаты расчета представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Средние относительные процентные отклонения расчетных данных от экспериментальных

1 состав			2 состав		
Уравнение	Фаза		Уравнение	Фаза	
	Жидкая	Паровая		Жидкая	Паровая
М	9.495%	12.056%	М	10.316%	14.607%
ШВ	9.318%	5.078%	ШВ	7.467%	9.170%
3 состав			4 состав		
Уравнение	Фаза		Уравнение	Фаза	
	Жидкая	Паровая		Жидкая	Паровая
М	9.349%	9.137%	М	6.247%	10.898%
ШВ	3.584%	5.544%	ШВ	2.999%	7.242%

Из таблицы 3.9 видно, что расчеты, полученные по уравнению Шмидта-Венцеля в среднем по всей выборке более точные, чем результаты по уравнению Мартина. Если точнее, то в среднем уравнение Шмидта-Венцеля дает результат

в 2 раза точнее, чем уравнение Мартина. Это объясняется тем, что в уравнении Шмидта-Венцеля больше поправочных коэффициентов, чем в уравнении Мартина, что позволяет первому осуществлять более качественную корректировку [15].

С точки зрения анализа точности полученных результатов стоит также рассмотреть более подробно отклонения от экспериментальных данных в компонентах смеси и понять, в каких компонентах смеси уравнения ошибались больше и меньше всего.

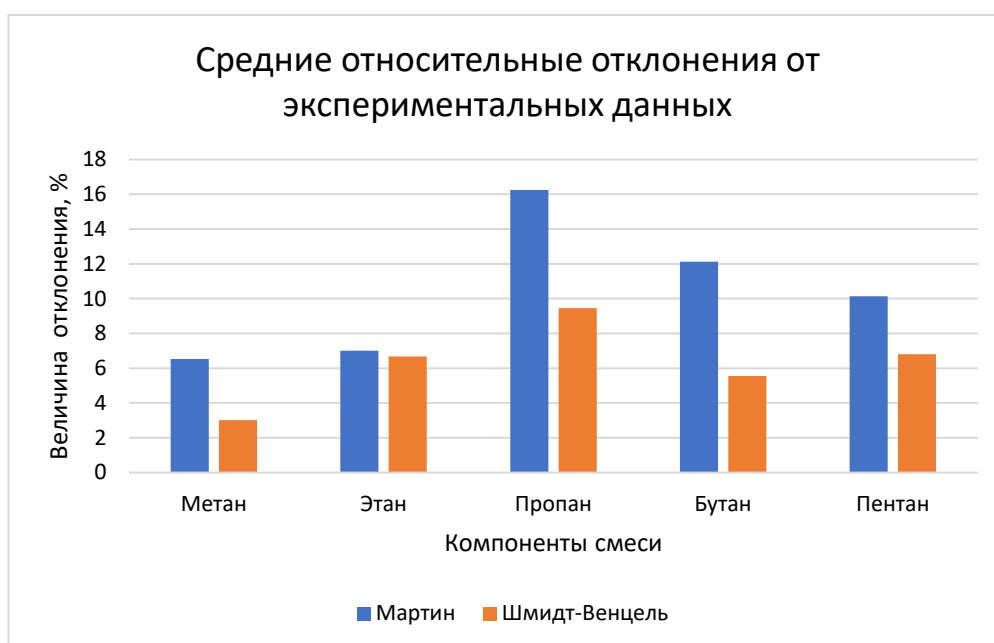


Рисунок 3.1 – Средние относительные отклонения результатов от экспериментальных данных компонентов смеси

Из рисунка 3.1 видно, что уравнение Мартина дает наименее точные результаты в расчете доли пропана, а наиболее точные в расчете метана. Уравнение Шмидта-Венцеля также хуже всего проявляет себя в расчете доли пропана и лучше всего в расчете метана.

Помимо зависимости отклонения от типа компонента смеси можно также проанализировать то, как на точность расчета влияет доля компонента смеси.

Зависимость ошибки расчета от доли компонента смеси представлена на рисунке 3.2.

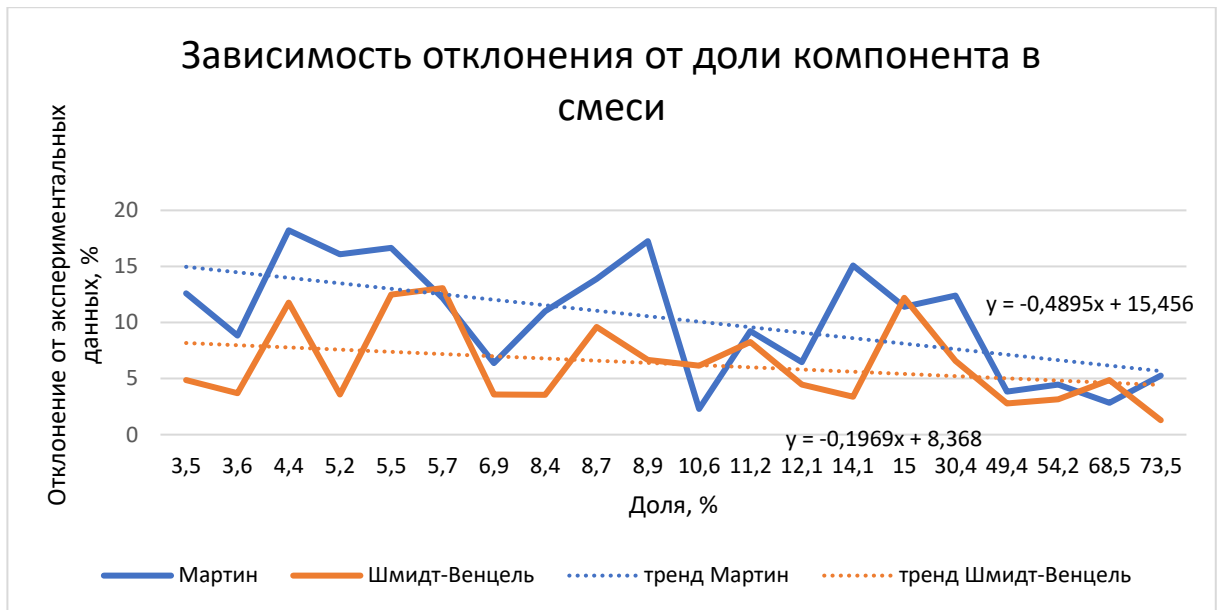


Рисунок 3.2 – Зависимость относительного отклонения результатов от доли компонента в смеси

Из рисунка 3.2 видно, что несмотря на колебания отклонение от эксперимента снижается с увеличением доли компонента в исходном составе смеси. Причем, исходя из коэффициентов линий тренда [7], уравнение Мартина более подвержено такой зависимости в отличие от уравнения Шмидта-Венцеля. Если смотреть на дисперсию обеих зависимостей, то видно превосходство уравнения Мартина в этом аспекте. Это говорит о том, что уравнение Шмидта-Венцеля устойчивее к входным данным, чем уравнение Мартина.

Помимо покомпонентного расчета нужно вычислить доли паровой V и жидкой L фаз. Результаты расчетов приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Сравнение расчетных мольных долей паровой и жидкой фаз с экспериментальными данными

Состав	L^M	$L^{ШВ}$	$L^{экс}$	V^M	$V^{ШВ}$	$V^{экс}$
1 состав	0.455	0.553	0.498	0.545	0.422	0.502
2 состав	0.451	0.500	0.500	0.549	0.500	0.500
3 состав	0.457	0.498	0.500	0.543	0.502	0.500
4 состав	0.229	0.225	0.150	0.771	0.775	0.850

Из таблицы 3.10 также видно, что уравнение Шмидта-Венцеля дает гораздо более точные результаты, чем уравнение Мартина.

С помощью проведенного подробного анализа кубических уравнений состояния были сделаны следующие выводы:

1. Результаты расчета, полученные с помощью уравнения Шмидта-Венцеля, в 2 раза точнее, чем результаты, полученные с помощью уравнения Мартина;

2. Уравнение Шмидта-Венцеля устойчивее к вариациям входных данных, чем уравнение Мартина.

3.2. Сопоставление результатов кубических уравнений с уравнением состояния PC-SAFT

При расчете фазового состояния смеси с помощью кубических уравнений необходимым условием выходом из итеративного процесса является выполнение условия баланса (2.45). Исходя из этого, полученные доли компонентов в паровой и жидкой фазах должны соответствовать фазовому равновесию системы.

Чтобы проверить правильность этого суждения, можно использовать уравнение PC-SAFT. Входными данными будут служить результаты расчетов из таблиц 3.5–3.8. Выходными данными будут температура и давление. То есть, используя PC-SAFT, можно проверить соответствует ли полученное фазовое состояние при данных давлениях и температурах состоянию равновесия.

В случае малого расхождения между расчетными значениями температуры и давления и экспериментальными данными, можно утверждать, что полученное с помощью кубических уравнений фазовое состояние – равновесное. Это очень важная проверка, так как в случае получения неравновесного состояния, оценка мольных долей в жидкой и паровой фазах не имеет смысла.

Результаты расчетов приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Сравнение рассчитанных PC-SAFT методом давлений и температур с экспериментальными данными

№ состава	М		ШВ		Эксперимент	
	Т, К	р, Па	Т, К	р, Па	Т, К	р, Па
1 состав	309.75	11800100	310.998	11800020	311	11800000
2 состав	308.23	3000100	311.125	3000000	311	3000000
3 состав	307.56	7100073	310.511	7100050	311	7100000
4 состав	309.34	9500156	311	9500002	311	9500000

Средние относительные ошибки представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Средние относительные ошибки по термобарическим параметрам

М		ШВ	
Т, %	р, %	Т, %	р, %
0.732315	0.001712766	0.049517685	0.000223692

Из полученных выше результатов видно, что расхождения с экспериментальными данными крайне малы, особенно с учетом того, что рассматриваемые значения высокого порядка. Следовательно, результаты, полученные в разделе 3.1, соответствуют равновесному состоянию несмотря на их расхождение с экспериментальными данными.

Такая высокая точность расчета PC-SAFT уравнения объясняется использованием большего объема детальной информации о смеси. Под детальной информацией подразумевается геометрические и энергетические параметры каждого компонента. Их использование характеризует расчет с помощью PC-SAFT как низкоуровневый метод.

Данная закономерность для точности уже наблюдалась в сравнительном анализе расчетов кубических уравнений, когда усложненное уравнение Шмидта-Венцеля дало результаты лучше, чем простое уравнение Мартина.

Действительно, чем больше информации модель знает об объекте, тем точнее она сможет его описать и спрогнозировать дальнейшее поведение [9].

Но даже при такой высокой точности стоит отметить, что наибольшее отклонение от эксперимента как в случае расчетов по кубическим уравнениям, так и в случае данного расчета наблюдается в расчете для третьего состава. Этот состав обладает более равномерным распределением долей компонентов, чем другие, что могло, исходя из сравнительного анализа, стать причиной большего отклонения от эксперимента, чем в остальных случаях.

3.3. Расчет фазового состояния природного газа

Более подробно стоит остановиться на природном газе Ачимовских отложений УНГКМ состава, представленного в таблице 3.12.

Таблица 3.13

Состав природного газа Ачимовских отложений [6]

Компонент	Доля, %
Метан	80.324
Этан	6.024
Пропан	3.066
Н-пентан	4.381
Н-гептан	3.108
Н-декан	2.431
Азот	0.0478
Диоксид углерода	0.0188

Для воссоздания условий, наблюдаемых в магистральных трубопроводах [12] при транспортировке природного газа, были выбраны следующие диапазоны термобарических параметров – давления и температуры:

- 1) Температура: 263–283 К с промежуточным шагом 5 К;
- 2) Давление: 3–7.5 МПа с промежуточным шагом 0.5 МПа.

Главным с практической точки зрения результатом расчета алгоритма с кубическими уравнениями является доля жидкой фазы смеси в результате транспортировки газа при данных значениях давления и температуры. Результаты представлены на рис. 3.3 и рис. 3.4.

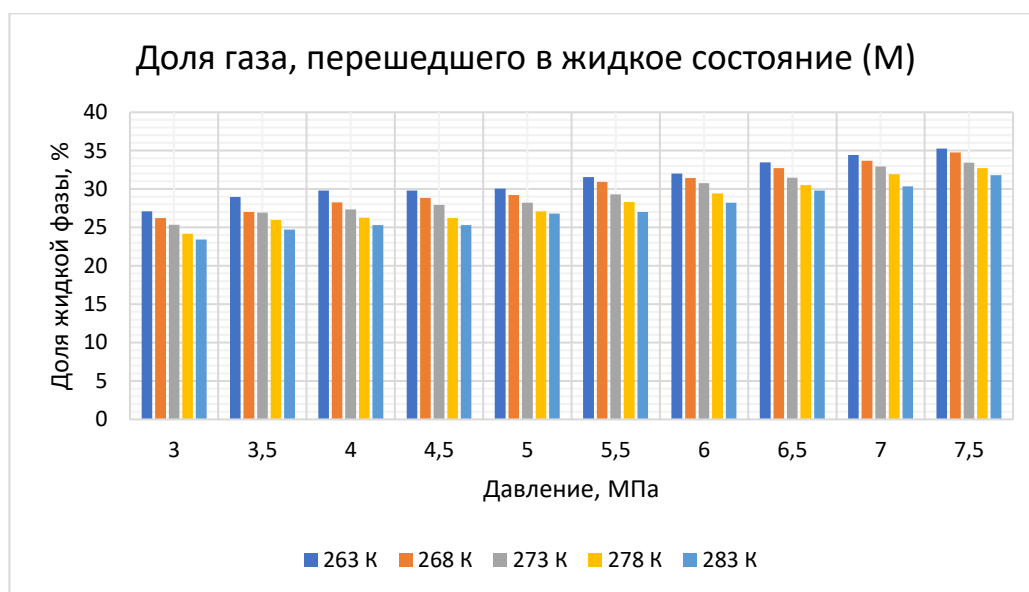


Рисунок 3.3 – Результаты, полученные с помощью уравнения Мартина

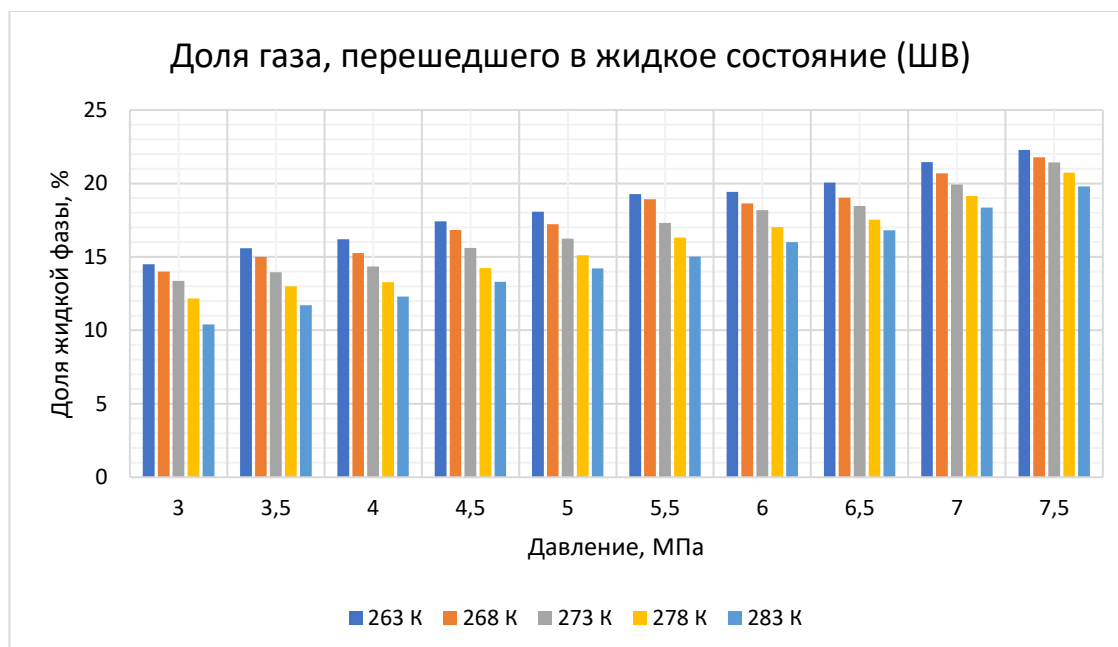


Рисунок 3.4 – Результаты, полученные с помощью уравнения Шмидта-Венцеля

Первое, что стоит отметить при сравнении результатов между собой, это одинаковая тенденция возрастания доли жидкой фазы как при увеличении

давления при фиксированных значениях температуры, так и при увеличении температуры при фиксированном давлении. Действительно, качественно представленные результаты очень схожи между собой. Качественное сходство наблюдалось и при покомпонентном сравнении расчетов с экспериментальными данными в разделе 3.1, когда оба уравнения верно определяли порядок возрастания долей компонентов в фазах.

Однако, количественно, опять же, как и в разделе 3.1, имеются значительные расхождения. Для того чтобы нагляднее показать эти расхождения, нужно представить полученные результаты в виде графиков зависимостей – рис. 3.5 и рис. 3.6.

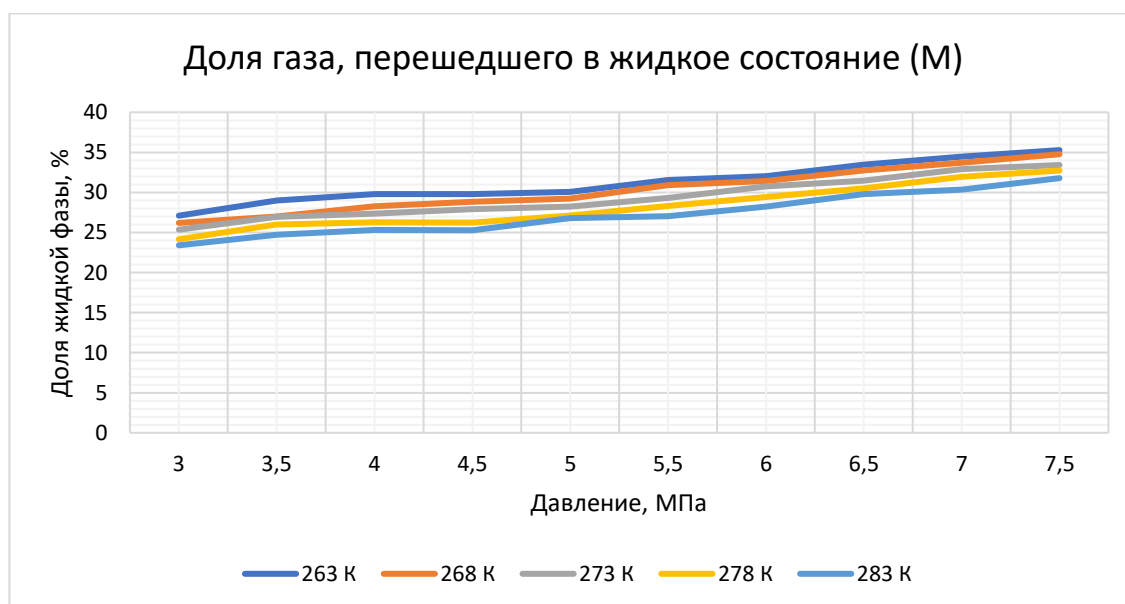


Рисунок 3.5 – Результаты, полученные с помощью уравнения Мартина в виде графиков

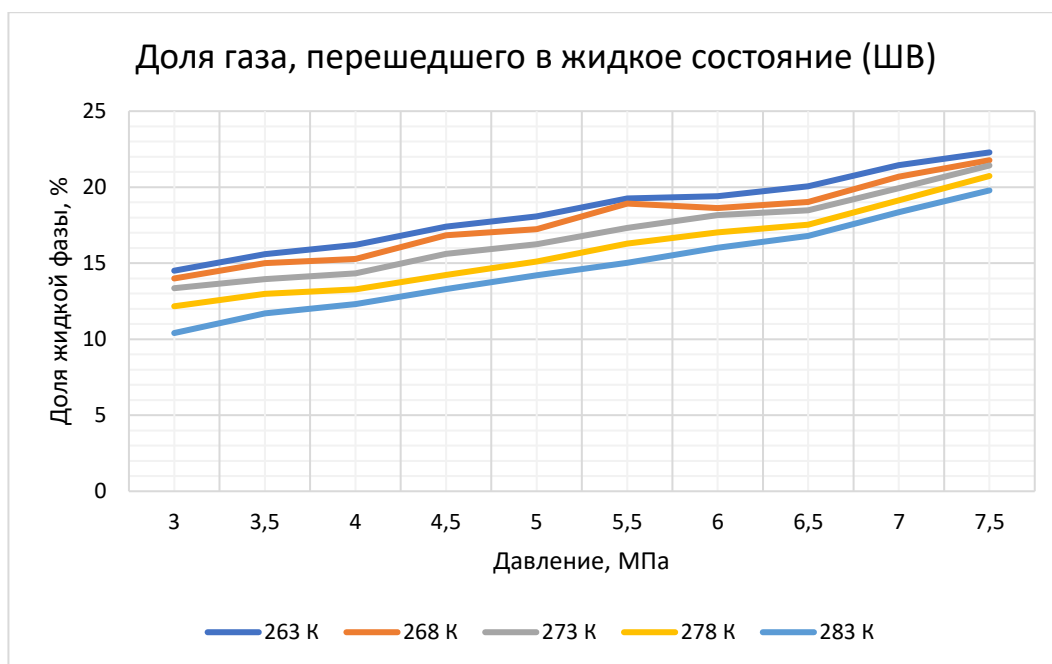


Рисунок 3.6 – Результаты, полученные с помощью уравнения Шмидта-Венцеля в виде графиков

На рис. 3.5 и рис. 3.6 видно, что наибольшие значения доли жидкой фазы приобретает при температуре 263 К, но граничные значения этой зависимости отличаются. Аналогично и для линии температуры 283 К, на которой наблюдаются наименьшие значения.

Эти граничные линии двух уравнений отображены на рис. 3.7.

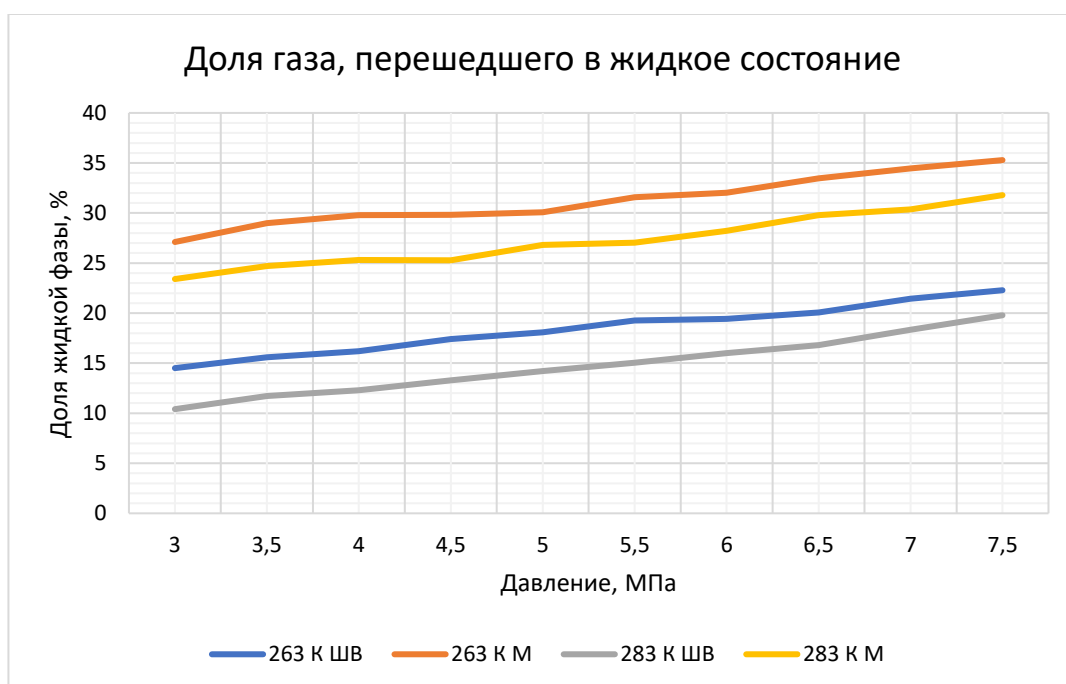


Рисунок 3.7 – Граничные значения доли жидкой фазы

Ошибки нужно рассчитать в области максимального и минимального значений. Расчеты ошибок представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.14

Расхождения максимальных значений

Линия температуры	Расхождения в области минимальных значений	Расхождения в области максимальных значений
263 К	13 %	13 %
283 К	12 %	13 %

В очередной раз наблюдаются значительные расхождения результатов этих двух уравнений. Обращая внимание на рис. 3.7, видно, что даже интервалы между максимальной и минимальной линией двух уравнений не пересекаются, что так же говорит о расхождении результатов этих двух уравнений.

Стоит отметить, что результаты расчета по уравнению Шмидта-Венцеля схожи с результатами, полученными ранее на этом же примере на уравнении Пенга-Робинсона [10], что подтверждает исследования Фирузабади, про которые было сказано в разделе 2.2 главы 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной квалификационной работы была разработана программа для математического моделирования фазового поведения углеводородных систем в условиях транспортировки по магистральному трубопроводу. Программа реализована на языке Python с использованием библиотек Pandas, NumPy и Math. В качестве объекта исследования был выбран природный газ из Ачимовских месторождений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения. После проведения анализа имеющихся подходов к моделированию фазовых состояний были выбраны кубические уравнения состояния Мартина и Шмидта-Венцеля и уравнение состояния, основанное на теории ассоциативной статической жидкости PC-SAFT.

Для анализа результатов расчетов в качестве метрики качества было выбрано среднее относительное отклонение в процентах. По итогам сравнительного анализа кубических уравнений между собой было выявлено, что уравнение Шмидта-Венцеля в среднем описывает фазовый переход в 2 раза точнее, чем уравнение Мартина как по компонентам, так и общих долей каждой из фаз.

При более подробном анализе были выявлены значительные различия между уравнениями. Так например в рассматриваемых смесях уравнение Мартина наиболее точно описало фазовый переход для этана, в то время как уравнение Шмидта-Венцеля наоборот дало худшие результаты для этого компонента. Также в рамках покомпонентного анализа результатов было рассмотрено влияние входных данных на качество расчета. В этом аспекте лучше всего проявило себя уравнение Шмидта-Венцеля, показав малые изменения отклонения от экспериментальных данных при изменении доли компонента в смеси.

Помимо точности расчета крайне важно было удостовериться, что полученное фазовое состояние соответствовало равновесному. В противном случае метод моделирования не имеет смысла. Проверка на равновесность

полученного фазового состояния была произведена с помощью уравнения PC-SAFT. По результатам проверки было выявлено, что оба кубических уравнения успешно выполняют это условие.

Далее был смоделирован фазовый переход природного газа при термобарических условиях, соответствующих транспортировке по магистральному трубопроводу. Были построены зависимости доли жидкой фазы от давления при фиксированных температурах. Количественно расхождения между результатами уравнений составили 13%. При это качественно в рассматриваемых зависимостях оба уравнения сошлись на одной тенденции возрастания доли при возрастании давления.

В настоящее время разрабатываются различные уравнения состояния по типу PC-SAFT, которые более детально рассматривают объект моделирования. Также стоит отметить, что PC-SAFT намного универсальнее кубических уравнений состояния, так как зависит не от типа смеси, а лишь от ее энергетических и геометрических параметров. Данная работа может быть продолжена рассмотрением уравнений состояний по тип PC-SAFT, которые могут не только вычислять термобарические параметры равновесного состояния, но и доли компонентов в каждой из фаз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Айвазян С. А., Прикладная статистика, 1983. – 384 с.
2. Брусиловский А.И., Фазовые превращения при разработке нефти и газа - М.: Грааль, 2002. - 575 с.
3. Вержбицкий В. М., Основы численных методов: учеб. для вузов по спец. "Прикладная математика" / В.М. Вержбицкий Москва: Высшая школа, 2002 – 848 с.
4. Григорьев А. И., Ширяева С. О., Метод размерностей (физические оценки, обезразмеривание, подобие, системы единиц), 2019. – 132 с.
5. Кожевникова Е. Е. Геология и геохимия нефти и газа: учебное пособие - Пермь: ПГНИУ, -2020. - 91 с.
6. Корякин А. Ю. Разработка ресурсосберегающих технологий подготовки и межпромыслового транспорта скважинной продукции Ачимовских промыслов Уренгойского месторождения: дис. канд. тех. наук: 25.00.17. - Москва, 2020. - 161 с.
7. Медведева Т.Ю., Долгова В. Н., Теория статистики, 2015. – 245 с.
8. Меркулов М. В., Косьянов В. А., Головин С. В., Теплотехника, техническая термодинамика и теплоснабжение геологоразведочных работ, 2022. – 326 с.
9. Петров И. Б., Лобанов А. И., Математическое моделирование нелинейных процессов, 2022. – 245 с.
10. Аюпова Г.К., «Математическое моделирование фазового состояния природного газа», 2022 г., – 52 с.
11. Александров И. С., Григорьев Б. А., Моделирование термодинамических свойств и фазового поведения углеводородов и сложных углеводородных смесей на основе нового PC-SAFT-уравнения состояния., журнал «Вести газовой науки», с. 237-247.
12. Бахтегареева А. Н. Особенности теплового расчета и регулирования режимов магистрального газопровода большого диаметра: дис. канд. тех. наук: 25.00.19. - Уфа, 2015. - 148 с.

13. Калиновский. Ю., Минеев А., Пономарев А., Модификация кубических уравнений состояния Пенга-Робинсона и Брусилковского для описания поведения воды и метанола. Нефтегазовое дело (Нефтегазовое дело): 293-397 с.

14. Danesh A., Henderson G.D., Peden J.M. Experimental Investigation of Critical Condensate Saturation and its Dependence on Connate Water Saturation// SPE Res. Eng. Journal, August 1991, p.336-342.

15. Ceragioli P., Masserano F. Near critical gas condensate systems: effects of IFT on gravity drainage // Paper SPE 39975. Proc. 1998 SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Canada. -15-18 March 1998. p. 169-180.

16. Gross J. and Sadowsk G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, p. 1244-1260.

17. Kraska T., Keith E. G., «Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water», Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996, p. 4727-4738.

18. Nefeli Novak Georgios M. Kontogeorgis, Marcelo C., «Water–Hydrocarbon Phase Equilibria with SAFT-VR Mie Equation of State», Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996, p. 5278-5299.

19. Papaioannou V., Calado F., Lafitte T., Dufal S., Sadeqzadeh M., Jackson G., Adjiman S., Galindo A., «Application of the SAFT- γ Mie group contribution equation of state to fluids of relevance to the oil and gas industry», Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996, p. 3809-3823.

20. Yarrison M., Walter G. C., «A systematic study of methanol + n-alkane vapor–liquid and liquid–liquid equilibria using the CK-SAFT and PC-SAFT equations of state» Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017, p. 10856–10876.

Приложение 1. Коэффициенты парного взаимодействия

Таблица П1

Коэффициенты парного взаимодействия

$C_{i,j}$	N_2	CO_2	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	$C_{10}H_{22}$
N_2	0.000	0.000	0.130	0.025	0.010	0.090	0.095	0.100	0.110	0.115	0.125
CO_2	0.000	0.000	0.135	0.105	0.130	0.125	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
H_2S	0.130	0.135	0.000	0.070	0.085	0.080	0.075	0.070	0.070	0.060	0.055
CH_4	0.025	0.105	0.070	0.000	0.005	0.010	0.010	0.030	0.030	0.035	0.045
C_2H_6	0.010	0.130	0.085	0.005	0.000	0.005	0.010	0.010	0.020	0.020	0.020
C_3H_8	0.090	0.125	0.080	0.010	0.005	0.000	0.000	0.020	0.005	0.005	0.005
C_4H_{10}	0.095	0.115	0.075	0.010	0.010	0.000	0.000	0.005	0.005	0.005	0.005
C_5H_{12}	0.100	0.115	0.070	0.030	0.010	0.020	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
C_6H_{14}	0.110	0.115	0.070	0.030	0.020	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
C_7H_{16}	0.115	0.115	0.060	0.035	0.020	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
$C_{10}H_{22}$	0.125	0.115	0.055	0.045	0.020	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Приложение 2. Основные характеристические константы веществ

Таблица П2

Основные характеристические константы веществ

Вещество	$T_{кр}, K$	$p_{кр}, MPa$	ω	m	$\frac{\varepsilon}{k}, K$	$\sigma, \text{Å}$
N_2	126.19	3.3958	0.0372	1.2053	90.96	3.3130
CO_2	304.13	7.3773	0.22394	2.0729	169.21	2.7852
H_2S	373.10	9.0000	0.1005	2.8611	205.35	2.6826
CH_4	190.56	4.5992	0.01142	1.0000	150.03	3.7039
C_2H_6	305.32	4.8722	0.995	1.6069	191.42	3.5206
C_3H_8	369.89	4.2512	0.1521	2.002	208.11	3.6184
$n - C_4H_{10}$	425.13	3.7960	0.201	6.9809	255.65	3.9675
$i - C_4H_{10}$	407.81	3.6290	0.184	7.9849	257.75	3.9866
$n - C_5H_{12}$	469.60	3.3700	0.251	2.2616	216.53	3.7554
$i - C_5H_{12}$	460.35	3.3780	0.2274	2.5620	230.75	3.8296
$n - C_6H_{14}$	507.82	3.0340	0.299	2.9317	235.58	3.8555
$n - C_7H_{16}$	540.13	2.7360	0.349	1.5930	176.47	3.4450
$n - C_{10}H_{22}$	617.70	2.1030	0.4884	5.6877	249.78	3.9143

Приложение 3. Результаты расчетов

Таблица ПЗ.1

Результаты расчетов по уравнению состояния Мартина

Давление, МПа \ Температура, К	263	268	273	278	283
3	27.106	26.199	25.355	24.166	23.406
3.5	28.991	27.004	26.943	25.984	24.708
4	29.802	28.268	27.338	26.279	25.302
4.5	29.815	28.838	27.909	26.233	25.289
5	30.069	29.233	28.238	27.109	26.804
5.5	31.568	30.918	29.311	28.299	27.030
6	32.014	31.436	30.773	29.433	28.230
6.5	33.465	32.736	31.474	30.521	29.801
7	34.452	33.693	32.932	31.937	30.348
7.5	35.286	34.772	33.425	32.735	31.786

Таблица ПЗ.2

Результаты расчетов по уравнению состояния Шмидта-Венцеля

Давление, МПа \ Температура, К	263	268	273	278	283
3	14.506	13.995	13.355	12.166	10.406
3.5	15.591	15.004	13.943	12.984	11.708
4	16.202	15.268	14.338	13.279	12.302
4.5	17.414	16.838	15.609	14.233	13.289
5	18.069	17.233	16.238	15.109	14.204
5.5	19.268	18.918	17.311	16.299	15.030
6	19.414	18.636	18.173	17.033	16.007
6.5	20.065	19.036	18.474	17.521	16.801
7	21.452	20.693	19.932	19.137	18.348
7.5	22.286	21.772	21.425	20.735	19.786