

РАСЧЕТ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ИХ РАСТВОРИМОСТЕЙ В ВОДЕ ПО КУБИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ СОСТОЯНИЯ

Ю.В. Калиновский, Э.А. Садреев (ФБГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»)

Уравнение состояния Пенга–Робинсона было предложено в 1976 г. и получило широкое распространение для расчетов парожидкостного равновесия в нефтегазовой отрасли. Оно имеет следующий вид:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1)$$

где p – давление, МПа; T – температура, К; v – мольный объем, м³/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, МПа·м³/кмоль·К; a , b – коэффициенты уравнения Пенга–Робинсона для чистых веществ.

Практическое использование уравнения Пенга–Робинсона показало, что при давлениях свыше 35–40 МПа свойства газоконденсатных смесей рассчитываются со значительными погрешностями, в связи с чем А.И. Брусиловским было предложено новое четырехкоэффициентное уравнение состояния:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)(v+d)}, \quad (2)$$

где a , b , c , d – коэффициенты уравнения Брусиловского для чистых веществ.

Существенной особенностью уравнения Брусиловского является то, что коэффициенты парного взаимодействия (КПВ) зависят от температуры.

В работах [1–3] предложено использовать два КПВ: отдельно для жидкой и паровой фаз, поскольку при традиционном использовании единого КПВ невозможно одинаково хорошо рассчитывать растворимость газа и влагосодержание.

Автором работы [1] были найдены КПВ для уравнения Пенга–Робинсона для основных компонентов природного газа, однако предложенные коэффициенты уравнения Пенга–Робинсона для воды как для чистого вещества приводят к расчету молярного объема жидкой воды с относительной погрешностью около 30 %.

В работах [2, 3] были найдены температурные зависимости для КПВ для уравнений Брусиловского и Пенга–Робинсона. Однако коэффициенты в уравнении Брусиловского для воды как для чистого вещества были уточнены в работе [4]. Там же была показана необходимость введения температурной поправки для коэффициента b в уравнении Пенга–Робинсона для адекватного описания свойств воды и метанола. Было предложено коэффициенты a и b для воды в уравнении Пенга–Робинсона рассчитывать следующим образом:

$$a = a_c \cdot \varphi_a(T); \quad (3)$$

$$a_c = 0,457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}; \quad (4)$$

$$\varphi_a(T) = \left[1 + (1 - T_{np}^n) (k_1 + k_2 T_{np}^n) \right]^2; \quad (5)$$

$$b = b_c \cdot \varphi_b(T); \quad (6)$$

$$b_c = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c}; \quad (7)$$

$$\varphi_b(T) = \left[1 + (1 - T_{np}^n) (k_3 + k_4 T_{np}^n) \right]^2, \quad (8)$$

где $k_1 = 5,842751$, $k_2 = -5,315917$, $k_3 = 6,753732$ и $k_4 = -8,487554$, $n = 0,2$.

В связи с этим требуется найти температурные зависимости для КПВ для жидкой и паровой фаз для модифицированных таким образом уравнений Пенга–Робинсона и Брусиловского.

Были рассмотрены следующие бинарные смеси: «метан – вода», «этан – вода», «пропан – вода», «н-бутан – вода», «сероводород – вода», «азот – вода» и «углекислый газ – вода». Алгоритм поиска КПВ [3] основан на определении значений КПВ для экспериментальных составов фаз на каждой изотерме, для которых выполняется равенство:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left[\ln f_{1i}^V - \ln f_{1i}^L \right] &= 0 \\ \sum_{i=1}^N \left[\ln f_{2i}^V - \ln f_{2i}^L \right] &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

где f_i^V и f_i^L – летучести компонентов (обозначены цифрами в нижнем индексе) бинарной смеси в паровой и жидкой фазах соответственно; N – число экспериментальных точек на изотерме.

Экспериментальные данные взяты из источников [5–14].

Составы паровой и жидкой фаз для упомянутых бинарных систем, как правило, определялись в различных экспериментах при разных термобарических условиях. Но для расчета КПВ необходимы данные по составам равновесных фаз бинарных смесей при одних и тех же значениях давлений и температур. Поэтому экспериментальные данные по составу одной из фаз дополнялись данными, полученными интерполяцией экспериментальных значений функциями температуры и давления, при термобарических условиях, для которых уже существуют экспериментальные значения состава другой фазы.

Система (9) решалась методом Ньютона. При необходимости для уточнения в определенной окрестности полученных значений КПВ использовался перебор с шагом 0,0001 с расчетом следующего функционала:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{x_{1i}^p}{x_{1i}^g} - 1 \right)^2 + \left(\frac{y_{2i}^p}{y_{2i}^g} - 1 \right)^2 \right] = \min, \quad (10)$$

где x_{1i}^g и y_{2i}^g – экспериментальные значения растворимости компонента природного газа в воде и его влагосодержание, соответственно, при i -ом давлении; x_{1i}^p и y_{2i}^p – значения растворимости компонента природного газа в воде и его влагосодержание соответственно при i -ом давлении, полученные по результатам расчета парожидкостного равновесия при проверяемых значениях КПВ.

Таким образом, для каждой изотермы получены значения КПВ для жидкой и паровой фаз, которые были аппроксимированы температурными зависимостями.

В результате получены температурные зависимости КПВ для вышеназванных систем (за исключением системы «сероводород – вода») для уравнений Пенга–Робинсона и Брусилковского следующего вида:

$$C_V = e_{i,j}^L + g_{i,j}^L \cdot T_{np} + h_{i,j}^L \cdot T_{np}^2; \quad (11)$$

$$C_L = e_{i,j}^V + g_{i,j}^V \cdot T_{np} + h_{i,j}^V \cdot T_{np}^2, \quad (12)$$

где C_V и C_L – КПВ для паровой и жидкой фазы, соответственно; T_{np} – приведенная температура компонента природного газа; $e_{i,j}^L$, $g_{i,j}^L$ и $h_{i,j}^L$ – коэффициенты полинома для температурной зависимости КПВ для жидкой фазы (различные для каждого из рассматриваемых компонентов природного газа); $e_{i,j}^V$, $g_{i,j}^V$ и $h_{i,j}^V$ – коэффициенты полинома для температурной зависимости КПВ для паровой фазы (различные для каждого из рассматриваемых компонентов природного газа).

Значения коэффициентов $e_{i,j}^L$, $g_{i,j}^L$, $h_{i,j}^L$, $e_{i,j}^V$, $g_{i,j}^V$ и $h_{i,j}^V$ для уравнений Пенга–Робинсона и Брусилковского приведены в табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1

Коэффициенты полинома для температурной зависимости КПВ для уравнения Пенга–Робинсона

Компонент природного газа		e_{ij}	g_{ij}	h_{ij}
Метан	C_V	1,157688	$-7,863883 \cdot 10^{-1}$	$2,204977 \cdot 10^{-1}$
	C_L	-0,8623531	$2,192163 \cdot 10^{-1}$	$3,350095 \cdot 10^{-2}$
Этан	C_V	$-4,081060 \cdot 10^{-1}$	$5,942648 \cdot 10^{-2}$	–
	C_L	$-4,302319 \cdot 10^{-1}$	$-6,712796 \cdot 10^{-2}$	$2,133865 \cdot 10^{-1}$
Пропан	C_V	1,834338	-2,757419	1,427346
	C_L	$-4,100991 \cdot 10^{-1}$	$-1,458777 \cdot 10^{-1}$	$3,180834 \cdot 10^{-1}$
Н-бутан	C_V	$5,100522 \cdot 10^{-2}$	1,178755	$-7,001589 \cdot 10^{-1}$
	C_L	$-2,295017 \cdot 10^{-1}$	$-6,412771 \cdot 10^{-1}$	$6,738957 \cdot 10^{-1}$
Азот	C_V	5,710445	-3,897584	$7,134673 \cdot 10^{-1}$
	C_L	$-8,079935 \cdot 10^{-1}$	$-2,262330 \cdot 10^{-1}$	$8,680436 \cdot 10^{-2}$
Углекислый газ	C_V	1,130815	-1,881703	$9,008813 \cdot 10^{-1}$
	C_L	$4,843456 \cdot 10^{-2}$	$-5,461441 \cdot 10^{-1}$	$3,059016 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2

**Коэффициенты полинома для температурной зависимости КПВ
 для уравнения Брусилковского**

Компонент природного газа		e_{ij}	g_{ij}	h_{ij}
Метан	C_V	-0,1426040	$6,623514 \cdot 10^{-1}$	$-1,730156 \cdot 10^{-1}$
	C_L	-2,187985	1,066245	$-1,249651 \cdot 10^{-1}$
Этан	C_V	$4,241574 \cdot 10^{-2}$	$7,246581 \cdot 10^{-1}$	$-2,951769 \cdot 10^{-1}$
	C_L	-1,159278	1,217115	$-2,904672 \cdot 10^{-1}$
Пропан	C_V	1,175682	-1,336343	$6,721680 \cdot 10^{-1}$
	C_L	-1,246609	1,398640	$-3,684974 \cdot 10^{-1}$
Н-бутан	C_V	$6,936466 \cdot 10^{-2}$	1,188161	$-7,392772 \cdot 10^{-1}$
	C_L	$-9,211912 \cdot 10^{-1}$	$7,487009 \cdot 10^{-1}$	$-5,372753 \cdot 10^{-4}$
Азот	C_V	1,639603	$-7,481177 \cdot 10^{-1}$	$1,134372 \cdot 10^{-1}$
	C_L	-3,830905	0,6685485	-
Углекислый газ	C_V	0,09404632	0,05689278	-
	C_L	-0,9365427	0,3831145	-

Температурные зависимости КПВ для системы «сероводород – вода», полученные для уравнения Пенга–Робинсона, имеют следующий вид:

$$C_V = -3,132504 \cdot 10^2 \cdot T_{np}^5 + 1,777472 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^4 - 3,989195 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^3 + 4,423359 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^2 - 2,420974 \cdot 10^3 \cdot T_{np} + 5,226478 \cdot 10^2; \quad (13)$$

$$C_V = 10,27363 \cdot T_{np}^3 - 36,17293 \cdot T_{np}^2 + 42,56287 \cdot T_{np} - 16,62504; \quad (14)$$

$$C_L = 1,723606 \cdot 10^{-1} \cdot T_{np}^2 - 1,107256 \cdot 10^{-1} \cdot T_{np} - 1,187350 \cdot 10^{-1}; \quad (15)$$

для уравнения Брусилковского:

$$C_V = -3,493089 \cdot 10^2 \cdot T_{np}^5 + 1,948912 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^4 - 4,308815 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^3 + 4,714895 \cdot 10^3 \cdot T_{np}^2 - 2,551192 \cdot 10^3 \cdot T_{np} + 5,456320 \cdot 10^2; \quad (16)$$

$$C_V = -3,115042 \cdot T_{np}^2 + 7,128671 \cdot T_{np} - 3,929733; \quad (17)$$

$$C_L = -2,401748 \cdot 10^{-1} \cdot T_{np}^2 + \quad (18)$$

$$+ 7,540595 \cdot 10^{-1} \cdot T_{np} - 4,992699 \cdot 10^{-1}.$$

Для системы «сероводород – вода» для C_V предлагается использовать аппроксимации полиномами пятой степени (13) и (16) в диапазоне температур 37–260 °С, за пределами же этого диапазона – зависимостями (14) и (17). Такой подход предлагается из-за того, что выражения (13) и (16) обеспечивают более высокую точность расчетов состава паровой фазы в данном диапазоне (рис. 5, 6), особенно на окологкритической изотерме 104,4 °С области, тогда как функции (14) и (17) вне этого диапазона ведут себя более предсказуемо.

Системы «пропан – вода», «н-бутан – вода», «сероводород – вода» осложнены образованием неводной жидкой фазы при определенных термобарических условиях. В таких случаях тип равновесия «пар – жидкость» меняется на «жидкость – жидкость». В данных системах C_V является КПВ для паровой и жидкой неводной фаз.

Расчет составов фаз рассматриваемых бинарных смесей по уравнению Пенга–Робинсона с помощью полученных зависимостей показал высокую точность, за исключением отдельных термобарических условий. Расчет состава фаз по уравнению Брусилковского показал сопоставимую точность с расчетом по уравнению Пенга–Робинсона, за исключением бинарной смеси «углекислый газ – вода».

Графики средних абсолютных ошибок расчета влагосодержания газов и их растворимости в воде в зависимости от температуры приведены на рис. 1–9.

Как видно из рисунков, ошибка расчета влагосодержания углеводородов в рассматриваемом диапазоне температур не превышает 12,5 %.

В экспериментальных данных по влагосодержанию метана для температур 37,8 и 40 °С имеется явно выпадающая точка при давлении 5,07 МПа (рис. 10, 11). Если исключить из анализа упомянутые экспериментальные значения, то ошибка расчета влагосодержания метана при температурах до 140 °С будет находиться в пределах 5 %.

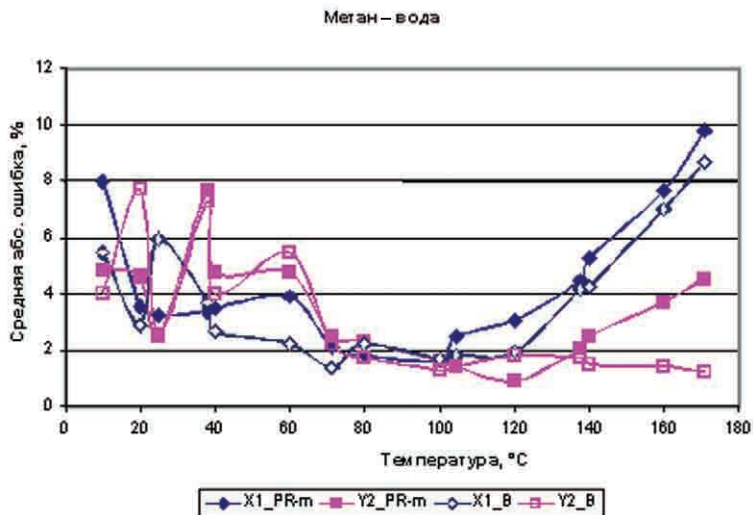


Рис. 1. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «метан – вода»: X1_PR-m – средняя абсолютная ошибка расчета растворимости газа с помощью уравнения Пенга-Робинсона; Y2_PR-m – средняя абсолютная ошибка расчета влагосодержания газа с помощью уравнения Пенга-Робинсона; X1_B – средняя абсолютная ошибка расчета растворимости газа с помощью уравнения Брусилковского; Y2_B – средняя абсолютная ошибка расчета влагосодержания газа с помощью уравнения Брусилковского

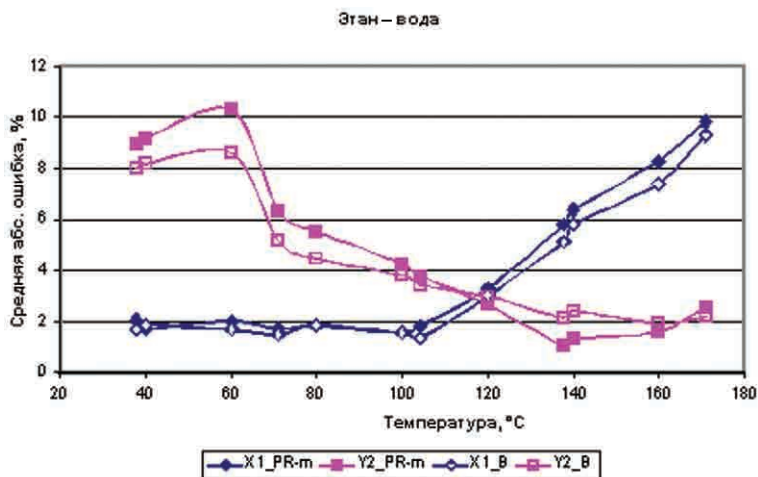


Рис. 2. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «этан – вода» (обозначения см. на рис. 1)

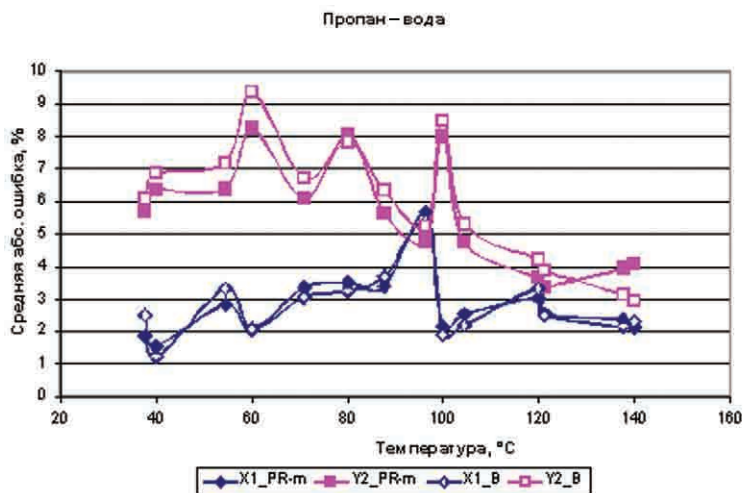


Рис. 3. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «пропан – вода» (обозначения см. на рис. 1)

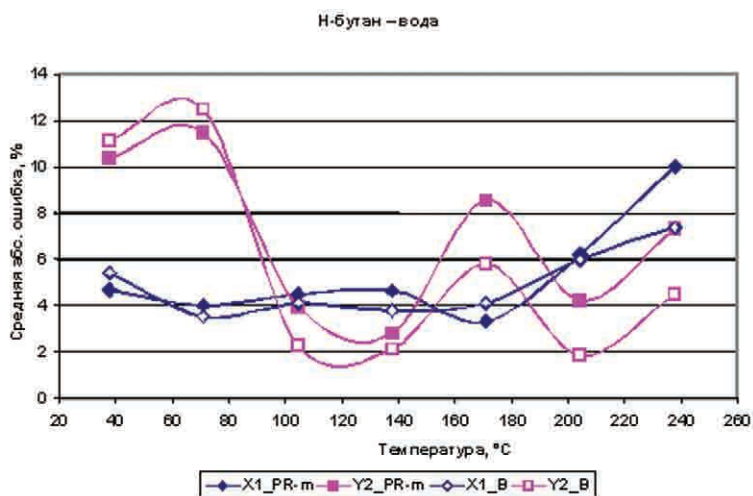


Рис. 4. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «н-бутан – вода» (обозначения см. на рис. 1)

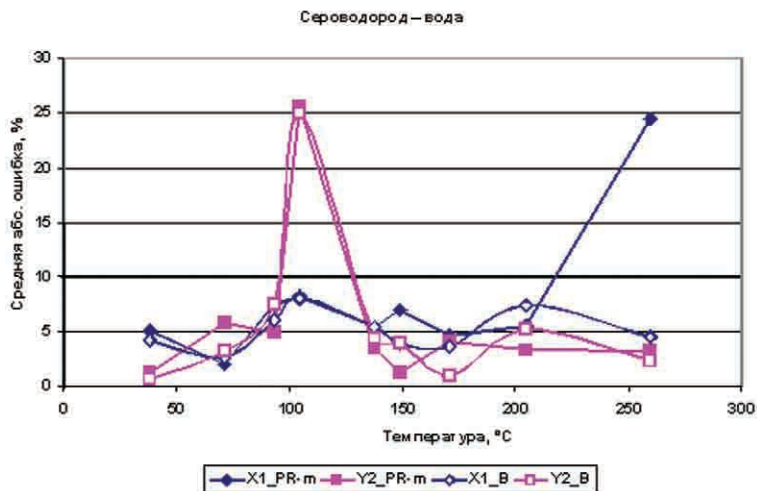


Рис. 5. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «сероводород – вода» с использованием формул (14), (17) (обозначения см. на рис. 1)

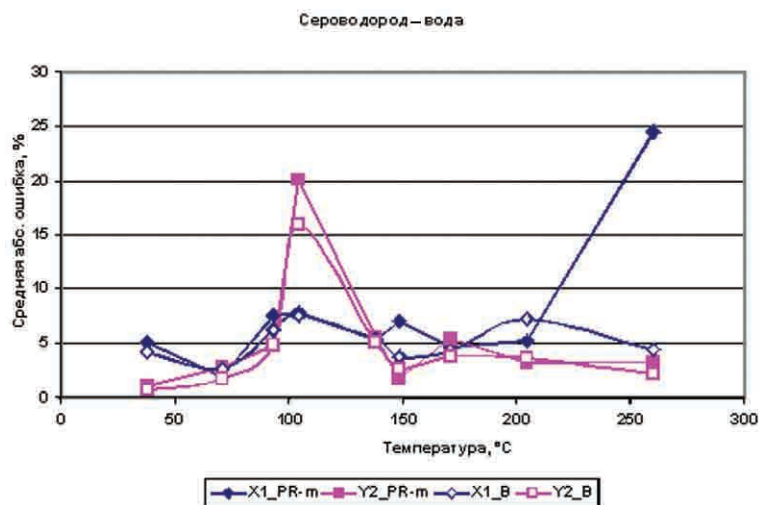


Рис. 6. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «сероводород – вода» с использованием формул (13), (16) (обозначения см. на рис. 1)

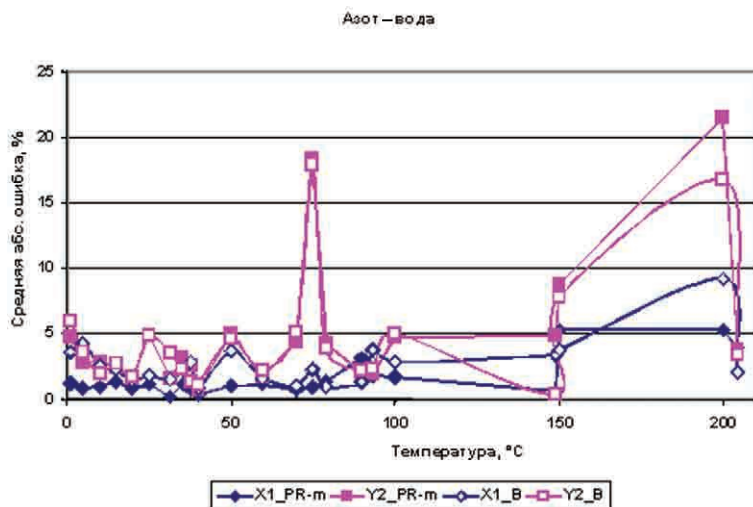


Рис. 7. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «азот – вода» (обозначения см. на рис. 1)

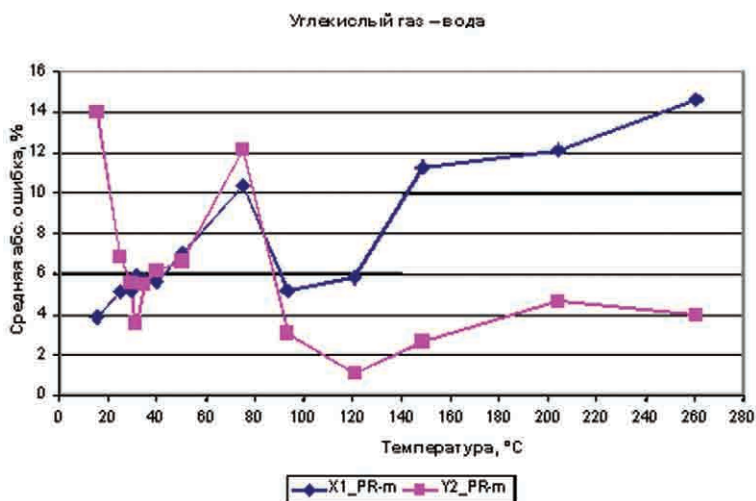


Рис. 8. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «углекислый газ – вода» с помощью уравнения Пенга-Робинсона (обозначения см. на рис. 1)

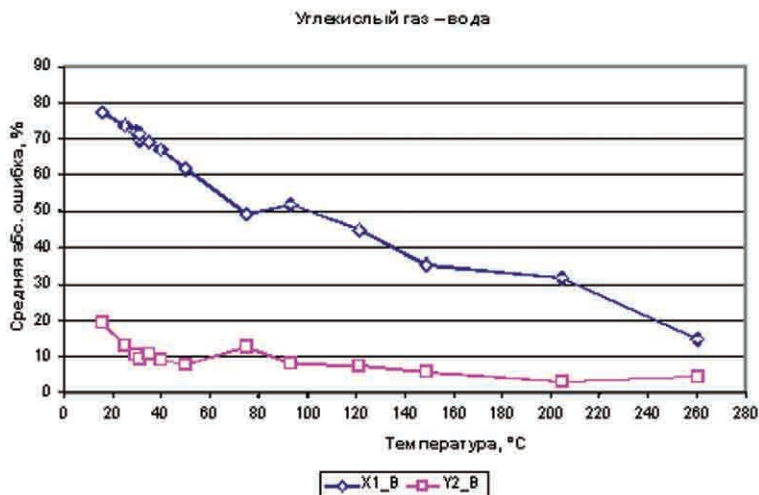


Рис. 9. Средние абсолютные ошибки при расчете составов фаз в бинарной смеси «углекислый газ – вода» с помощью уравнения Брусилковского (обозначения см. на рис. 1)

Для смеси «сероводород – вода» отмечается резкое увеличение погрешности при температуре 104,4 °С, которая близка к критической температуре сероводорода.

Как видно из рис. 7, для смеси «азот – вода» наблюдается большая погрешность расчета состава паровой фазы для температуры 75 °С как по уравнению Пенга–Робинсона, так и по уравнению Брусилковского. При более детальном рассмотрении результатов расчета состава паровой фазы для этой изотермы (рис. 12) можно увидеть, что наибольшие погрешности возникают при расчете фазового равновесия при давлениях выше 15 МПа.

Однако сами экспериментальные данные для температуры 75 °С при этих давлениях вызывают сомнения, поскольку не согласуются с экспериментальными данными для других изотерм из этого же источника [11]. Экспериментальные значения влагосодержания на этой изотерме выглядят завышенными, поскольку на соседних изотермах (50 и 100 °С) влагосодержание наряду с давлением значительно изменяется при давлениях выше 15 МПа.

Таким образом, исключив из рассмотрения эти значения, можно принять, что составы равновесных фаз для системы «азот – вода»

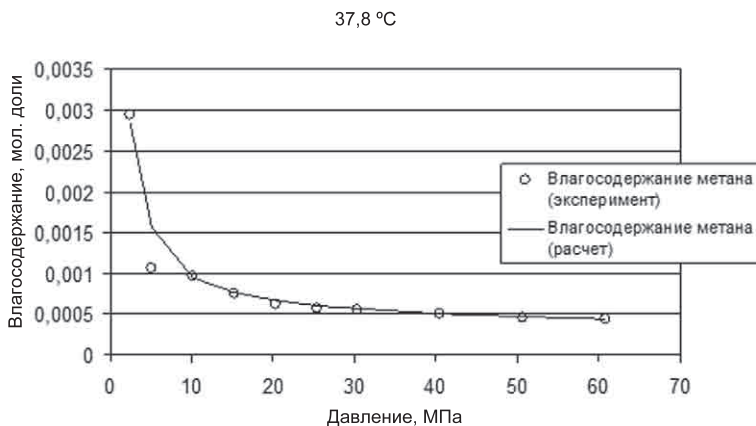


Рис. 10. Влагосодержание метана при температуре 37,8 °С

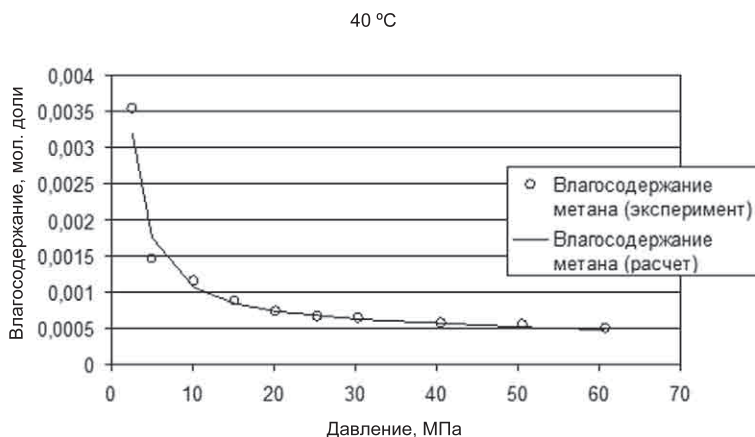


Рис. 11. Влагосодержание метана при температуре 40 °С

в диапазоне температур 0–150 °С с помощью полученных температурных зависимостей КПВ рассчитываются с приемлемой погрешностью – до 9,5 %.

Погрешность расчета составов равновесных паровой и жидкой фаз системы «углекислый газ – вода» с помощью уравнения Пенга–Робинсона не превышает 15 %.

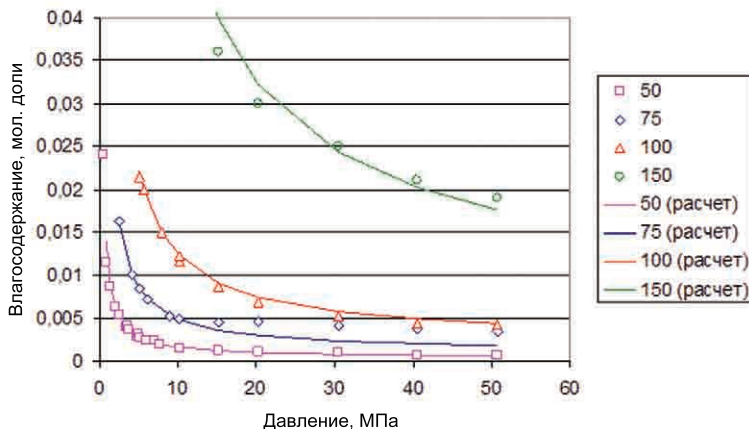


Рис. 12. Влагосодержание азота при температурах 50, 75, 100 и 150 °С

Из рис. 9 видно, что растворимость углекислого газа в воде с помощью уравнения Брусиловского рассчитывается с очень высокой погрешностью. На любой из рассмотренных изотерм оптимальное значение C_L меняется с изменением давления, хотя и не очень значительно (например, для температуры 25 °С – от $-0,61958$ до $-0,55894$ при изменении давления от 2,53 до 40,53 МПа). Результаты расчета растворимости углекислого газа по уравнению Брусиловского очень сильно зависят от величины C_L – изменение ее значения хотя бы на 0,01 приводит к резкому ухудшению расчетных значений. Конечно, можно было бы подобрать зависимость C_L от двух параметров – приведенных температуры и давления, однако, по мнению авторов, это привело бы к неоправданному усложнению уравнения состояния.

В заключение отметим, что при расчете фазовых равновесий компонентов природного газа и воды в качестве начальных приближений использовались экспериментальные значения коэффициентов распределения. Вопрос задания начальных значений коэффициентов распределения в общем случае требует специального изучения. В данном случае могут оказаться полезными графики А.Ю. Намиота [15], а также результаты работы [16].

Список литературы

1. Soreide I. Peng–Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂ and H₂S with pure water and NaCl brine / I. Soreide, C.H. Whitson // *Fluid Phase Equilibria*. – 1992. – Vol. 77. – P. 217–240.
2. Калиновский Ю.В. Фазовые превращения компонентов природного газа и воды / Ю.В. Калиновский, Н.С. Камалов, Н.Б. Садыков // *Башкирский химический журнал*. – 1997. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 80.
3. Калиновский Ю.В. Расчет фазовых превращений природного газа и воды / Ю.В. Калиновский, Г.С. Лобастова // *Научно-технические достижения в газовой промышленности: сб. науч. тр.* – Уфа: УГНТУ, 2001. – С. 141–158.
4. Калиновский Ю.В. Модификация кубических уравнений состояния Пенга–Робинсона и Брусиловского для описания поведения воды и метанола / Ю.В. Калиновский, А.В. Минеев, А.И. Пономарев // *Нефтегазовое дело*. – 2006. – Т. 4. – № 1. – С. 293–297.
5. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справ. пособие / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 167 с.
6. Chapoy A. Gas solubility measurement and modeling for methane – water and methane – ethane n-butane – water systems at low temperature conditions / A. Chapoy, A.H. Mohammadi, D. Richon et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – Vol. 220. – P. 113–121.
7. Chapoy A. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34.5 MPa / A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Vol. 214. – P. 101–117.
8. Reamer H.H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: n-butane – water system in the two-phase region / H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – Vol. 44. – P. 609–615.
9. Selleck F.T. Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide – Water System / F.T. Selleck, L.T. Carmichael, B.H. Sage // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – Vol. 44. – P. 2219–2226.
10. Chapoy A. Gas Solubility Measurement and Modelling for the Nitrogen + Water System from 274.18 K to 363.02 K / A. Chapoy, A.H. Mohammadi et al. // *J. Chem. Eng. Data*, 2004. – Vol. 49. – P. 1110–1115.
11. Mohammadi A.H. Water Content Measurement and Modelling in the Nitrogen + Water System / A.H. Mohammadi, A. Chapoy et al. // *J. Chem. Eng. Data*. – 2005. – P. 541–545.

12. Wiebe R. The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressure to 700 Atmospheres / R. Wiebe, V.L. Gaddy // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – Vol. 61. – P. 315–318.

13. Wiebe R. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena / R. Wiebe, V.L. Gaddy // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62. – P. 815–817.

14. Wiebe R. Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres / R. Wiebe, V.L. Gaddy // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – Vol. 63. – P. 475–477.

15. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1976. – 183 с.

16. Лобастова Г.С. О начальном приближении коэффициентов распределения для расчетов фазового равновесия газовой смеси / Г.С. Лобастова // Научно-технические достижения в газовой промышленности: сб. науч. тр. – Уфа: УГНТУ, 2001. – С. 167–174.