

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКИХ И МНОГОКОНСТАНТНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

*Б.А. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»),
Г.А. Ланчаков (ООО «Газпром добыча Уренгой»),
А.А. Герасимов, И.С. Александров (ФГОУ ВПО «КГТУ»)*

Моделирование теплофизических свойств и фазового поведения газовых конденсатов в условиях пласта производится, как правило, с применением кубических уравнений состояния (УС) различного вида.

Уравнение Редлиха – Квонга:

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)}; \quad (1)$$

параметры:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{p_c}; \quad b = \frac{0,08664RT_c}{p_c}.$$

Уравнение Соаве (коэффициенты Грабоски и Дауберта):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}; \quad (2)$$

параметры:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{p_c}; \quad b = \frac{0,08664RT_c}{p_c};$$

$$\alpha = \left\{ 1 + [0,48508 + (1,551716\omega - 0,1561\omega^2)] (1 - T_r^{0,5}) \right\}^2.$$

Уравнение Пенга – Робинсона:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}; \quad (3)$$

параметры:

$$a = \frac{0,45724R^2 T_c^2}{P_c}; \quad b = \frac{0,07780RT_c}{P_c};$$

$$\alpha = \left\{ 1 + [0,37464 + (1,542266\omega - 0,26992\omega^2)](1 - T_r^{0,5}) \right\}^2.$$

Уравнение Брусилковского:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{(V + c)(V + d)}; \quad (4)$$

параметры:

$$a = \frac{\alpha R^2 T_c^2 [1 + \Psi(1 - T_r^{0,5})]^2}{P_c}; \quad b = \frac{\beta RT_c}{P_c};$$

$$c = \frac{\sigma RT_c}{P_c}; \quad d = \frac{\delta RT_c}{P_c}; \quad \alpha = \Omega_c^3; \quad \beta = Z_c^* + \Omega_c - 1;$$

$$\delta = -Z_c^* + \Omega_c [0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{0,5}];$$

$$\sigma = -Z_c^* + \Omega_c [0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{0,5}],$$

где R – универсальная газовая постоянная; T_c – критическая температура; P_c – критическое давление; T_r – опорное значение температуры приведения; ω – фактор ацентричности Питцера.

На основе этих уравнений разработаны пакеты компьютерных прикладных программ, позволяющие производить комплексные вычисления различных свойств. При этом, благодаря усилиям многих ученых, получены кубические УС, воспроизводящие с приемлемой точностью основные термодинамические свойства – плотность, давление насыщенных паров, изобарную теплоемкость, энтальпию и энтропию в ограниченном диапазоне температур и давлений. (Некоторые результаты по этой проблеме представлены в [1, 2].) Однако основной недостаток кубических УС – низкая точность воспроизведения поверхности состояния во всей области существования жидкой и газовой фаз, а также сверхкритического флюида – не может быть преодолен никакими ухищрениями и усовершенствованиями. В качестве примера в табл. 1 представлены результаты сравнения экспериментальных данных о плотности некоторых n -алканов с расчетными значениями, полученными по наиболее точному для углеводородов кубическому УС Брусилковского [1].

Таблица 1

Средние квадратичные и средние арифметические отклонения
плотности углеводородов от рассчитанных
по кубическому уравнению состояния Брусилковского

Вещество	Жидкая фаза при $\rho > 1,3\rho_c$		Газовая фаза при $\rho < 0,7\rho_c$	
	СКО, %	САО, %	СКО, %	САО, %
н-Пентан	5,30	3,57	3,74	2,36
н-Декан	5,48	4,14	3,42	1,77
н-Ндекан	4,49	3,31	3,53	1,75

Примечание:

СКО – средние квадратичные отклонения;

САО – средние арифметические отклонения.

В табл. 2 приведены результаты сравнения экспериментальных данных о плотности фракций мангышлакской нефти, газовых конденсатов и их фракций в жидкой фазе с рассчитанными по различным УС.

Таблица 2

Средние квадратические и средние арифметические отклонения
плотности жидкой фазы от рассчитанных по различным
единым уравнениям состояния

Уравнение состояния	Фракции мангышлакской нефти [3]			Фракции газовых конденсатов [4]			Газовые конденсаты и фракции [5, 6]*	
	СКО, %	САО, %	Число точек	СКО, %	САО, %	Число точек	СКО, %	САО, %
Редлиха – Квонга	13,0	11,5	381	12,3	11,6	71	16,9	15,5
Соаве	10,6	9,2	381	8,9	8,0	71	14,7	13,1
Пенга – Робинсона	6,0	5,0	381	5,9	4,7	71	8,5	6,4
Брусилковского	5,4	4,2	381	4,8	4,2	71	8,2	6,0

* Число точек равно 1147.

В табл. 3 представлены данные для газовой фазы, а в табл. 4 – для жидкой и газовой фаз. Как видно из таблиц, ошибки расчета изменяются от 4,2 до 16,9 % при заявленной погрешности экспериментального определения плотности в жидкой фазе 0,002...0,1 %, в газовой фазе – 0,1...0,5 %.

Таблица 3

Средние квадратические и средние арифметические отклонения
плотности газовой фазы от рассчитанных по различным
единым уравнениям состояния

Уравнение состояния	Фракции мангышлакской нефти [3]			Фракции газовых конденсатов [4]		
	СКО, %	САО, %	Число точек	СКО, %	САО, %	Число точек
Редлиха – Квонга	10,4	5,0	341	10,0	9,0	70
Соаве	6,5	4,5	343	10,7	8,4	75
Пенга – Робинсона	6,3	4,5	342	10,0	7,1	73
Брусиловского	7,2	4,7	350	13,7	9,8	88

Примечание:

СКО – средние квадратичные отклонения;

САО – средние арифметические отклонения.

Таблица 4

Средние квадратические и средние арифметические отклонения
плотности жидкой и газовой фаз от рассчитанных по различным
единым уравнениям состояния

Уравнение состояния	Фракции мангышлакской нефти [3]			Фракции газовых конденсатов [4]		
	СКО, %	САО, %	Число точек	СКО, %	САО, %	Число точек
Редлиха – Квонга	11,2	9,1	1065	12,5	10,7	179
Соаве	8,0	6,0	1067	8,8	6,6	182
Пенга – Робинсона	11,6	9,3	1060	10,0	8,0	180
Брусиловского	8,8	5,6	1060	7,3	5,1	180

Примечание:

СКО – средние квадратичные отклонения;

САО – средние арифметические отклонения.

В табл. 5 приведены результаты сравнения экспериментальных данных об изобарной теплоемкости C_p нефтяных и газоконденсатных фракций с рассчитанными по различным единым УС. Вариация отклонений находится в пределах 3,4...16,9 %.

Таблица 5

Средние квадратические и средние арифметические отклонения экспериментальных данных об изобарной теплоемкости нефтяных и газоконденсатных фракций [7] от рассчитанных по различным единым уравнениям состояния

Уравнение состояния	Жидкая фаза			Газовая фаза		
	СКО, %	САО, %	Число точек	СКО, %	САО, %	Число точек
Соаве	6,35	3,84	474	5,09	3,41	361
Пенга – Робинсона	6,73	3,80	475	5,10	3,44	361
Брусилковского	16,89	14,57	481	5,61	3,69	360

Примечание:

СКО – средние квадратичные отклонения;

САО – средние арифметические отклонения.

На рис. 1 в качестве примера приводятся отклонения значений давления начала кипения системы метан – н-гексадекан, рассчитанных по различным уравнениям состояния от экспериментальных данных [8], а на рис. 2 – отклонения рассчитанных значений давления начала кипения и конденсации технологических фракций нефтей от экспериментальных данных [7]. Как видно из рисунков, ошибки расчета достигают 20...40 %.

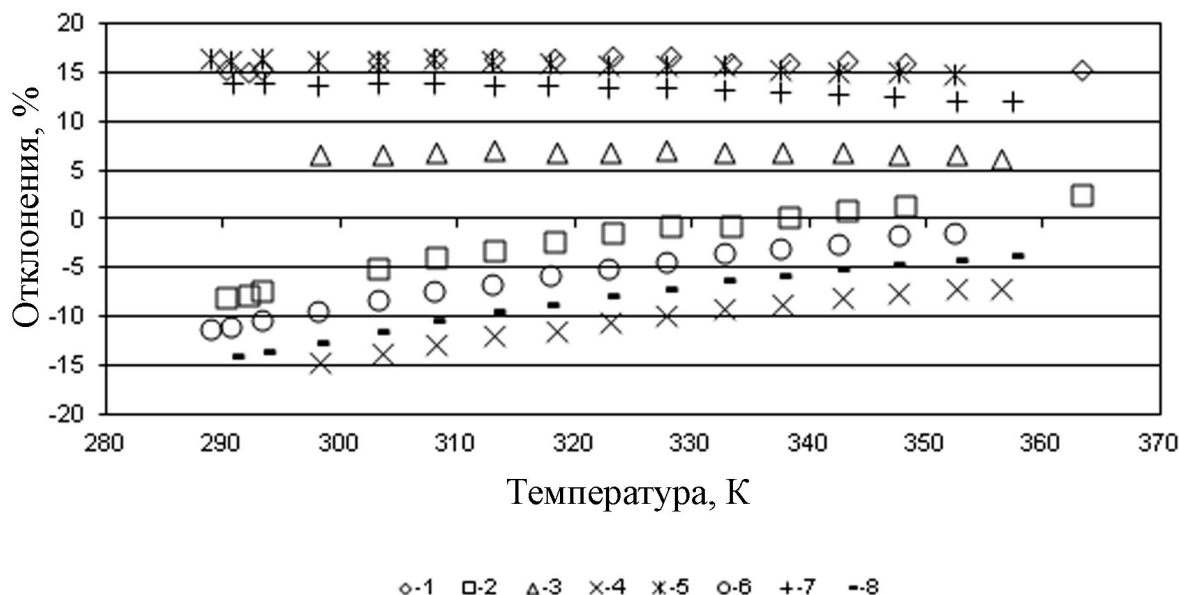


Рис. 1. Отклонения рассчитанных значений давления начала кипения системы метан – н-гексадекан от экспериментальных данных [8]:
1, 3, 5, 7 – значения, полученные по уравнению Брусилковского;
2, 4, 6, 8 – по уравнению Соаве
(при молярной доле x , равной 0,111; 0,184; 0,296; 0,342)

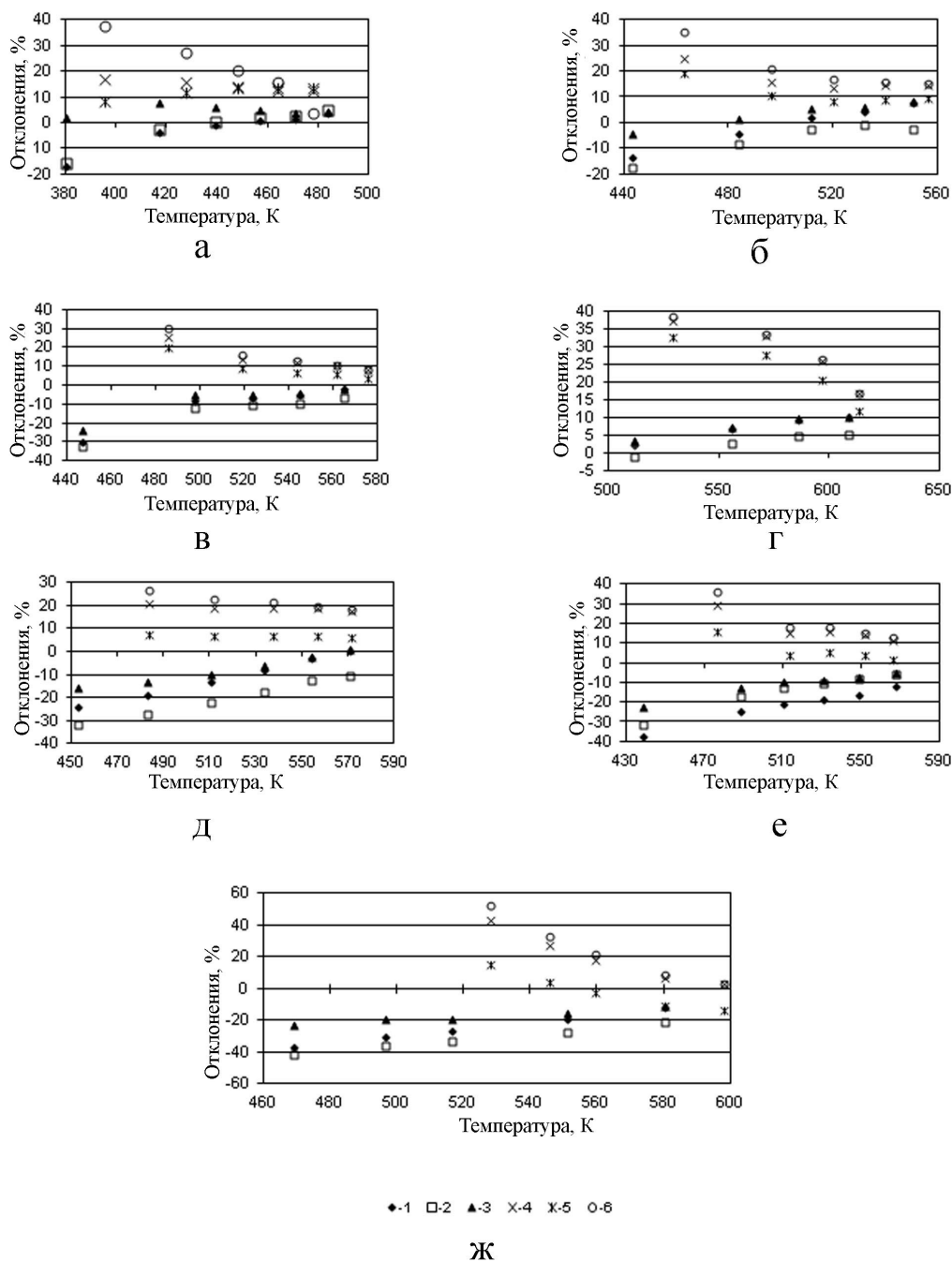


Рис. 2. Отклонения вычисленных значений давления начала кипения и конденсации технологических фракций от экспериментальных данных [7]: а–г – мангышлакская нефть, фракции НК–62 °С; 62–140 °С; НК–180 °С; 140–180 °С соответственно; д – анастасиевская нефть, фракция НК–180 °С; е – Западно-Сибирская нефть, фракция НК–180 °С; ж – модельная смесь полупродукта процесса алкилирования бензола пропиленом; 1–3 – давление начала кипения; 4–6 – давление начала конденсации; 1, 4 – данные, полученные по уравнению Брусилковского; 2, 5 – то же с коррекцией p_{pc} и фактора ацентричности ω ; 3, 6 – по уравнению Соаве – Редлиха – Квонга (SRK)

В настоящее время для технически важных веществ разработаны многоконстантные фундаментальные УС, позволяющие рассчитывать все термодинамические свойства с высокой точностью в широком диапазоне температур и давлений [9]. Достигнуты определенные успехи в применении этих уравнений для расчета свойств смесей известного состава.

Как известно, состав пластового газового конденсата моделируется компонентным составом газовой части и фракционным составом конденсатной части (углеводороды C_{5+}). Для передачи свойств идентифицированных компонентов газовой части предлагается использовать набор одинаковых по форме многоконстантных (четырнадцать коэффициентов) известных фундаментальных УС. Для передачи свойств конденсатной части предлагается использовать два единых по форме обобщенных многоконстантных фундаментальных УС, разработанных авторами настоящей статьи. Первое уравнение передает свойства парафиновых углеводородов (от C_5 до C_{50}), второе – свойства циклических углеводородов. В качестве параметров в уравнениях приведения используются критические значения температуры и плотности, а в качестве критерия подобия – фактор ацентричности Питцера. Уравнения применимы в температурном диапазоне от тройной точки до 700 К при давлении до 100 МПа.

На основе разнородных экспериментальных данных о термодинамических свойствах *n*-алканов получено фундаментальное обобщенное уравнение состояния, описывающее безразмерную свободную энергию Гельмгольца

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \quad (5)$$

где $a(T, \rho)$ – свободная энергия Гельмгольца; $\alpha^0(\tau, \delta)$ – идеальная часть; $\alpha^r(\tau, \delta)$ – избыточная часть; $\delta = \rho/\rho_r$; $\tau = T_r/T$; ρ_r, T_r – опорные значения плотности и температуры (как правило, принимают критические значения).

Идеальная часть определяется по соотношению

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \quad (6)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$ – приведенная плотность идеального газа при $p_0 = 101325$ Па и температуре $T_0 = 298,15$ К; $\tau_0 = T_c/T_0$; H_0^0 – энтальпия идеального газа

в опорной точке; S^0 – энтропия идеального газа в опорной точке. В качестве начала отсчета термодинамических потенциалов принято равновесное состояние молекулярного кристалла при температуре 0 К (при необходимости начало отсчета может быть изменено).

Для описания избыточной (конфигурационной) части использована функциональная форма уравнения, предложенная Соном и Эйли, применимая для описания термодинамических свойств полярных и неполярных веществ:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}), \quad (7)$$

где $\tau = T_r/T$ и $\delta = \rho/\rho_r$, а T_r , ρ_r – параметры приведения.

Коэффициенты n_i обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

$$n_i = c_{1,i} + c_{2,i} \omega + c_{3,i} \omega^{c_{4,i}}, \quad (8)$$

где ω – фактор ацентричности Питцера.

Поиск коэффициентов $c_{j,i}$ и степеней при приведенной температуре τ_i осуществлялся одновременно посредством нелинейной оптимизационной процедуры, которая представляет собой модификацию метода случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. Алгоритм модифицирован введением элементов детерминированного поиска на этапе корректировки величины шага поиска и выбора направления.

В табл. 6 представлены результаты сравнения разнородных экспериментальных данных о термодинамических свойствах нормальных алканов с рассчитанными по обобщенному фундаментальному УС.

Таблица 6

Средние относительные отклонения экспериментальных данных
о термодинамических свойствах н-алканов от рассчитанных
по обобщенному фундаментальному уравнению состояния

Вещество	Средние относительные отклонения, %				
	p_s	ρ_l	ρ_v	ρ при p, T	c_p / c_s
н-Пентан (C_5)	0,5–0,8	0,2–0,3	0,2–5,0	0,2–0,8	0,5–0,8
н-Гептан (C_7)	0,2–0,5	0,1–0,2	0,2–4,0	0,1–0,3	0,5–0,7
н-Додекан (C_{12})	0,4–0,5	0,1–0,4	0,7–,3	0,1–0,3	0,4–0,9
н-Тридекан (C_{13})	0,5–0,7	0,2–0,4	0,8–1,2	0,2–0,3	0,8–1,0
н-Триакоктан (C_{30})	0,4–0,6	0,4–1,0	–	0,6–0,7	1,0–2,5
н-Тетракоктан (C_{40})	0,7–1,3	0,5–1,7	–	1,0–2,5	1,0–2,5
н-Пентакоктан (C_{50})	1,0–2,4	1,0–2,5	–	1,0–2,5	1,0–2,3

Обобщенное фундаментальное уравнение может быть использовано для расчета всех термодинамических свойств предельных парафиновых углеводородов от пентанов до пентакоктанов в температурном диапазоне от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа (см. Приложение), а также для расчета теплофизических свойств и фазовых равновесий сложных углеводородных смесей, включая и природные смеси в условиях пласта. При этом свойства газовой части будут описываться индивидуальными фундаментальными УС такой же формы, как и обобщенное уравнение. Жидкостная часть будет разделена на подфракции, которые идентифицируются плотностью жидкой фазы при фиксированной температуре и атмосферном давлении, средней температурой кипения и средней молярной массой.

Надежность расчетов свойств во всем диапазоне температур и составов сложных многокомпонентных систем требует дальнейшей проверки.

Список литературы

1. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
2. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 344 с.
3. Юзбашев В.Г. Плотность бензиновых фракций мангышлакской нефти в широкой области параметров состояния: дис. ... канд. техн. наук / В.Г. Юзбашев. – Грозный, 1987.

4. Экспериментальное исследование термодинамических свойств и коэффициентов переноса газоконденсатов и легких фракций нефтей в жидкой и паровой фазах: отчет о НИР / Калининград. тех. ин-т рыбной промыш. и хоз. – Калининград, 1993.

5. Экспериментальное исследование теплофизических свойств стабильных газовых конденсатов, и их фракций в жидкой фазе: отчет о НИР / Кубанский гос. технолог. ун-т.; Руководитель А.С. Магомадов. – Краснодар: КГТУ, 1994. – Тема № 112.04.14.

6. Таблицы рекомендуемых справочных данных. Плотность газовых конденсатов и их фракций / А.А. Муталибов, В.В. Шубин, А.А. Абдурахманов и др. – М.: ВНИЦСМВ Госстандарт СССР, 1989. – 67 с. (Доп. в ГСССД Р 307–89).

7. Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис ... докт. техн. наук / А.А. Герасимов. – Калининград, 2000.

8. Людмирская Г.С. Равновесие жидкость – пар: справ. изд. / Г.С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный; под ред. А.М. Богомольного. – Л.: Химия, 1987.

9. R. Shan. Multiparameter Equation of State-Recent Trends and Future Challenges / R. Shan, W. Wagner, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen // Proc. of the 14th Symp. on Thermophysical Properties, June 2000, Boulder, Colorado, USA. – P. 1–25.

Приложение

Н-ПЕНТАН

Термические свойства н-пентана в однофазной области в жидкой фазе описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,2 \div \pm 0,3$ %, в газовой фазе отклонения выше: $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,5 \div \pm 0,8$ %.

В сверхкритических состояниях при давлениях до 40–50 МПа погрешность составляет $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,5$ %, а при давлениях свыше 100 МПа – 1 % и выше.

Плотность насыщенной жидкости описывается с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \leq \pm 0,2 \div \pm 0,3$ %, плотность насыщенной газовой фазы – $\Delta\rho'' / \rho'' \leq \pm 2 \div \pm 5$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \leq \pm 0,5 \div \pm 0,8$ %.

Калорические свойства. Теплоемкость в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \leq \pm 0,8$ %, при низких температурах вблизи тройной точки погрешность превышает 1 %. Скорость звука в жидкой фазе – $\Delta w / w \approx \leq \pm 5$ %.

Н-ГЕПТАН

Термические свойства н-гептана в однофазной области в жидкой фазе при давлениях до 40–50 МПа описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,1 \div \pm 0,2$ %, а при давлениях до 100 МПа и выше – $\Delta\rho / \rho \approx \leq \pm 0,5$ %, в газовой фазе – $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,2$ %.

Плотность насыщенной жидкости описывается с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \leq \pm 0,1$ %, плотность насыщенной газовой фазы – $\Delta\rho'' / \rho'' \leq \leq \pm 2 \div \pm 4$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \leq \pm 0,2 \div \pm 0,5$ %.

Калорические свойства. Изобарная теплоемкость в жидкой фазе – $\Delta c_p / c_p \leq \pm 0,2 \div \pm 0,4$ %, в газовой фазе – $\Delta c_p / c_p \leq \pm 0,7$ %. Скорость звука в жидкой фазе – $\Delta w / w \approx \leq \pm 3 \div \pm 4$ % (возрастает при низких температурах).

Н-ДОДЕКАН

Термические свойства н-додекана в однофазной области в жидкой фазе при давлениях до 100 МПа описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,1 \div \pm 0,2$ %, а при давлениях свыше 100 МПа – $\Delta\rho / \rho \approx \leq \pm 0,5 \div \pm 0,7$ %, в газовой фазе – $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,3$ %.

Плотность насыщенной жидкости описывается с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \leq \pm 0,4$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \leq \pm 0,4 \div \pm 0,5$ %.

Калорические свойства. Изобарная теплоемкость в жидкой фазе – $\Delta c_p / c_p \leq \pm 0,9$ %, в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \leq \pm 0,3$ % ($T = 364–386$ К). Скорость звука в жидкой фазе – $\Delta w / w \approx \leq \pm 5$ %.

Н-ТРИДЕКАН

Термические свойства н-тридекана в однофазной области в жидкой фазе при давлениях до 100 МПа описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,2 \div \pm 0,3$ %, а при давлениях свыше 100 МПа – $\Delta\rho / \rho \approx \pm 0,5 \div \pm 1,0$ %.

Плотность насыщенной жидкости описывается с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \leq \pm 0,2 \div \pm 0,4$ %, вблизи тройной и критической точек она возрастает до > 1 %. Плотность насыщенной газовой фазы – $\Delta\rho'' / \rho'' \leq \pm 0,8 \div \pm 1,2$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \leq \pm 0,5 \div \pm 0,7$ %, при низких температурах – около 1 %.

Калорические свойства. Изобарная теплоемкость в жидкой фазе – $\Delta c_p / c_p \leq \pm 0,8 \div \pm 1,0$ %, в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \leq \pm 0,5$ % ($T = 271$ – 306 К). Скорость звука в жидкой фазе – $\Delta w / w \approx \pm 3 \div \pm 5$ %.

ТРИАКОНТАН

Термические свойства в однофазной области описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,6 \div \pm 0,7$ %, плотность насыщенной жидкости – с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \approx \pm 0,5$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \approx \pm 20$ %.

Расчетные свойства. $\Delta\rho / \rho \approx \pm 1,5$ %, $\Delta\rho' / \rho' \approx \pm 1$ %, $\Delta p_s / p_s \approx \pm 0,6$ %.

Калорические свойства. Теплоемкость в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \leq \pm 0,9$ % ($T = 600$ – 700 К), $\Delta c_s / c_s \approx \pm 2,5$ % ($T = 340$ – 600 К).

ТЕТРАКОНТАН

Термические свойства в однофазной области описываются со средней погрешностью $\Delta\rho / \rho \leq \pm 0,85$ %, плотность насыщенной жидкости – с погрешностью $\Delta\rho' / \rho' \approx \pm 0,9$ %, давление паров – $\Delta p_s / p_s \approx \pm 20$ % (большая величина погрешности обусловлена прежде всего малым значением давления паров в экспериментально исследованной области).

Расчетные свойства. $\Delta\rho / \rho \approx \pm 2,5$ %, $\Delta\rho' / \rho' \approx \pm 1,7$ %, $\Delta p_s / p_s \approx \pm 1,25$ %.

Калорические свойства. Теплоемкость в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \leq \pm 1,0$ % ($T = 600$ – 700 К), $\Delta c_s / c_s \approx \pm 2,5$ % ($T = 360$ – 600 К).

ПЕНТАКОНТАН

Расчетные свойства. $\Delta\rho' / \rho' \approx \pm 2,5$ %, $\Delta p_s / p_s \approx \pm 2,4$ %.

Калорические свойства. Теплоемкость в состоянии насыщения – $\Delta c_s / c_s \approx \pm 1,1$ % ($T = 600$ – 700 К), $\Delta c_s / c_s \approx \pm 2,3$ % ($T = 370$ – 600 К).