



Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Институт газа НАН Украины, Киев.

## ВОПРОСЫ АДЕКВАТНОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОЙ БАЗЫ ПРОГРАММНЫХ СИСТЕМ HYSYS, PRO-2 И ГАЗКОНДНЕФТЬ.

### 2. Смеси углеводородов, воды, метанола, гликолей и солей.

Верное предсказание взаимной растворимости углеводородов, воды и водных растворов метанола, гликолей и солей имеет важное значение для проектирования обустройств газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. Решение этой проблемы с помощью уравнений состояния требует достоверного термодинамического и надежного алгоритмического описания равновесия трехфазных систем газ - конденсат (нефть) – водные растворы. Настоящая работа посвящена сравнительной оценке возможностей программ HYSYS, PRO-2 и ГАЗКОНДНЕФТЬ (ГКН) для получения такой расчетной информации.

В табл. 1-3 сравниваются экспериментальные и расчетные данные по влагосодержанию метана и растворимости метана в воде. Все три программы имеют удовлетворительную точность расчета влагосодержания газа ( метод расчета – уравнение состояния Пенга-Робинсона (ПР) ). Близкие же к эксперименту данные о растворимости метана в воде дает только программа ГКН. Следует также указать на то, что в программе PRO-2 для расчета плотности газонасыщенной воды включено уравнение ПР в первоначальной форме, имеющее значительные погрешности (-15%).

Таблица 1.

Литературные [1,2] и расчетные данные по влагосодержанию метана при 10 МПа.

Т, С	% (мол.) водяных паров в газе			
	[1,2]	HYSYS	PRO-2	ГКН
-40	0.00066	0.00042	0.00041	0.00061
0	0.0110	0.0099	0.0100	0.0110
20	0.037	0.035	0.035	0.037
40	0.110	0.104	0.104	0.108
80	0.640	0.617	0.617	0.628
100	1.27	1.28	1.28	1.30

Таблица 2.

Экспериментальные [3] и расчетные данные по влагосодержанию метана при давлениях до 55.2 МПа ( $t = 37.8 \text{ C}$ ).

P, МПа	% (мол.) водяных паров в газе			
	Эксп.	HYSYS	PRO-2	ГКН
2.8	0.2708	0.2590	0.2590	0.2700
6.9	0.1275	0.1210	0.1210	0.1260
13.8	0.0794	0.0769	0.0769	0.0795
27.6	0.0556	0.0566	0.0566	0.0567
41.4	0.0479	0.0492	0.0491	0.0479
55.2	0.0437	0.0446	0.0445	0.0427

Таблица 3.

Экспериментальные [2] и расчетные данные по растворимости метана в воде при 10 МПа

T, C	% (мол.) метана в воде			
	Эксп.	HYSYS	PRO-2	ГКН
20	0.19	0.000028	0.000025	0.180
40	0.15	0.000095	0.000086	0.129
80	0.12	0.000722	0.000670	0.106
100	0.12	0.001700	0.001600	0.114

В табл. 4 и 5 даются экспериментальные и расчетные данные по содержанию метанола в газообразном метане и растворимости метана в жидком метаноле. При давлениях 15-20 МПа результаты расчета концентрации метанола в газе по программам HYSYS и PRO-2 в 1.5 – 2 раза выше действительных величин. Расчетная растворимость метана в метаноле при температуре +20 C более чем в 2 раза превышает экспериментальные значения. Ближе к экспериментальным данным результаты, полученные по программам ГКН и PRO-2, однако по последней расчетная растворимость с повышением температуры растет, что противоречит закономерностям растворимости газов в жидкостях. В табл. 5 приводятся также результаты расчета теплоемкости и вязкости метанола. По этим данным ясно, что в программах HYSYS и PRO-2 для расчета калорических свойств используется оригинальная форма уравнения ПР, погрешность которого для метанола, воды и гликолей слишком велика: до 50% по теплоемкости и до 25% по теплоте парообразования [ 8 ]. Вязкость, рассчитанная по программам HYSYS и ГКН, близка к экспериментальным данным. По программе PRO-2 вязкость в 1.5-2 раза ниже экспериментальных значений, в расчетной модели PRO-2 для вязкости не учитывается насыщение газом метанола, что приводит к снижению вязкости.

Таблица 4.

Экспериментальная (из номограммы в [4] по данным Нильсена и Баклина ) и расчетная растворимость метанола в сжатом метане.

Т, С	Р, МПа	% (мол.) метанола в газе			
		Эксп.	HYSYS	PRO-2	ГКН
-20	4.9	0.052	0.054	0.050	0.052
	10	0.093	0.134	0.109	0.081
	14.7	0.150	0.338	0.245	0.136
	20	0.210	0.685	0.452	0.200
20	4.9	0.49	0.52	0.511	0.487
	10	0.46	0.65	0.579	0.475
	14.7	0.53	0.99	0.850	0.577
	20	0.60	1.58	1.280	0.726

Таблица 5.

Растворимость метана в жидком метаноле ( $X_1$ , % мол.) [5] и свойства метанола:

$C_p$  – изобарная теплоемкость [6], кДж/(кг\*К) и  $\mu$  - вязкость [7], мПа\*с.

Т, С	Р, МПа	Эксперимент .			Расчет								
		данные			HYSYS			PRO-2			ГКН		
		$X_1$	$C_p$	$\mu$	$X_1$	$C_p$	$\mu$	$X_1$	$C_p$	$\mu$	$X_1$	$C_p$	$\mu$
-20	0.1	-	2.29	1.16	0.13	3.38	1.14	0.064	3.45	0.518	0.072	2.43	1.09
	4.9	-	-	-	5.58	3.37	0.95	2.66	3.44	0.514	3.00	2.44	0.97
	10.0	-	-	-	9.61	3.36	0.86	4.45	3.42	0.523	5.07	2.44	0.89
	14.7	-	-	-	12.1	3.34	0.81	5.48	3.41	0.539	6.26	2.43	0.85
20	0.1		2.49	0.578	0.11	3.48	0.583	0.065	3.53	0.338	0.045	2.77	0.56
	4.9	2.33	-	-	5.73	3.47	0.497	3.28	3.52	0.333	2.23	2.80	0.53
	10.0	4.63	-	-	10.73	3.47	0.444	6.02	3.50	0.334	4.06	2.76	0.50
	14.7	6.90	-	-	14.56	3.45	0.406	8.03	3.49	0.338	5.33	2.75	0.48

По расчетным величинам растворимости метанола в паровой фазе оценивается его унос с газом. Важно также оценить потери метанола и с конденсатом. В табл. 6 сравнивается растворимость метанола в нестабильном конденсате, рассчитанная по трем программам, с литературными данными [ 4 ]. Для расчетного моделирования  $3^x$  - фазного равновесия газ - конденсат - водометанольный раствор взята смесь со следующими исходными массовыми концентрациями: метан - 10%, метанол - 10%, вода - 10%, фракция со средней температурой кипения 150 С – 70%. Составы пара и сосуществующих двух жидкостей рассчитывались при давлении 7 МПа и температурах от –20 С до +10 С.

Таблица 6.

Растворимость метанола в нестабильном конденсате.

Характеристики системы конденсат-водный раствор	Т, С	Литературные			
		данные [4]	HYSYS	PRO-2	ГКН
Концентрация метанола в водометанольном растворе, % (мас.)	-20	50	47	45	49
	-10	50	47	44	49
	0	50	46	43	48
	10	50	45	42	48
Концентрация метанола в конденсате, %(мас.)	-20	0.22	1.4	2.4	0.24
	-10	0.41	1.7	2.8	0.38
	0	0.63	1.9	3.3	0.57
	10	1	2.2	3.7	0.85
Молекулярная масса нестабильного конденсата	-20	90	90	78	90
	-10	90	92	80	92
	0	95	93	82	94
	10	95	94	83	95

Как видно из табл. 6, при низких температурах расчетные значения растворимости метанола в нестабильном конденсате по программам HYSYS и PRO-2 в 5-10 раз выше литературных данных.

Представляют интерес данные о растворимости воды в жидких углеводородах. Для сравнительных оценок взяты системы вода - октан [ 9 ] и вода - фракция нефти с молекулярной массой 434 [ 10 ]. Насколько расчетная растворимость обсуждаемых программ согласуется с экспериментальными данными, видно из табл. 7.

Таблица 7.

Растворимость воды в жидких углеводородах, % (мол.).

Система	Т, С	Экспер.	HYSYS (PR)	PRO-2 (SRKS)	ГКН (PR)
Вода-октан	10	0.056	0.022	0.031	0.055
	37.8	0.2	0.084	0.10	0.19
Вода-тяжелая фракция нефти (M=434)	124	2.52	1.43	2.8	2.1
	189	9.53	5.8	10.8	9.4

Перейдем к гликолям. На примере диэтиленгликоля (ДЭГ) выясним достоверность описания рассматриваемыми программами его теплофизических характеристик. В табл. 8 приведены экспериментальные [ 11 ] и рассчитанные значения плотности, теплоемкости, вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения ДЭГа. Расчетные характеристики получены для жидкой фазы, находящейся в равновесии с метаном при давлении 0.1 МПа. Программы HYSYS и ГКН дают близкие к действительным значениям результаты, за исключением теплоемкости, где погрешность расчета по программе HYSYS составляет – 14.8%. Меньше погрешность по теплоемкости у программы PRO-2, однако по теплопроводности и особенно по вязкости эта программа дает ошибочные результаты.

Таблица 8.

Экспериментальные [11] и рассчитанные свойства ДЭГа :  $d$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $C_p$  - изобарная теплоемкость, кДж/(кг\*К);  $\mu$  - вязкость, мПа\*с;  
 $\lambda$  - теплопроводность, Вт/(м\*К);  $\sigma$  - поверхностное натяжение, мН/м.

Т, С	Свойства	Экспер.	Расчет			δ, %		
			HYSYS	PRO-2	ГКН	HYSYS	PRO-2	ГКН
20	d	1118	1116	1116	1107	-0.2	-0.2	-1.0
	C <sub>p</sub>	2.29	1.95	2.07	2.28	-14.8	-9.6	-0.4
	μ	35.7	38.5	1.78*	35.6	+7.8	-	-0.3
	λ	0.247	0.233	0.15*	0.246	-5.7	-	-0.4
	σ	46.9	46.7	41.2*	44.7	-0.4	-	-4.7
40	d	1105	1098	1100	1098	-0.6	-0.5	-0.6
	C <sub>p</sub>	2.38	2.04	2.17	2.38	-14.3	-8.8	0.0

\* В условиях равновесия с метаном при температуре 25 С и давлении 3 МПа.

Сравнение расчетных значений гигроскопичности гликолей (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ) показывает удовлетворительную согласованность по всем программам и близость к литературным данным. Проверка способности расчетных моделей прогнозировать газонасыщенность гликолей выполнена по данным [ 11 ] для системы метан - ДЭГ ( табл. 9).

Таблица 9.

Экспериментальные [12] и расчетные данные о Растворимости метана в ДЭГе при температуре 25 С.

Р, МПа	% (мол.) метана в ДЭГе			
	Экспер.	HYSYS	PRO-2	ГКН
3	0.959	3.46	3.4	1.06
5	1.66	5.47	5.4	1.65
8	2.48	8.08	7.9	2.42

Вместе с добываемым газом происходит вынос минерализованной пластовой воды. В программе ГКН минерализацию воды можно учесть, включив в состав хлориды натрия или кальция. В программе HYSYS такой возможности нет. В списке веществ PRO-2 имеются соли, но без решения задачи четырехфазного равновесия (газ - конденсат – водные растворы - свободная соль), что может оказаться необходимым при большом содержании метанола.

В [ 13 ] сообщается о принятом подходе к обобщенному описанию фазовых равновесий и свойств газодоконденсатных смесей с учетом минерализации воды и приводятся результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных по свойствам водо - солевых растворов. В табл. 10 приводятся расчетные данные по равновесию 4<sup>x</sup>-фазной системы газ - конденсат - водный раствор - свободная соль, полученные по программе ГКН. Свойства свободной соли в таблице не показаны, поскольку они хорошо известны и для технологических расчетов не требуются.

### Общие выводы.

Сравнение теплофизической базы системы ГазКондНефть с известными аналогами HYSYS и PRO-2 показывает равную точность для углеводородных смесей и лучшие результаты для

систем углеводороды – водные растворы метанола, гликолей и солей. ГазКондНефть – единственная программная система, учитывающая минерализацию пластовых вод вплоть до выпадения солей в твердую фазу. Это дает возможность сквозного достоверного расчета материальных и энергетических балансов обустройств месторождений, от моделирования составов и свойств пластовых флюидов до подготовки нефти и природного газа к транспорту и получения продуктов их переработки.

Таблица 10.

Пример расчета состояния и свойств газоводоконденсатной системы с учетом содержания NaCl при температуре 20 С и давлении 2 МПа .

Компоненты	Мол. доли				
	Исходная смесь	Газ	Конденсат	Водный раствор	Свободная соль
Гелий	0.0010000	0.001088	0.0000067	0.0000011	-
Азот	0.0100000	0.0108649	0.0002870	0.0000144	-
Метан	0.7445000	0.8057667	0.07611692	0.0014715	-
Диоксид углерода	0.0100000	0.0106836	0.0028763	0.0002788	-
Этан	0.1000000	0.1046662	0.0610800	0.0007817	-
Сероводород	0.0100000	0.0103233	0.0079264	0.0011593	-
Пропан	0.0300000	0.0287501	0.0571463	0.0002822	-
Изо-бутан	0.0100000	0.0082167	0.0390859	0.0000704	-
Н-бутан	0.0100000	0.0074774	0.0499079	0.0001201	-
Изо-пентан	0.0050000	0.0026021	0.0416142	0.0000508	-
Н-пентан	0.0050000	0.0022187	0.0472309	0.0000594	-
Хлорид натрия	0.0030000	-	-	0.0447617	1.0
Метанол	0.0100000	0.0033938	0.0351146	0.2866274	-
Вода	0.0100000	0.0006931	0.0002311	0.5724497	-
ДЭГ	0.0015000	0.0000001	0.0000475	0.0916641	-
Фракция 50 - 100 С	0.0200000	0.0037890	0.2634722	0.0000533	-
100-200 С	0.0100000	0.0000954	0.1581260	0.0000027	-
200–300 С	0.0100000	0.0000006	0.1595193	0.0000000	-
Мольная доля фазы	-	0.91872	0.06268	0.01633	0.00227
Молек.масса	25.09	20.19	93.76	32.00	-
Плотность, кг/м3	23.671	17.653	711.379	1003.701	-
Энтальпия, кДж/кмоль	7668.97	9840.72	-11184.16	-33744.07	-
Теплоемкость, кДж/(кг*К)	-	2.157	2.091	2.954	-
Вязкость, мПа*с	-	0.0110	0.4301	2.6512	-
Теплопроводность, Вт.(м*К)	-	0.0304	0.1194	0.4742	-
Пов.натяжение, мН/м	-	-	19.0401	54.0343	-
Коэфф.адиабаты	-	1.265	-	-	-

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жданова Н.Б., Халиф А.А. Осушка природных газов. - М.: Химия, 1984.-189 с.
2. Katz D.L., Cornell D., Kobayashi R. a. ot. Handbook of natural gas engineering.-N.-Y.: McGraw-Hill book co., 1964.-
3. Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Composition of the dew-point gas of the methane-water system. // Ind.Eng.Chem.-1942.-Vol.34, N10.- p. 1223-1227.
4. Истомин В.А., Сулейманов Р.С., Бурмистров А.Г. и др. Пути сокращения расхода ингибиторов гидратообразования в системах подготовки газа Уренгойского месторождения. //Подготовка и переработка газа и газового конденсата.-1987.-N8.-48 с.
5. Самарин А.А. Исследование фазовых превращений некоторых углеводородов и метанола в процессах промышленной обработки газоконденсатных смесей // Автореферат диссертации ... кандидата технических наук. -М.: ВНИИГАЗ, 1971.- 27 с.
6. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. М.:Недра, 1986. - 237 с.
- 7.Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.-М.: Физматгиз, 1963.-708 с.
8. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 2. Калорические свойства // Экотехнологии и ресурсосбережение.-1995.-№4.-с. 29-31.
9. Engineering data book NGPA.-Tulsa, Okla.-1967.-311 p.
10. Griswold J., Kasch J.E. Hydrocarbon – water solubilitus at elevated temperatures and pressures // Ind.Eng.Chem.-1942.-Vol.34, N7.- p. 804-806.
11. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена.-М.: Химия, 1976.-315 с.
12. Yokoуama C., Wakana S., Kaminishi G.,Tokahashi S. Vapor – liquid equilibria in the methane - diethylene glycol - water system at 298.15K // J.Chem.Eng.Data.-1988.-Vol.33,N3.- p. 274-276.
13. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 2.Учет минерализации воды. // Экотехнологии и ресурсосбережение.-1996.- №1.- с. 46-48.