

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/282237976>

# Phase equilibrium calculation of CO<sub>2</sub>-hydrocarbons-water system based on Gibbs free energy minimization

Article · May 2015

DOI: 10.7623/syxb201505008

CITATIONS

0

READS

47

3 authors, including:



Yu-Shu Wu

Colorado School of Mines

282 PUBLICATIONS 3,458 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



A non-empirical gas slippage model within macro- and nano-flow channels [View project](#)

文章编号: 0253-2697(2015)05-0593-07 DOI: 10.7623/syxb201505008

# Gibbs 自由能最小化法计算二氧化碳-烃-水系统相平衡

邸元<sup>1</sup> 张园<sup>1</sup> Wu Yu-Shu<sup>2</sup>

(1. 北京大学工学院 北京 100871; 2. Petroleum Engineering Department, Colorado School of Mines Golden Colorado 80401)

**摘要:**油-气-水三相的相平衡计算是二氧化碳驱物性参数分析及数值模拟研究的核心问题之一。Gibbs 自由能最小化法基于相平衡的热力学理论,适应性广、计算稳定,比较适合二氧化碳-烃-水系统的相平衡计算。通过引入相稳定性变量,采用拉格朗日乘数法计算多相多组分系统 Gibbs 自由能的最小化问题,由 Newton-Raphson 迭代法求解相应的控制方程。迭代计算时,二氧化碳和烃类组分气-油平衡常数的初值采用 Wilson 公式进行计算。气相和油相的状态方程采用 SRK 方程。分别计算了凝析气、酸气和二氧化碳-烃混合物 3 个算例的相平衡问题,计算值同实验实测值符合良好,验证了算法的准确性。分别对二氧化碳-烃系统和二氧化碳-烃-水系统算例的相平衡进行了计算,研究了一定温度和压力条件下,系统内二氧化碳和水的含量对烃类组分平衡常数的影响。

**关键词:**相平衡; Gibbs 自由能最小化; 平衡常数; 多组分混合物; 二氧化碳

中图分类号: O642.4

文献标识码: A

## Phase equilibrium calculation of CO<sub>2</sub>-hydrocarbons-water system based on Gibbs free energy minimization

Di Yuan<sup>1</sup> Zhang Yuan<sup>1</sup> Wu Yu-Shu<sup>2</sup>

(1. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Petroleum Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden Colorado 80401, USA)

**Abstract:** Phase equilibrium calculation of oil-gas-water system is one of the most essential problems for properties analysis and numerical simulation of carbon dioxide flooding. Based on thermodynamics of phase equilibrium, Gibbs free energy minimization is an adaptable and stable method, and is very suitable for three-phase equilibrium calculations of carbon dioxide-hydrocarbons-water system. A phase stability variable was defined, and the Lagrange multiplier method was used for Gibbs free energy minimization problem of multiphase and multicomponent systems. The corresponding governing equations were solved by Newton-Raphson method. The initial gas-oil equilibrium constants of carbon dioxide and hydrocarbon components were obtained by Wilson equation. The SRK equation of state was adopted for gas and oil phase. Several multicomponent examples were calculated, including condensate gas, sour gas and mixtures of carbon dioxide-hydrocarbons. The simulated results agree reasonably well with the experimental data reported in the literature. The examples of carbon dioxide-hydrocarbon system and carbon dioxide-hydrocarbons-water system were also calculated. The effects of contents of carbon dioxide and water on the equilibrium constants of hydrocarbons under certain conditions of temperature and pressure were presented.

**Key words:** phase equilibrium; Gibbs free energy minimization; equilibrium constant; multi-component mixture; carbon dioxide

引用: 邸元, 张园, Wu Yu-Shu. Gibbs 自由能最小化法计算二氧化碳-烃-水系统相平衡[J]. 石油学报, 2015, 36(5): 593-599.

Cite: Di Yuan, Zhang Yuan, Wu Yu-Shu. Phase equilibrium calculation of CO<sub>2</sub>-hydrocarbons-water system based on Gibbs free energy minimization[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5): 593-599.

二氧化碳驱油不仅能够满足油田开发提高采收率技术的需求,还可以解决二氧化碳的封存问题,保护大气环境。同其他驱油技术相比,二氧化碳驱油具有适用范围大、驱油成本低、采收率提高显著等优点,对高含水 and 低渗透油田都有较好的适应性。由于二氧化碳是一种在油和水里溶解度都很高的气体,当其大量溶

解于原油中时,可以使原油体积膨胀、黏度下降、降低油-水间的界面张力<sup>[1]</sup>。油层中注入二氧化碳的采油过程,其驱油机理比注水开发要复杂得多,二氧化碳同原油和地下水有着复杂的相互作用。无论是混相二氧化碳驱油还是非混相二氧化碳驱油,其形成过程都是随着油层温度、压力和原油组成的变化而产生的相态

基金项目: 国家重大科技专项(2011ZX05014-005)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB201004)资助。

第一作者及通信作者: 邸元,男,1968年2月生,1985年获西安交通大学学士学位,1995年获同济大学博士学位,现为北京大学工学院副教授,主要从事多孔介质多相流数值模拟,岩土力学等方面的研究工作。Email: diyuan@mech.pku.edu.cn

平衡变化过程<sup>[2,3]</sup>。地层条件下油-水-气(二氧化碳)三相的相平衡计算是油藏二氧化碳驱物性参数分析及数值模拟研究的核心问题之一。

多相多组分流体在地下条件下的相平衡计算主要有平衡常数法、基于 Rachford-Rice 方程的闪蒸计算法和其他 Gibbs 自由能最小化法 3 类计算方法<sup>[4]</sup>。

平衡常数法又称为 K 值法<sup>[5]</sup>,是应用较多的一种方法。其采用基于大量实验的经验公式来计算烃类组分气-液平衡常数<sup>[6]</sup>,能够避免复杂、耗时的相平衡计算,计算速度快,但由于缺乏严密的热力学理论基础,难以很好地考虑原油不同组成的影响。对于二氧化碳-烃-水系统来说,平衡常数法的计算结果可能同真实相平衡状态有较大的偏差。

Michelsen<sup>[7,8]</sup>提出的闪蒸计算两步法首先通过稳定性测试确定混合物在指定温度、压力条件下相的状态,然后基于 Rachford-Rice 函数、通过 Newton 迭代,计算各相的组分组成。闪蒸计算方法同基于经验公式的平衡常数法相比较,有较高的精度,但是因为需要反复迭代,计算量较平衡常数法大。在组分模型数值模拟中,由于主变量取值范围较大且 Rachford-Rice 函数是具有多条渐近线的间断函数,该算法会出现不收敛的情况。此外,基于 Rachford-Rice 函数的闪蒸计算法主要用于两相体系的相平衡计算,适用于三相体系相应的算法还有待研究和完善<sup>[9]</sup>。

根据相平衡的热力学理论,一定温度、压力条件下多相多组分混合物处于稳定状态时应满足 Gibbs 自由能最小的条件<sup>[10,11]</sup>。据此,可将多相多组分相平衡计算转化为求解混合物体系 Gibbs 自由能最小化的数学优化问题。这一方法理论严密、适应性广、计算稳定、收敛性好,比较适合于多相体系相平衡的计算。Ballard<sup>[12]</sup>等采用 Gibbs 自由能最小化法,就准确地计算了含有水合物的多相体系相平衡问题,笔者也采用这一方法计算二氧化碳-烃-水系统的相平衡。首先,分别对凝析气和酸气算例进行了相平衡计算,并同 Yarbrough<sup>[13]</sup>的实验结果进行对比,验证了本文算法的正确性。然后对二氧化碳-烃系统和二氧化碳-烃-水系统的相平衡进行了计算,研究了系统内二氧化碳和水的含量对烃类组分气-油平衡常数和油-水平衡常数的影响。

## 1 引入相稳定性变量的 Gibbs 自由能最小化法

根据热力学第二定律,Gibbs 自由能最小是系统达到平衡状态的充分必要条件<sup>[10,14]</sup>。Gibbs 于 1875 年提出化学势的概念,由于其数值很难确定,因此 Lewis 采用逸度这一物理量用以等价化学势<sup>[15,16]</sup>。对

一个封闭系统计算热力学平衡,当系统中所有相均已已知时,系统 Gibbs 自由能最小需要满足 3 个基本条件:①系统所有相的温度都相等;②系统所有相的压力都相等;③系统各相中任一组分的逸度都相等。

对于一个多相多组分系统,Gibbs 自由能为<sup>[17]</sup>:

$$G = \sum_{k=1}^{\pi} \sum_{i=1}^C n_{ik} \mu_{ik} \quad (1)$$

式中: $G$  为 Gibbs 自由能, $J$ ;  $\mu_{ik}$  为组分  $i$  在  $k$  相中的化学势, $J/mol$ ;  $n_{ik}$  为  $k$  相中组分  $i$  的摩尔数, $mol$ ;  $\pi, C$  分别为系统中相的总数和组分数。

设  $r$  为参考相,且假定参考相在体系平衡时一定存在,有:

$$G = \sum_{k=1}^{\pi} \sum_{i=1}^C n_{ik} \mu_{ik} + \sum_{k=r}^{\pi} \sum_{i=1}^C n_{ik} (\mu_{ik} - \mu_{ir}) \quad (2)$$

式中: $\mu_{ir}$  为组分  $i$  在参考相  $r$  中的化学势, $J/mol$ 。

$k$  相的相分数可计算为:

$$\alpha_k = \sum_{i=1}^C n_{ik} / n_i, k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (3)$$

式中: $\alpha_k$  为  $k$  相的相分数; $n_i$  为体系物质总的摩尔数, $mol$ 。

即:

$$n_i = \sum_{k=1}^C \sum_{k=1}^{\pi} n_{ik} \quad (4)$$

参考相  $r$  的相分数可表示为:

$$\alpha_r = 1 - \sum_{k=1}^{\pi} \sum_{k=r}^C \alpha_k \quad (5)$$

式中: $\alpha_r$  为参考相  $r$  的相分数。

利用以上约束条件,通过定义拉格朗日函数  $G^*$ ,使得 Gibbs 自由能最小化问题转化为求  $G^*$  的极值问题<sup>[17]</sup>。

$$G^* = G + \sum_{k=1}^{\pi} \sum_{k=r}^C \lambda_k (\alpha_k - \sum_{i=1}^C n_{ik} / n_i) \quad (6)$$

式中: $\lambda_k$  为拉格朗日乘数, $J$ 。

为得到  $G^*$  函数的驻点,要求:

$$\frac{\partial G^*}{\partial n_{ik}} = 0, i = 1, \dots, C; k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (7)$$

$$\frac{\partial G^*}{\partial \lambda_k} = 0, k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (8)$$

由式(7)可得:

$$\lambda_k / n_i = \mu_{ik} - \mu_{ir} = RT \ln(f_{ik} / f_{ir}) \quad (9)$$

式中: $f_{ik}, f_{ir}$  分别为组分  $i$  在  $k, r$  相中的逸度; $R$  为普适气体常数, $J/(mol \cdot K)$ ;  $T$  为温度, $K$ ;对于相中所有组分, $\lambda_k$  的值均相同,并且通过  $\lambda_k$  可以确定系统中相的稳定性。

系统 Gibbs 自由能最小时应满足:

$$\frac{\partial G^*}{\partial \alpha_k} = \lambda_k, k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (10)$$

由式(10)可知,若求得  $\lambda_k$  为负数,则随着  $\alpha_k$  的增加,  $G^*$  的值可进一步降低;如果  $\alpha_k > 0$  ( $k$  相存在)时,系统 Gibbs 自由能只有在  $\lambda_k = 0$  时才能达到最小。于是  $\alpha_k$  和  $\lambda_k$  的关系可以写成:

$$\alpha_k \lambda_k = 0, k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (11)$$

计算时判断某一相在系统平衡时是否存在<sup>[12]</sup>:

$$\begin{cases} \frac{f_{ir}}{f_{ik}} = 1 & k \text{ 相存在} \\ \frac{f_{ir}}{f_{ik}} < 1 & k \text{ 相不存在} \end{cases} \quad (12)$$

设  $K_{i,kr}$  为组分  $i$  的逸度系数比:

$$K_{i,kr} = \frac{\varphi_{ir}}{\varphi_{ik}} \quad (13)$$

式中:  $\varphi_{ik}$ 、 $\varphi_{ir}$  分别为组分  $i$  在  $k$ 、 $r$  相中的逸度系数。

由逸度系数的定义,式(13)可表示为:

$$K_{i,kr} = \frac{\varphi_{ir}}{\varphi_{ik}} = \frac{x_{ir} f_{ir}}{x_{ik} f_{ik}} = \frac{x_{ir}}{x_{ik}} \exp\left(-\ln \frac{f_{ir}}{f_{ik}}\right) \quad (14)$$

$$i = 1, \dots, C; k = 1, \dots, \pi$$

式中:  $x_{ik}$ 、 $x_{ir}$  分别为组分  $i$  在  $k$ 、 $r$  相中的摩尔分数。当多相多组分系统处于平衡状态时,  $K_{i,kr}$  即是组分  $i$  的  $k$  相- $r$  相平衡常数。

引入 Gupta<sup>[17]</sup> 和 Ballard<sup>[12]</sup> 的相稳定性变量  $\theta_k$  来反映系统稳定性,即:

$$\theta_k = \ln \frac{f_{ir}}{f_{ik}}, k = 1, \dots, \pi \quad (15)$$

可得:

$$x_{ik} = K_{i,kr} x_{ir} e^{\theta_k}, i = 1, \dots, C; k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (16)$$

因此,式(11)可以写成:

$$\alpha_k \theta_k = 0, k = 1, \dots, \pi; k \neq r \quad (17)$$

由质量守恒定律可得:

$$\alpha_r x_{ir} + \sum_{k=1, k \neq r}^{\pi} \alpha_k x_{ik} = z_i, i = 1, \dots, C \quad (18)$$

式中:  $z_i$  为系统中组分  $i$  总的摩尔分数。

将式(5)和式(16)代入式(18),可得:

$$x_{ir} = \frac{z_i}{1 + \sum_{k=1, k \neq r}^{\pi} \alpha_k (K_{i,kr} e^{\theta_k} - 1)}, i = 1, \dots, C \quad (19)$$

又由式(16),可得:

$$x_{ik} = \frac{z_i K_{i,kr} e^{\theta_k}}{1 + \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \alpha_j (K_{i,jr} e^{\theta_j} - 1)} \quad (20)$$

$$i = 1, \dots, C; k = 1, \dots, \pi; k \neq r$$

对于任意组分  $i$ ,有:

$$\sum_{k=1}^{\pi} x_{ik} = 1, k = 1, \dots, \pi \quad (21)$$

将式(20)代入式(21),可得目标函数  $E_k$ :

$$E_k = \sum_{i=1}^C \frac{z_i K_{i,kr} e^{\theta_k}}{1 - \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \alpha_j (K_{i,jr} e^{\theta_j} - 1)} - 1 = 0 \quad (22)$$

$$k = 1, \dots, \pi; k \neq r$$

利用式(19),目标函数  $E_k$  可写作:

$$E_k = \sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_{i,kr} e^{\theta_k} - 1)}{1 + \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \alpha_j (K_{i,jr} e^{\theta_j} - 1)} = 0, \quad (23)$$

$$k = 1, \dots, \pi$$

由式(17)可得另一目标函数为:

$$F_k = \frac{\alpha_k \theta_k}{\alpha_k + \theta_k} = 0 \quad (24)$$

将式(20)可写成目标函数:

$$D_k = x_{ik} \left[ 1 + \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \alpha_j (K_{i,jr} e^{\theta_j} - 1) \right] - z_i K_{i,kr} e^{\theta_k} = 0 \quad (25)$$

$$i = 1, \dots, C; k = 1, \dots, \pi; k \neq r$$

于是,求  $G^*$  最小值的问题最终转化为联立求解目标函数  $D_k$ 、 $E_k$ 、 $F_k$  构成的方程组的问题。

当体系温度和压力不变时,式(23)一式(25)可采用式(26)的 Newton-Raphson 法求解。

$$\left[ \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{X}} \right]_p (\Delta \mathbf{X})_{p-1} = -(\Psi)_p \quad (26)$$

式中:  $\Psi = (E_k, F_k, D_k)^\top$ ,  $\mathbf{X} = (\alpha_k, \theta_k, x_{ik})^\top$ ,  $i = 1, \dots, C-1$ ;  $k = 1, \dots, \pi; k \neq r$ ; 下标  $p$  为 Newton-Raphson 迭代步数。

由于多相多组分体系相平衡的非线性较强,按式(26)迭代计算时,各组分  $x_{ik}$  初值的选取对计算速度影响较大。Wilson 公式<sup>[18]</sup> 计算简单方便,烃类体系通常都采用其来计算各组分的气-油平衡常数<sup>[6,19]</sup>。本文采用 Wilson 关系来估算烃类各组分气-油平衡常数  $K_{i,go}$  值的初始值,从而计算  $x_{ik}$  的初值。

$$K_{i,go} = \frac{x_{ig}}{x_{io}} = \frac{p_{ci}}{p} \exp[5.373(1 + \omega_i)(1 - \frac{T_{ci}}{T})] \quad (27)$$

式中:  $T_{ci}$  为组分  $i$  的临界温度,  $K$ ;  $p_{ci}$  为组分  $i$  的临界压力, MPa;  $\omega_i$  为组分  $i$  的偏心因子。

## 2 凝析气和酸气计算实例

为验证该算法的有效性,计算了凝析气<sup>[13]</sup>和酸气<sup>[13]</sup>2个多组分混合物实例的相平衡问题,并将计算结果同 Yarborough<sup>[13]</sup>的实验结果进行对比。本文采用 SRK 状态方程计算各组分的逸度<sup>[16,20,21]</sup>,计算中各组分的临界温度、临界压力、偏心因子等基本参数参阅文献<sup>[22]</sup>。

### 2.1 凝析气算例相平衡计算

Yarborough<sup>[13]</sup>的凝析气算例中各碳氢化合物组

成如表1所示。温度为366.48 K(93.33℃),压力考虑250 psia(1.72 MPa)和1100 psia(7.58 MPa)两种情况。采用本文的Gibbs自由能最小化法对该两相六组分混合物进行相平衡计算,计算所得的各组分气-液平衡常数 $K_{i,g}$ 和通过实验实测的 $K_{i,g}$ 值<sup>[13]</sup>如表2所示。表2还给出了Habiballah<sup>[23]</sup>等采用神经网络方法(NN法)进行相平衡计算得到的结果。将表2中的气-液平衡常数 $K_{i,g}$ 值进行对比,可见本文算法的计算结果值与实验实测值吻合较好。在压力为250 psia(1.72 MPa)时,本算法的平均相对误差为10.15%;压力为1100 psia(7.58 MPa)时,平均相对误差为6.87%。而

Habiballah<sup>[23]</sup>等采用神经网络方法的计算结果在压力为250 psia(1.72 MPa)时,平均相对误差为15.39%;在压力为1100 psia(7.58 MPa)时,平均相对误差为33.36%。可以看出,本算法比Habiballah<sup>[23]</sup>等的神经网络方法计算结果更为准确。

表1 凝析气算例混合物的组成<sup>[13]</sup>Table 1 Composition of the condensate gas mixture<sup>[13]</sup>

组分	摩尔分数 $z_i/\%$	组分	摩尔分数 $z_i/\%$
CH <sub>4</sub>	80.97	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.57
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.66	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3.30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.06	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2.44

表2 温度为366.48 K时凝析气算例中各组分 $K_{i,g}$ 计算值与实验值的对比<sup>[13]</sup>Table 2 Comparison of calculated and experimental values of  $K_{i,g}$  for the condensate gas example at  $T=366.48$  K<sup>[13]</sup>

组分	250 psia(1.72 MPa)			1100 psia(7.58 MPa)		
	实验值	本方法计算值	NN法	实验值	本方法计算值	NN法
CH <sub>4</sub>	15.000	14.820	16.2000	3.800	3.540	3.6400
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.500	4.300	2.8900	1.500	1.310	1.1100
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.000	1.820	1.3200	0.700	0.660	0.9500
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.320	0.340	0.3100	0.180	0.180	0.2900
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.070	0.070	0.0690	0.050	0.050	0.0730
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.005	0.007	0	0.007	0.008	0.0089

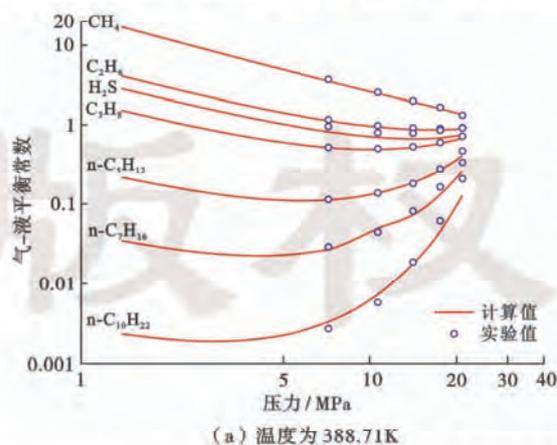
## 2.2 酸气算例相平衡计算

当烃类混合物中含有二氧化硫或二氧化碳等非烃组分时,体系的相平衡问题会更加复杂,对相平衡计算方法精度的要求也更高<sup>[24]</sup>。Yarborough<sup>[13]</sup>等给出的两相七组分酸气算例如表3所示。分别考虑温度为338.71 K(65.56℃)和394.26 K(121.11℃)两种情况,采用本文的Gibbs自由能最小化法对该混合物进行相平衡计算,计算所得的不同压力下各组分的气-液平衡

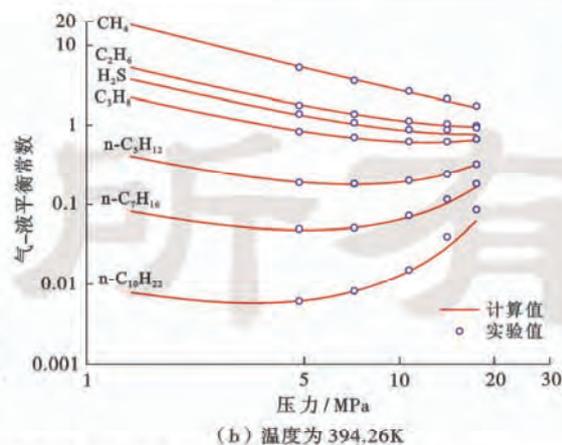
常数值与实测值<sup>[13]</sup>如图1所示。由图1可见,计算值与实测值符合良好。

表3 酸气算例的组成<sup>[13]</sup>Table 3 Composition of the sour gas<sup>[13]</sup>

组分	摩尔分数 $z_i/\%$	组分	摩尔分数 $z_i/\%$
CH <sub>4</sub>	77.43	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3.59
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.74	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2.63
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.99	H <sub>2</sub> S	2.96
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.66		



(a) 温度为388.71K



(b) 温度为394.26K

图1 酸气算例各组分不同压力下 $K_{i,g}$ 的计算值和实测值Fig. 1 Calculated and experimental values of  $K_{i,g}$  vs. pressure for the sour gas example

## 3 二氧化碳-烃-水系统的相平衡计算

选用Turek<sup>[25]</sup>的CO<sub>2</sub>-烃类混合物作为算例1,该

混合物各组分组成如表4所示。采用Gibbs自由能最小化法计算时,将组分n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>和组分n-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>划分为一个拟组分n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>。计算所得温度为322.00 K

(48.85 °C)、不同压力情况下各组分的气-油平衡  $K_{i,go}$  值同实测  $K_{i,go}$  值如图 2 所示。由图 2 可见,在各压力情况下,各组分相平衡常数计算值与实测值符合良好。

表 4 算例 1 混合物的组成<sup>[25]</sup>  
Table 4 Composition of example I<sup>[25]</sup>

组分	摩尔分数 $z_i/\%$	组分	摩尔分数 $z_i/\%$
CH <sub>4</sub>	10.130	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.482
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.851	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.505
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.195	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	9.196
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.798	n-C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	1.596
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.305	N <sub>2</sub>	0.456
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.966	CO <sub>2</sub>	69.520

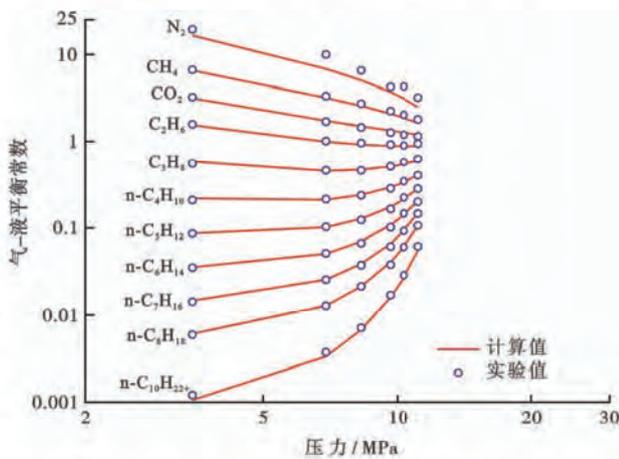


图 2 温度为 322.00 K 时混合物的气-液平衡常数  $K_{i,go}$  计算结果  
Fig. 2 Calculated  $K_{i,go}$ -values of the mixture at  $T=322.00$  K

为研究 CO<sub>2</sub> 的含量对烃类混合物相平衡的影响,改变表 5 所列烃类的含量,并加入 CO<sub>2</sub> 组成新的混合物作为算例 2,计算温度为 322.00 K (48.85 °C)、压力为 105.35 bar (10.54 MPa) 时 CO<sub>2</sub> 和烃类组分气-油平衡常数  $K_{i,go}$  值随 CO<sub>2</sub> 含量的变化,计算结果如图 3 所示。由图 3 可知,混合物中 CO<sub>2</sub> 含量对 C<sub>1</sub> 组分和 CO<sub>2</sub> 组分的气-油平衡常数  $K_{i,go}$  值影响较大,随着 CO<sub>2</sub> 摩尔分数的增加,C<sub>1</sub> 组分和 CO<sub>2</sub> 组分的  $K_{i,go}$  值减小。混合物中 CO<sub>2</sub> 摩尔分数在 60% 以下时,C<sub>2+</sub> 组分的气-油平衡常数  $K_{i,go}$  值变化很小;CO<sub>2</sub> 摩尔分数在 60% 以上时,C<sub>2+</sub> 组分的气-油平衡常数  $K_{i,go}$  值随 CO<sub>2</sub> 含量的增

表 5 算例 2 混合物的组成<sup>[26]</sup>

Table 5 Composition of example II<sup>[26]</sup>

组分	摩尔分数 $z_i/\%$	组分	摩尔分数 $z_i/\%$
C <sub>1</sub>	35	n-C <sub>6</sub>	3
C <sub>2</sub>	3	n-C <sub>7</sub>	5
C <sub>3</sub>	4	n-C <sub>8</sub>	5
n-C <sub>4</sub>	6	n-C <sub>10</sub>	30
n-C <sub>5</sub>	4	n-C <sub>14</sub>	5

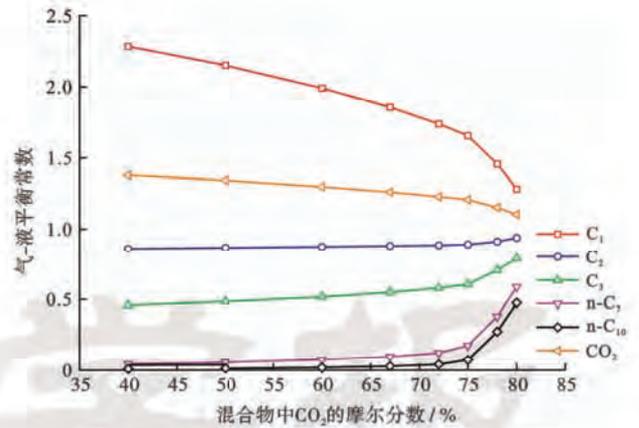


图 3 气-液平衡  $K_{i,go}$  值随 CO<sub>2</sub> 含量的变化

Fig. 3 Calculated  $K_{i,go}$ -values vs. CO<sub>2</sub> content

加而增大。

对于二氧化碳驱油,研究地下流体中水的含量对二氧化碳-烃-水系统相平衡的影响是十分必要的。算例 3 中混合物的二氧化碳和烃类各组分的摩尔组成如表 6 所示。保持系统中二氧化碳和各烃类组分的比例不变,仅改变水的含量(系统中水组分的摩尔分数从 0% 变化到 90%),计算在温度为 60.00 °C、压力为 17.00 MPa 条件下水含量对相平衡的影响。不同含水量情况下,二氧化碳-烃-水系统中 CO<sub>2</sub> 组分在油相和水相中的摩尔分数的计算结果如表 7 所示。随着系统含水量的增加,油相和水相中 CO<sub>2</sub> 组分的摩尔分数都在减小。表 8 则给出了二氧化碳和各烃类组分的水-油平衡常数的计算值。由表 8 可见,在温度和压力不变的情况下,随着体系中含水量的增大,油相中 CO<sub>2</sub> 组分减少,但是二氧化碳和各烃类组分的水-油平衡常数变化较小,接近常数。

表 6 算例 3 混合物的组成

Table 6 Composition of example III

组分	摩尔分数 $z_i/\%$	组分	摩尔分数 $z_i/\%$
CH <sub>4</sub>	30	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	20
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10	CO <sub>2</sub>	40

表 7 油相和水相中 CO<sub>2</sub> 摩尔分数随混合物中水组分总的摩尔分数的变化

Table 7 The mole fractions of CO<sub>2</sub> in oil phase and aqueous phase vs. the overall mole fraction of H<sub>2</sub>O in the mixture

系统水总的摩尔分数/%	油相中 CO <sub>2</sub> 的摩尔分数/%	水相中 CO <sub>2</sub> 的摩尔分数/%
0	40.0	—
30.0	39.0	1.05
50.0	37.8	1.02
70.0	36.5	0.98
90.0	32.3	0.87

表8 CO<sub>2</sub>和烃类组分水-油平衡常数  $K_{i,wo}$  值随混合物中水组分总的摩尔分数的变化

Table 8  $K_{i,wo}$  of CO<sub>2</sub> and hydrocarbons vs. the overall mole fraction of H<sub>2</sub>O in the mixture

水总的 摩尔分数/%	水-油平衡常数 $K_{i,wo}$			
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
30.0	0.0033	0.0269	0.0002	0.0001
50.0	0.0035	0.0270	0.0001	0.0001
70.0	0.0034	0.0268	0	0
90.0	0.0036	0.0269	0	0

## 4 结论

(1) 引入相稳定性变量的拉格朗日乘数法计算多相多组分系统 Gibbs 自由能的最小化问题,通过 Newton-Raphson 迭代法求解相应的控制方程。迭代求解时,二氧化碳和烃类组分的气-油平衡常数值初值采用 Wilson 关系进行计算。气相和油相的状态方程采用 SRK 方程。

(2) 计算了凝析气、酸气和二氧化碳-烃混合物 3 个算例的相平衡问题,并同 Yarborough 和 Turek 的实验结果进行了对比,计算值同实验实测值符合良好,从而验证了算法的准确性。

(3) 对二氧化碳-烃系统算例的计算结果表明,在温度、压力不变的情况下,体系中 CO<sub>2</sub> 含量对 C<sub>1</sub> 组分和 CO<sub>2</sub> 组分的气-油平衡常数值影响较大,随着 CO<sub>2</sub> 摩尔分数的增加,C<sub>1</sub> 组分和 CO<sub>2</sub> 组分的气-油平衡常数值减小。混合物中 CO<sub>2</sub> 摩尔分数在 60% 以下时,C<sub>2</sub> 组分的气-油平衡常数值变化很小。对二氧化碳-烃-水系统算例的计算结果表明,在温度和压力不变的情况下,随着含水量的增加,油相和水相中 CO<sub>2</sub> 组分的摩尔分数减少;含水量的变化对体系油相中 CO<sub>2</sub> 组分摩尔分数影响较大,而对二氧化碳和各烃类组分的水-油平衡常数无明显影响。

## 参考文献

- [1] Brock W R, Bryan L A. Summary results of CO<sub>2</sub> EOR field tests, 1972-1987[R]. SPE 18977, 1989.
- [2] Reid B G, David S S. State of the industry in CO<sub>2</sub> floods[R]. SPE 38849, 1997.
- [3] Lambert M R, Marino S D. Implementing CO<sub>2</sub> floods; no more delays[R]. SPE 35187, 1996.
- [4] 邸元, 吴玉树, 鞠斌山. 裂缝性油藏二氧化碳驱的多组分数值计算模型[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2015, 37(2): 93-100.  
Di Yuan, Wu Yushu, Ju Binshan. Model formulation for compositional numerical simulation of CO<sub>2</sub> flooding in fractured reservoirs[J]. Journal of Southwest Petroleum University, Science & Technology Edition, 2015, 37(2): 93-100.
- [5] Sanderson R V, Chien H H Y. Simultaneous chemical and phase equilibrium calculation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1973, 12(1): 81-85.
- [6] Almehaideb R A, Abdulkarim M A, Al-Khanbashi A S. Improved K-value correlation for UAE crude oil components at low pressure using PVT laboratory data[J]. Fuel, 2001, 80(1): 117-124.
- [7] Michelsen M L. The isothermal flash problem. Part I. Stability [J]. Fluid Phase Equilibria, 1982, 9(1): 1-19.
- [8] Michelsen M L. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation[J]. Fluid Phase Equilibria, 1982, 9(1): 21-40.
- [9] Haugen K B, Sun L, Firoozabadi A. Three-phase equilibrium calculations for compositional simulation[R]. SPE 106045, 2007.
- [10] Pan H, Firoozabadi A. Complex multiphase equilibrium calculations by direct minimization of Gibbs free energy by use of simulated annealing[J]. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 1998, 1(1): 36-42.
- [11] Nichita D V, Gomez S, Luna E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method[J]. Computers & Chemical Engineering, 2002, 26(12): 1703-1724.
- [12] Ballard A L, Sloan Jr. E D. The next generation of hydrate prediction; Part III, Gibbs energy minimization formalism[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 218(1): 15-31.
- [13] Yarborough L. Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixtures containing hydrocarbon and nonhydrocarbon components[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1972, 17(2): 129-133.
- [14] Alvarado, F J. Studies on phase equilibrium calculations from equations of state[D]. College Station, Texas A & M University, 1993.
- [15] 郑德馨, 刘芙蓉. 多组分气体分离[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988, 6-11.  
Zheng Dexin, Liu Furong. Multi-component gas separation[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1988, 6-11.
- [16] 郭天民. 多元汽-液平衡和精馏[M]. 2 版. 北京: 石油工业出版社, 2002: 11-14.  
Guo Tianmin. Multiple vapor-liquid equilibrium and distillation [M]. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002: 11-14.
- [17] Gupta A K. Steady state simulation of chemical process[D]. Calgary: University of Calgary, 1988.
- [18] Wilson G M. A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations; proceedings of 65th National AIChE Meeting, Cleveland, USA, 1969 [C]. AIChE: Cleveland, 1969.
- [19] Rahman S. Experimental K-value prediction[R]. SPE 125413, 2009.

- [20] Al-Jawad M S, Hassan O F. Comprehensive model for flash calculations of heavy oils using the Soave-Redlich-Kwong equation of state[R]. SPE 150083, 2012.
- [21] Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27(6): 1197-1203.
- [22] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
Liu Guangqi, Ma Lianxiang, Liu Jie. Chemical property data manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [23] Habiballah W A, Startzman R A, Barrufet M A. Use of neural networks for prediction of vapor/liquid equilibrium K-values for light-hydrocarbon mixtures [J]. SPE Reservoir Engineering, 1996, 11(2): 121-126.
- [24] Mehra R K, Heidemann R A, Aziz K. Computation of multiphase equilibrium for compositional simulation[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1982, 22(1): 61-68.
- [25] Turek E A, Metcalfs R S, Yarborough L, et al. Phase equilibria in CO<sub>2</sub>-multicomponent hydrocarbon systems: experimental data and an improved prediction technique[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1984, 24(3): 308-324.
- [26] Metcalfe R S, Yarborough L. The effect of phase equilibria on the CO<sub>2</sub> displacement mechanism[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979, 19(4): 242-252.

(收稿日期 2014-11-06 改回日期 2015-02-17 编辑 王培玺)

## 更正

《石油学报》2015年第3期第386页:式(1)更正为: $M_f = \pm f \rho_f \left[ \left( \pm \frac{T_A + T_B}{2\rho_i} \cos \frac{\Delta\alpha_i}{2} - q \sin \bar{\alpha}_i \right) L_i \right]$ ;式(3)更正为: $N_i = \left( \pm \frac{T_A + T_B}{2\rho_i} \cos \frac{\Delta\alpha_i}{2} - q \sin \bar{\alpha}_i \right) L_i$ ;其中“ $q$ 为管柱在钻井液中的浮重, $N$ ”更正为“ $q$ 为单位长度管柱在钻井液中的浮重, $N/m$ ”。

《石油学报》2015年第3期第388页:左栏倒数第12行,“ $W$ 为单位长度管柱在空气中重量, $N$ ”更正为“ $W$ 为单位长度管柱在空气中的重量, $N/m$ ”;右栏第2行,“ $\Delta p$ 表示单位长度管柱刚度效应作用于井壁的附加压力, $N$ ”更正为“ $\Delta p$ 为单位长度管柱刚度效应作用于井壁的附加压力, $N/m$ ”。

《石油学报》2015年第4期第512页:左栏第9~10行,“ $a, b$ 为分子引力和斥力系数,无因次; $c$ 为孔喉与流体分子相互作用系数,无因次”更正为“ $a$ 为分子斥力系数,  $(m^3/mol)^2 \cdot MPa$ ;  $b$ 为分子引力系数,  $m^3/mol$ ;  $c$ 为孔喉与流体分子相互作用系数,  $(m^3/mol) \cdot MPa$ ”;左栏第16~17行,“ $V_{c2}$ 为临界体积,  $m^3/Kmol$ ”更正为“ $V_{c2}$ 为临界体积,  $m^3/mol$ ”;左栏第24~25行,“ $V_c$ 为范德华状态方程的临界体积,  $m^3/Kmol$ ”更正为“ $V_c$ 为范德华状态方程的临界体积,  $m^3/mol$ ”;右栏倒数第2~4行,“ $a_i, b_i$ 分别为 $i$ 组分的分子引力和斥力系数,无因次; $c_i$ 为 $i$ 组分的孔喉与流体分子相互作用系数,无因次”更正为“ $a_i$ 为 $i$ 组分分子斥力系数,  $(m^3/mol)^2 \cdot MPa$ ;  $b_i$ 为 $i$ 组分分子引力系数,  $m^3/mol$ ;  $c_i$ 为 $i$ 组分的孔喉与流体分子相互作用系数,  $(m^3/mol) \cdot MPa$ ”。