'94 国际石油与石油
化工科技研讨会论文

富含二氧化碳的烃类系统的气—液—液三相平衡计算

施　文　王荷美　陈立生
（石油勘探开发科学研究院）

1994 年 9 月　北京

富含二氧化碳的烃类系统的气—液—液三相平衡计算

摘　　要

本文建立了一套利用PR状态方程求解富含二氧化碳的烃类系统的气—液—液三相平衡问题的计算程序，推导并使用了以Gibbs能量最小为准则的相稳定性判别方法，得到了三相状态的压力—组成和压力—温度相图，并将计算结果与实验数据进行了比较。

前　　言

近年来，美国和加拿大各石油公司在政府的支持下曾多次进行过注二氧化碳混相和非混相驱的矿场实验，同时吸引了许多研究人员对烃类系统（含二氧化碳）的气—液—液三相平衡问题进行实验和计算研究。Fussell[1]和Risnes[2]最早将两相闪蒸计算的Newton—Raphson法和加速的逐次替换法推广应用于三相平衡计算。随后发展的相稳定性的检验判别法使得三相平衡算法更为成熟，可以实际应用。作者利用PR状态方程，建立和求解了富含二氧化碳的烃类系统气—液—液三相平衡问题的数学模型。采用从单相流体中分出无限少量的第二相的手段，以Gibbs能量最小为准则，推导了相稳定性判别的数学方程，建立了一套迭代求解三相平衡问题的计算程序，得出了系统在气—液—液三相平衡状态下的P—T和P—X相图，并与实验结果进行了比较。

三相平衡理论

三相平衡与两相平衡一样，需满足物质守恒和逸度相等准则。

总质量守恒方程

$$L + L_q + V = 1.0 \tag{1}$$

其中L_q为第二液相的摩尔数，L和V分别是第一液相和气相的摩尔数i组份质量守恒方程

$$Lx_i + L_q x_{qi} + Vy_i = z_i \quad i = 1,2,\cdots,n_c \tag{2}$$

x_{qi}为第二液相中i组份的摩尔分数，x_i和y_i分别是第一液相和气相的摩尔分数，n_c为组份数。

逸度相等准则

$$f_i^l = f_i^v, \quad i = 1,2,\cdots,n_c \tag{3}$$

$$f_i^{lq} = f_i^v, \quad i = 1,2,\cdots,n_c \tag{4}$$

其中f_i为各相中i组份的逸度约束方程

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_i = 1.0 \tag{5}$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_{qi} = 1.0 \tag{6}$$

以上(1)～(6)式构成了求解x_i、x_{qi}、y_i、L、L_q、V共$(3n_c+3)$个未知量的封闭方程组。

两相平衡问题的解法可直接应用于以上方程组的求解，只是计算工作量大了许多。但通常的多组份系统在大多数情况下都呈单相或两相状态，在这些情况下是不需要求解三相平衡方程组的。另一方面，对实际上呈相状态的系统，两相闪蒸计算也能得出满足方程组但却无物理意义的解来。这样，如何判定系统是否处于三相平衡状态，或者如何判定两相平衡计算得出的解在热力学概念上是否有意义，就成了在求解三相平衡方程组前必须解决的关键问题。为此，有必要引入Gibbs能量的概念[3]。

$$G = U - TS - PV = H - TS \tag{7}$$

式中G为Gibbs能量，U为系统内能，S为熵，H为焓，T为温度。

Gibbs能量最小是相平衡问题的定解条件。应用此定解条件的做法是，首先进行两相平衡计算，然后判断，如果将两相中的某一相再分为两相，是否会导致Gibbs能量的减小，借此判定该相的稳定性，如不稳定则需要进行三相平衡计算。

单相多组份系统的Gibbs能量可用下式表示：

$$G_0 = \sum_{i=1}^{n_c} n_i \mu_i^0 \tag{8}$$

系统的总摩尔数为 N，μ_i^0 为系统中 i 组份的化学位，z_i 为摩尔分数，n_i 为 i 组份的摩尔数。

现假设系统分为摩尔数为 $N-\varepsilon$ 和 ε 两相，第二相的摩尔数 ε 为无限小量，组成为 y_i。则引起的 Gibbs 能量变化为：

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\mathrm{I}} + G_{\mathrm{II}} - G_0 \\ &= G(N-\varepsilon) + G(\varepsilon) - G_0\end{aligned} \tag{9}$$

将 $G(N-\varepsilon)$ 泰勒展开，不计 ε 的平方项：

$$\begin{aligned}G(N-\varepsilon) &= G(N) - \varepsilon \sum_i y_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_N \\ &= G_0 - \varepsilon \sum_i y_i \mu_i^0\end{aligned} \tag{10}$$

所以，

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(\varepsilon) - \varepsilon \sum_i y_i \mu_i^0 \\ &= \varepsilon \sum_i y_i (\mu_i - \mu_i^0)\end{aligned} \tag{11}$$

系统处于稳定平衡状态，当且仅当

$$F(\vec{y}) = \sum_i y_i (\mu_i - \mu_i^0) \geqslant 0 \tag{12}$$

对所有的 $\vec{y}=(y_1, y_2, \cdots, y_{n_c})$ 成立。

Nghiem[4]证明了相平衡方程组的求解方程是求 Gibbs 自由能当地极小值(或称极小驻点)的过程，问题是判断该驻点是否是许可值域($y_c \geqslant 0$，$\sum y_i = 1$)上的最小值点。

计算中发现，驻点上有

$$\mu_i(\vec{y}) - \mu_i^0) = k, \quad i = 1, 2, \cdots, n_c \tag{13}$$

其中 k 与下标 i 无关。

这样

$$F(\vec{y})|_{驻点} = \sum y_{ik} = k \tag{14}$$

如果在所有驻点上都有 $F(\vec{y})=k \geqslant 0$，则显然有 $F(\vec{y}) \geqslant 0$，对所有的 $\vec{y}$ 成立。

将化学位换成逸度系数

$$\begin{aligned}g(\vec{y}) &= F(\vec{y})/RT \\ &= \sum_i y_i (\ln y_i + \ln \varphi_i - h_i) \geqslant 0\end{aligned} \tag{15}$$

其中，$\varphi_i = \varphi_i(\vec{y})$ 为逸度系数，由 $P-R$ 方程算出。

$$h_i = \ln z_i + \ln \varphi_i(\vec{z})$$

这样，相稳定的条件就写成

$$\ln y_i + \ln \varphi_i - h_i = k \geqslant 0 \quad i = 1, 2, \cdots, n_c \tag{16}$$

对所有驻点上的 $\vec{y}$ 成立。

引入新变量 $Y_i = y_i \cdot \exp(-k)$

(16)变为

$$\ln Y_i + \ln \varphi_i - h_i = 0 \qquad i = 1, 2, \cdots, n_c \tag{17}$$

$k \geqslant 0$ 变为 $\sum_i Y_i > 1$，如果在所有驻点上都有 $\sum_i Y_i \leqslant 1$，则该相是稳定的；如所找到一个驻点，使 $\sum_i Y_i > 1$ 该相一定是不稳定的。

方程组(17)可用逐次替换法解出。

计算过程及结果

本文作者编制了利用 PR 方程进行烃类系统气—液—液三相平衡闪蒸计算的程序，框架如下：

①对系统进行两相平衡闪蒸计算。

②对两相计算结果进行相稳定性检验。

③如判定系统不稳定则进行三相平衡计算，求解方程组(1)～(6)。

其中①步作者已讨论过[7]以下说明②和③的计算过程。

Nghiem[5]指出，对两相系统稳定性的检验，只需对其中任一相进行既可。在本文工作程序中受到检验的是两相平衡计算结果中摩尔数较大(数量较多)的那一相。

以液相为例，相稳定性检验需求解方程组(17)，逐次替换法的迭代公式为

$$\ln Y_i^{k+1} = h_i - \ln \Phi_i^{(k)} \tag{18}$$

其中 $h_i = \ln x_i + \ln \Phi^i(\vec{x}^*)$，$\vec{x}^* = (x_i^*, \cdots, x_{n_c}^*)$，$x_i^*$，$y_i^*$ 为两相平衡计算得出的液、气相 i 组份的摩尔分数。

迭代初值取为

$$Y_i^{(0)} = \frac{1}{2}(x_i^* + y_i^*), i = 1, 2, \cdots, n_c \tag{19}$$

或

$$Y_i^{(0)} = x_i^* \cdot \Phi_i(\vec{x}^*), i = 1, 2, \cdots, n_c \tag{20}$$

方程组(17)或迭代式(18)显然有一组无效解，就是 $Y_i = \vec{x}^*$，$i=1, 2, \cdots, n_c$。以上两组初值中有一组可能收敛到无效解，当发现迭代求出的是无效解时，程序自动换成另一组初值重新计算。当求出所需的 Y_i 后，判别是否有 $\sum_{i=1}^{n_c} Y_i \leqslant 1$ 成立，如不成立，则说明该相不稳定。以两相计算求出的 y_i^* 为气相初值，x_i^* 和 $Y_i / \sum_j Y_j$ 按平均分子量由大到小分别做为第一和第二液相初值，进行三相

平衡闪蒸计算，求解方程组(1)～(6)。

定义：
$$K_i = y_i/x_i \tag{21}$$
$$K_{qi} = x_{qi}/x_i \tag{22}$$

所以：
$$y_i = K_i x_i \tag{23}$$
$$x_{qi} = K_{qi} x_i \tag{24}$$

由方程(2)可得：

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)V + (K_{qi} - 1)L_q + 1} \tag{25}$$

定义：$\vec{F} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \end{bmatrix}$

$$F_1 = F_1(V, L_q) = \sum_{i=1}^{n_c}(y_i - x_i) = 0$$

$$F_2 = F_2(V, L_q) = \sum_{i=1}^{n_c}(x_{qi} - x_i) = 0$$

将(25)式代入可得

$$\begin{cases} F_1(V, L_q) = \sum_{i=1}^{n_c} \dfrac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)V + (K_{qi} - 1)L_q + 1} \\ F_2(V, L_q) = \sum_{i=1}^{n_c} \dfrac{(K_{qi} - 1)z_i}{(K_i - 1)V + (K_{qi} - 1)L_q + 1} \end{cases} \tag{26}$$

求解方程组(1)～(6)的具体计算步骤如下：

①用 Newton-Raphson 迭代法求解 $\vec{F}=0$，求出 V 和 L_q。

②用(25)、(23)、(24)式求出 x_i，y_i 和 x_{qi}，用(1)式求出 L_q。

③计算各相逸度。

④收敛判别。已收敛则停止。

收敛准则为

$$\sum_{i=1}^{n_c}\left(\frac{f_i^L}{f_i^V} - 1\right)^2 + \sum\left(\frac{f_i^{Lq}}{f_i^V} - 1\right)^2\Bigg] < \varepsilon$$

⑤利用逸度修正 K_i 和 K_{qi}，返回 i。

Shelton[6]提供了一组多相平衡的实验数据，利用该文给出的原始流体组成，忽略了固相(沥青)的影响，本文作者的计算结果见表 1。计算结果与实验数据基本一致。

图 1 是该流体加入二氧化碳的压力—组成相图。

图 2 是该流体的压力—温度相图。

由图可见，富含二氧化碳的液相(第二液相)只有在以下两条件都具备时才可能出现。

①系统温度较低。

②二氧化碳在原始流体中的摩尔分数较高。

当温度较高或二氧化碳含量稍少时，系统都处于常见的气—液两相平衡状态。

本文的算法同样适用于不含二氧化碳的烃类系统的气—液—液三相平衡计算。

表 1　三相平衡计算值与实验值的比较(摩尔百分数)

组　份	global	液　相　1			液　相　2			气　相		
		实验值	计算值	计算值*	实验值	计算值	计算值*	实验值	计算值	计算值*
CO_2	78.95	59.45	58.77	61.62	87.97	91.78	91.92	89.87	91.91	92.03
N_2	0.10	0.00	0.04	0.05	0.10	0.12	0.12	0.25	0.17	0.17
C_1	3.44	3.01	2.20	2.17	3.82	3.88	4.03	6.98	5.01	5.01
C_2	0.85	1.46	0.82	0.86	1.25	0.86	0.83	1.19	0.89	0.86
C_3	0.63	0.96	0.77	0.80	0.66	0.55	0.51	0.42	0.49	0.46
iC_4	0.08	0.11	0.11	0.11	0.09	0.56	0.05	0.05	0.05	0.04
nC_4	0.69	1.07	1.06	1.05	0.61	0.50	0.46	0.30	0.38	0.36
iC_5	0.33	0.49	0.56	0.55	0.25	0.21	0.19	0.11	0.14	0.13
nC_5	0.45	0.57	0.79	0.77	0.33	0.27	0.24	0.12	0.18	0.17
C_{6+}	14.48	32.90	34.88	32.02	4.92	1.78	1.65	1.71	0.77	0.77

计算值*：L. X. Nghiem，Flued Phase Equilibria，17(1984)77～95。

实验值：J. L. Shelton，SPEJ Sep，1977，1171～1178。

计算值：本文计算值。

结　　论

对一个可能处于三相平衡状态的多组份系统来说，其数学模型是多解的。这个多解性表现在人们可以从两相平衡和三相平衡两组不同的非线性方程组得出两组不同的描述该系统在同一压力温度条件下所处状态的解。确定那一组解是真正有热力学意义的，就需要用到 Gibbs 能量最小这个定解条件。本文利用了这个定解条件来判定系统是否处于三相平衡状态，所进行的三相平衡计算的结果与实验数据基本吻合，并得到了三相状态的压力—组成和压力—温度相图。

本文作者的工作可以证明：利用 PR 状态方程对二氧化碳驱过程中可能出现的气—液—液三相平衡问题的模拟计算是比较准确的。该过程中形成的第二液相富含二氧化碳，平均分子量、密度等指标明显低于第一液相。当系统组成中二氧化碳含量较少或系统温度较高时，不会产生第二液相，系统呈常见的气液两相或单相状态。

由于国内尚未见到开展二氧化碳驱过程中三相问题研究的报道，本文的工作希望能为复杂相态的计算研究打下一些基础。

参 考 文 献

1 Fussell L. T. A Techuiqne for Calculating Phase Equilibria of Three Coexistion Hydrocarbon Phases. SPE 6722，1977

2 Risnes R. Equilibrium Calculations for Coexistion Liquid Phases. SPE 11126，1982

3 Prausnitz J. M.《Molecular Thermodynanics of Fluid Phase Equilibria》2nd edition. Prentice Hall Inc.，1986

4 Nghiem L. X. and Li Y. K. Computation of Multiphase Equilibriom Phenomena with an Equition of State. Fluid Phase Equilibria，Vol. 17，1984

5 Nghiem L. X. Effect of Phase Behavior on CO_2 Displacement Efficiency at Low Temperatures-Model Studies with an Equation of State . SPE 13116，1984

6 Shelton J. L. Multiple Phase Behavoir in Porous Media During CO_2 or Rich gas Flooding. JPT. 1977

7 施文等．注烃类气体混相过程的数值模拟研究．石油勘探与开发，增刊，1992 年

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

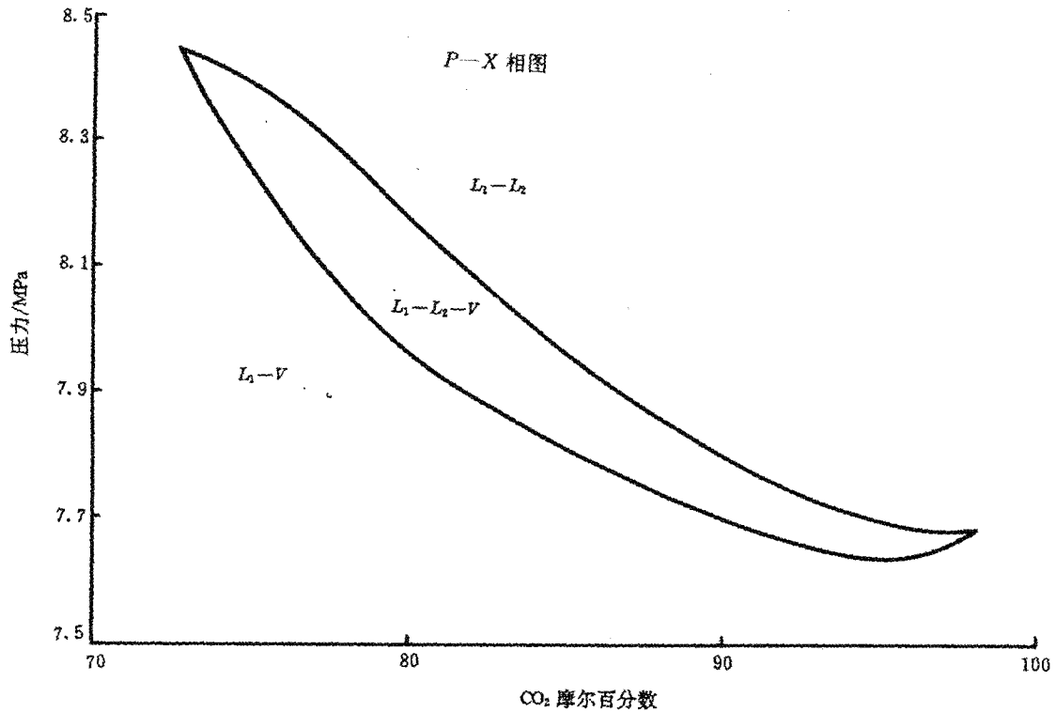

图 1　富含二氧化碳的烃类系统的压力—组成相图

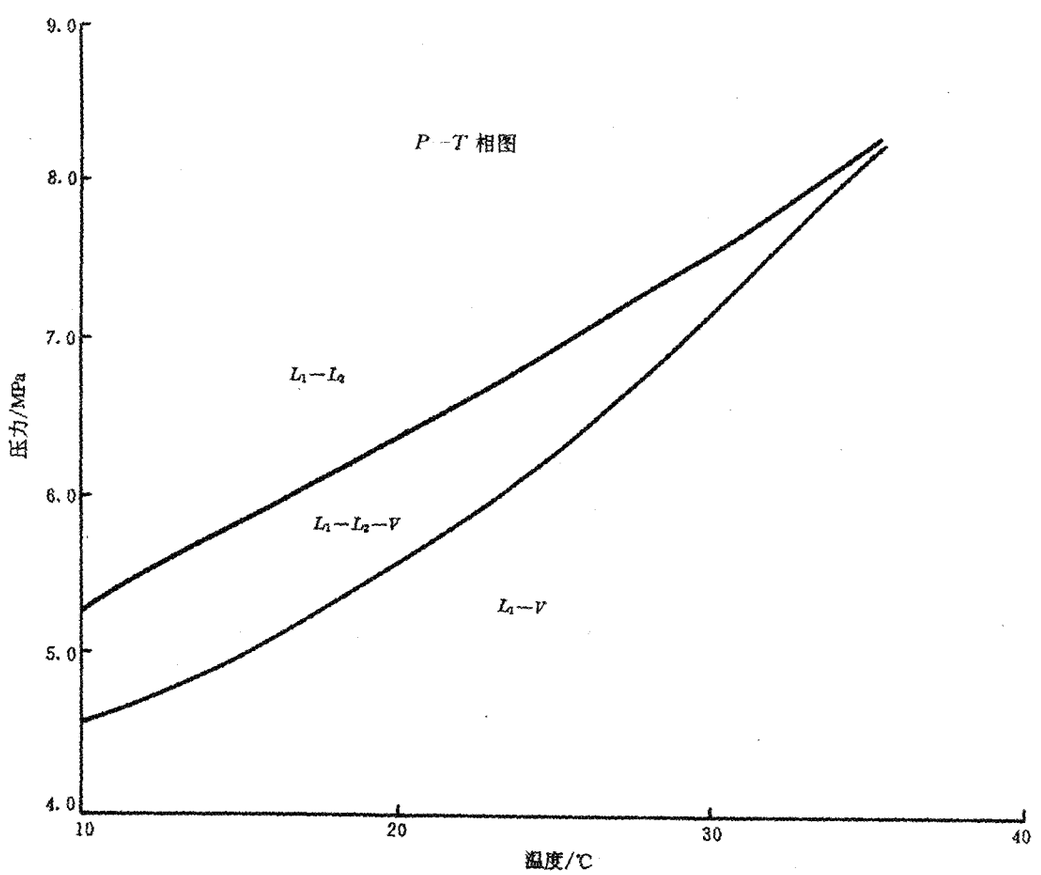

图 2　富含二氧化碳的烃类系统的压力—温度相图

石油物探局制图印刷厂
照排印刷