

修正混合规则的 BWRS 型状态方程及其在 CO_2 -原油体系相态计算中的应用

廉黎明^{1,2}, 秦积舜^{1,2}, 刘同敬³, 李 实^{1,2}, 姬泽敏^{1,2}, 第五鹏翔⁴

(1. 中国石油勘探开发研究院 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083; 2. 国家能源二氧化碳驱油与封存技术研发(实验)中心, 北京 100083; 3. 中国石油大学 提高采收率研究中心, 北京 102249; 4. 中国地质大学 能源学院, 北京 100083)

摘要: CO_2 -原油体系中含有非烃和较多重组分, 非理想性较强。以对非理想体系有较好计算效果的 BWRS 状态方程为基础, 考虑温压条件和组分间的相互作用, 修正混合规则, 使其更加适用于 CO_2 -原油体系的相态计算, 提高方程的预测精度。应用油田现场油样实测气液相组分数数据, 以三参数 PR 和 PT 方程的计算均值代表常用状态方程, 分别采用基于修正混合规则的 BWRS 方程和常用状态方程对油气组分和密度等参数进行计算。结果表明: 修正混合规则的 BWRS 方程中各混合参数都可还原为维里系数对组分的依赖形式, 理论性更强; 方程计算精度显著提高, 对非烃类气体和重组分有较好的适应性, 能满足工程应用要求。

关键词: CO_2 -原油体系; BWRS 状态方程; 混合规则; 逸度计算

中图分类号: TE 357.7

文献标志码: A

A BWRS type EOS based on modified mixing-rule and its application in phase behavior of CO_2 -crude system

LIAN Li-ming^{1,2}, QIN Ji-shun^{1,2}, LIU Tong-jing³, LI Shi^{1,2}, JI Ze-min^{1,2}, DIWU Peng-xiang⁴

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery & National Energy (Experiment) Research Centre of CCUS, Beijing 100083, China;

3. Enhanced Oil Recovery Research Centre in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

4. School of Energy Resources in China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: CO_2 -crude systems are rich in non-hydrocarbon gases and are typical non-ideal systems at conditions of high pressure and high temperature in reservoirs. BWRS-EOS well applied in non-ideal system was chosen, as basement, and the mixing-rules of the EOS was modified to establish a new calculation method suitable for phase behavior of CO_2 -crude system. With the insitu petroleum samples data of vapor and liquid phase components from actual measurement, the calculation precision was compared between the components and density parameters by the new method and the common EOS. The results show that this method could be revised to the dependency relationship of virial coefficients which means a theoretical strictness. The accuracy of the equation is improved significantly. It is suitable for nonhydrocarbon gas and heavy constituent and can meet the industrial requirement.

Key words: CO_2 -crude system; BWRS equation of state; mixing-rules; fugacity calculation

气液体系的相态研究是对不同温度、压力条件下物质状态及组分变化的表征, 是分析和认识体系的重要手段^[1], 在此过程中, 研究目标不再是处在恒定条件下的理想状态纯物质, 需要引入状态方程研究温度、压力与物质组成之间的关系^[2], 引入混

合物质计算规则(混合规则)研究各组分、相间的相互作用^[3]。现有的状态方程可分为 van del Waals (vdW) 型及其改进型状态方程^[4-6]、varial 型状态方程^[7-8]、多参数状态方程^[9-11] (BWR、BWRS 等) 以及具有严格统计力学基础的状态方程(微扰硬链和转

子链等)^[12-13]。CO₂-原油体系是典型的非理想体系^[14],且处于高温高压状态^[15]。油藏中非烃类和重组分含量较高,笔者在引入 BWRS 状态方程进行相态研究,对其各个参数的混合规则进行修正,使方程能够适用于描述 CO₂-原油体系的相态变化。

1 BWRS 状态方程

BWRS 状态方程^[16-17] 方程形式如下:

$$p_i = \rho_i RT + \left(B_{0i} RT - A_{0i} - \frac{C_{0i}}{T^2} + \frac{D_{0i}}{T^3} - \frac{E_{0i}}{T^4} \right) \rho_i^2 + \left(b_i RT_i - a_i - \frac{d_i}{T_i} \right) \rho_i^3 + \alpha_i \left(a_i + \frac{d_i}{T} \right) \rho_i^6 + \frac{c_i \rho_i^3}{T^2} (1 + \gamma_i \rho_i^2) \exp(-\gamma_i \rho_i^2) \quad (1)$$

式中, p_i 为组分 i 的压力, Pa; T 为体系温度, K; ρ_i 为组分的密度, g/cm³; B_{0i} 、 A_{0i} 、 C_{0i} 、 D_{0i} 、 E_{0i} 、 b_i 、 a_i 、 d_i 、 α_i 、 c_i 、 γ_i 为 BWRS 状态方程的相关系数。

该方程共有 11 个需要实验回归的参数, 其与临界参数和偏心因子的关联如下:

$$\begin{cases} \rho_{ci} B_{0i} = A_1 + B_1 \omega_i, \quad \frac{\rho_{ci} A_{0i}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i, \\ \frac{\rho_{ci} C_{0i}}{RT_{ci}^3} = A_3 + B_3 \omega_i, \quad \rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i, \\ \frac{\rho_{ci}^2 D_{0i}}{RT_{ci}^4} = A_9 + B_9 \omega_i, \\ \frac{\rho_{ci} B_{0i}}{RT_{ci}^6} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp(-3.8 \omega_i), \\ \rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i, \quad \frac{\rho_{ci}^2 a_i}{RT_{ci}} = A_6 + B_6 \omega_i, \\ \rho_{ci}^3 a_i = A_7 + B_7 \omega_i, \quad \frac{\rho_{ci}^2 c_i}{RT_{ci}^3} = A_8 + B_8 \omega_i, \\ \frac{\rho_{ci}^2 d_i}{RT_{ci}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i. \end{cases} \quad (2)$$

式中, T_{ci} 为组分 i 的临界温度; ρ_{ci} 为组分 i 的临界密度; ω_i 为组分 i 的偏心因子; $A_1 \sim A_{11}$ 和 $B_1 \sim B_{11}$ 为通用常数。

式(1)、(2)的研究对象是纯物质或者混合物中的纯组分。对于多相多组分的实际体系, 由于相间和组分间的相互作用, 须引入组分混合规则对所涉及的物理量进行处理。

2 混合规则及其修正

2.1 现用 BWRS 状态方程的混合规则

目前, BWRS 状态方程各参数所配套的混合规

则具有下列形式:

$$\begin{cases} A_{0m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad B_{0m} = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i}, \\ C_{0m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^3, \\ \gamma_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2, \\ D_{0m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^4, \\ E_{0m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^5, \\ a_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i a_i^{1/3} \right)^3, \\ b_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i b_i^{1/3} \right)^3, \\ c_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i c_i^{1/3} \right)^3, \\ d_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i d_i^{1/3} \right)^3, \\ \alpha_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3. \end{cases} \quad (3)$$

式中, k_{ij} 为二元交互作用参数; x_i 为 i 组分摩尔分数; x_j 为 j 组分摩尔分数; A_{0m} 、 B_{0m} 、 C_{0m} 、 γ_m 、 D_{0m} 、 E_{0m} 、 a_m 、 b_m 、 c_m 、 d_m 、 α_m 为 BWRS 状态方程相关参数适用于混合物质的形式。

式(3)中, 二元参数项(密度平方项的系数也即体积平方倒数的系数)可以化为维里系数的依赖形式, 而其他项则不能转化为此种关系, 从而此混合规则在理论上不够严格; 三元参数项(密度立方项的系数也即体积立方倒数的系数)没有考虑到分子间的相互作用, 混合规则也不够精确。因此, 需要对 BWRS 方程现用的混合规则进行修正。

2.2 修正的 BWRS 状态方程混合规则

2.2.1 状态方程混合规则的改进

CO₂-原油体系是典型的非理想性体系, 各组分间存在性质差异, 非烃类气体的存在扩大了这种差异性, 而高温高压条件也对组分间的作用产生影响。基于此, 需要将组分间的相互作用表征为状态方程的参数。

在 BWRS 状态方程中, 参数 A_{0m} 、 B_{0m} 、 C_{0m} 、 D_{0m} 、 E_{0m} 、 γ_m 表征物质两个分子之间的作用, 参考式(2), 若参数与温度相关联, 则需要引入二元交互作用参数进行修正, 使其更符合实际。

$$\left\{ \begin{aligned} A'_{0m} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij}), \\ B'_{0m} &= \sum_{i=1}^n x_i x_j B_{0i}^{1/2} B_{0j}^{1/2}, \\ C'_{0m} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^3, \\ D'_{0m} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^4, \\ E'_{0m} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^5, \\ \gamma'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \gamma_i^{1/2} \gamma_j^{1/2}. \end{aligned} \right. \quad (4)$$

式中, A'_{0m} 、 B'_{0m} 、 C'_{0m} 、 D'_{0m} 、 E'_{0m} 、 γ'_m 为改进后 BWRS 状态方程的二元系数。

通过变换回复,式(4)可化为第二维里参数的依赖形式。

参数 a_m 、 b_m 、 c_m 、 d_m 、 α_m 表征体系中三分子之间的相互作用,参考式(2)、(3),若参数与温度相关,则需要引入三元交互作用参数进行修正,以提高预测精度。但是三分子间的相互作用不好直接表征,笔者利用二元交互作用参数的叠加来表征三元交互影响。

$$\left\{ \begin{aligned} a'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n a_i^{1/3} a_j^{1/3} a_l^{1/3} \sqrt{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})}, \\ b'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n b_i^{1/3} b_j^{1/3} b_l^{1/3}, \\ c'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n c_i^{1/3} c_j^{1/3} c_l^{1/3} [(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})], \\ d'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n d_i^{1/3} d_j^{1/3} d_l^{1/3} [\sqrt{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})}]^2, \\ \alpha'_m &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n \alpha_i^{1/3} \alpha_j^{1/3} \alpha_l^{1/3} \sqrt{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})}. \end{aligned} \right. \quad (5)$$

式中, a'_m 、 b'_m 、 c'_m 、 d'_m 、 α'_m 为改进后 BWRS 状态方程的三元系数。

通过变换回复,式(5)可化为第三维里参数的依赖形式。

可以看出,修正后的 BWRS 状态方程混合规则完全符合维里系数对组成的依赖关系,而原规则只有部分参数符合维里系数对组成的依赖关系,因此修正的混合规则比原规则更符合理论严格性。

二元交互作用参数可根据多个含 CO₂ 体系的气液平衡实验数据,获得 BWRS 模型对相应体系的二元交互作用参数 k_{ij} 及其随蒸气压数据的变化关系

式,并将其与偏心因子进行关联(图1)。

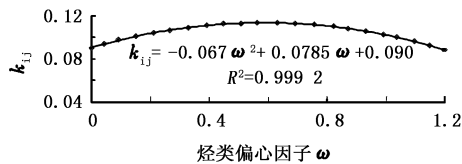


图1 CO₂-烃类二元交互系数 k_{ij} 关系曲线

Fig.1 Relation curve of binary interactive parameters of CO₂-hydrocarbon system

2.2.2 其他物理量的混合规则

对处于高温高压状态的混合物体系,由于各个组分的临界性质不同,还应该对温度和压力进行混合计算,得到温压条件的混合规则。

拟临界温度采用通用的定义,即

$$T_{cm} = \left\{ \frac{\left[\sum_j y_j (T_{cj}^{6/2} / p_{cj})^{1/2} \right]^2}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})} \right\}^{2/3}. \quad (6)$$

式中, T_{cm} 为拟临界温度, K。

拟临界压力 p_{cm} (Pa) 采用通用的定义,即

$$p_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})}. \quad (7)$$

通过上述方程,可以将原本用于纯物质的状态方程应用于描述混合物的相态变化。

3 应用

3.1 闪蒸方程

闪蒸计算时,通过对泡点和露点条件下组分与相关系的推导,可得到 Rachford-Rice 方程^[18],即

$$\sum_i (y_i - x_i) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + N_V (K_i - 1)} = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{K_i - N_L (K_i - 1)} = 0. \quad (8)$$

式中, z_i 为组分 i 的总摩尔分数; N_V 为气体无量纲体积; N_L 液体无量纲体积; K_i 组分 i 的气液平衡常数。

3.2 混合物的逸度及逸度因子

根据热力学相平衡原理,所研究的 CO₂-原油体系处于平衡状态时,体系的每一组分在各相中的逸度相等^[6,19],气液两相平衡条件为

$$f_i^v = f_i^l. \quad (9)$$

式中, f_i^v 为组分 i 的气相逸度; f_i^l 为组分 i 的液相逸度。

将 BWRS 状态方程及其修正的混合规则代入逸度计算方程,可以推导出如下计算组分逸度的公式:

$$RT\ln f_i = RT\ln(\rho RTx_i) + 2\rho \sum_{i=1}^n x_i \left[(B'_{0m}{}^{1/2} B_{0i}^{1/2}) RT - \right. \\ (A'_{0m}{}^{1/2} A_{0i}^{1/2}) (1 - k_{ij}) - \frac{(C'_{0m}{}^{1/2} C_{0i}^{1/2})}{T^2} (1 - k_{ij})^3 + \\ \left. \frac{(D'_{0m}{}^{1/2} D_{0i}^{1/2})}{T^3} (1 - k_{ij})^4 - \frac{(E'_{0m}{}^{1/2} E_{0i}^{1/2})}{T^4} (1 - k_{ij})^5 \right] + \\ \frac{3\rho^2}{2} \sum_{i=1}^n x_i \left\{ (b'^{\frac{2}{3}}_m b_i^{1/3}) RT - (a'^{2/3}_m a_i^{1/3}) \times \right. \\ \left. \sqrt[3]{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})} - \frac{(d'^{\frac{2}{3}}_m d_i^{1/3})}{T} \times \right. \\ \left. \left[\sqrt[3]{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})} \right]^2 \right\} + \\ \frac{3\rho^5}{5} \sum_{i=1}^n x_i \left\{ (a'^{\frac{2}{3}}_m a_i^{1/3}) \sqrt[3]{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})} + \right. \\ \left. \frac{(d'^{2/3}_m d_i^{1/3})}{T} \left[\sqrt[3]{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})} \right]^2 + \right. \\ \left. \left(a'_m + \frac{d'_m}{T} \right) (\alpha'^{2/3}_m \alpha_i^{1/3}) \sqrt[3]{(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})} \right\} + \\ 3\rho^2 \sum_{i=1}^n x_i \left\{ \frac{(c'^{\frac{2}{3}}_m c_i^{1/3}) [(1 - k_{ij})(1 - k_{jl})(1 - k_{li})]}{T^2} \times \right. \\ \left. \left[\frac{1 - \exp(-\gamma'_m \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma'_m \rho^2)}{2} \right] \right\} - \\ \frac{2c_m}{\gamma_m T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma'_m} \right)^{1/2} \left[1 - \left(1 + \gamma'_m \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma'^2_m \rho^4 \right) \times \right. \\ \left. \exp(-\gamma'_m \rho^2) \right]. \tag{10}$$

联立逸度系数、组分与气液平衡常数,得到

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} = \frac{f_i^L/x_i}{f_i^V/y_i}. \tag{11}$$

表 1 油样 1 实验值与计算值的对比

Table 1 Comparison of experimental data and calculation results of sample 1

压力 p/MPa	温度 $T/^\circ\text{C}$	组分	实验值/%			常用状态方程计算值/%		修正 BWRS 方程计算值/%	
			气+液	液	气	液	气	液	气
0.1	20	CO ₂	0.1720	0.0000	0.3903	0.0030	0.3210	0.0006	0.3764
		C ₁ +N ₂	36.3360	0.1065	82.1634	0.2700	68.0720	0.1392	79.3451
		C ₂ ~C ₇	17.1050	16.8502	17.4275	0.6520	31.5830	13.6105	20.2586
		C ₈ ~C ₁₀	12.1420	21.7272	0.0187	25.9390	0.0020	22.5696	0.0154
		C ₁₁ ~C ₂₂	20.3850	36.4976	0.0000	43.5260	0.0230	37.9033	0.0046
		C ₂₃₊	13.8600	24.8186	0.0000	29.6110	0.0000	25.7771	0.0000
30	74.8	CO ₂	0.172	0.1940	0.0150	0.2522	0.0380	0.2056	0.0196
		C ₁ +N ₂	36.3360	41.2740	0.9870	52.4014	0.3680	43.4995	0.8632
		C ₂ ~C ₇	17.1050	19.4940	0.0006	21.5446	0.0010	19.9041	0.0007
		C ₈ ~C ₁₀	12.1420	0.0080	98.9970	0.0064	99.5930	0.0077	99.1162
		C ₁₁ ~C ₂₂	20.3850	23.2330	0.0000	15.9097	0.0000	21.7683	0.0000
		C ₂₃₊	13.8600	15.7960	0.0000	9.8857	0.0000	14.6139	0.0000

分析表 1~表 5 中数据和图 2、图 3 的结果得到:
(1)常用状态方程计算这 4 个油样时误差较

式中, φ_i^V 为组分 i 的气相逸度系数; φ_i^L 为组分 i 的液相逸度系数。

将式(11)取对数并写成残差形式,得

$$R_i = \ln K_i + \ln \varphi_i^V - \ln \varphi_i^L. \tag{12}$$

式中, R_i 为组分 i 的计算残差。

将根据状态方程及修正的混合规则所推导的式(10)代入上式,并对 Rachford-Rice 方程进行迭代求解,每次迭代过程中,通过式(11)求取新的气液平衡常数,带入下一步迭代过程中。

联合式(4)~(12),通过 Newton-Raphson 迭代或者超松弛迭代^[20],可计算体系的相态参数。

4 实例计算与分析

在井流物测试条件(温度 20 ℃,压力 0.1 MPa)和地层压力条件(温度地层温度,压力 25 MPa)下,将三参数 PR 和 PT 计算平均值作为常用状态方程计算值,并分别采用基于修正混合规则的 BWRS 状态方程以及常用状态方程对油样的组分进行计算,并将计算结果进行比较。为加快迭代速度,将油样组分合并为 CO₂、C₁+N₂、C₂~C₇、C₈~C₁₀、C₁₁~C₂₂和 C₂₃⁺六个拟组分,分别用三参数 PR 和 PT 等状态方程和 BWRS 状态方程计算 4 个油样各组分的气、液相摩尔分数,并与实验数据对照(见表 1~4,图 2 和图 3),最终得到各组分的气、液相摩尔组成及原油密度(表 5)。

大,计算组分时的平均误差超过 30%,计算密度时的平均误差约 7%;而采用基于修正混合规则的

BWRS 方程计算时所得结果误差大大减小,计算组 不到 2% ,比较接近于实际数据。
分时的平均误差小于 10% ,计算密度时的平均误差

表 2 油样 2 实验值与计算值的对比

Table 2 Comparison of experimental data and calculation results of sample 2								
压力 p /MPa	温度 T /℃	组分	实验值/%			常用状态方程计算值/%		修正 BWRS 方程计算值/%
			气+液	液	气	液	气	液 气
0.1	20	CO ₂	22.2029	0.0000	65.2971	0.3410	48.9780	0.0682 62.0333
		C ₁ +N ₂	8.6630	0.0263	25.4261	0.0710	19.1860	0.0353 24.1781
		C ₂ ~C ₇	14.4779	17.1722	9.2485	0.4880	31.6120	13.8353 13.7212
		C ₈ ~C ₁₀	11.6353	17.6155	0.0283	21.1180	0.0210	18.3160 0.0268
		C ₁₁ ~C ₂₂	24.2047	36.6754	0.0000	43.8020	0.2020	38.1007 0.0404
		C ₂₃₊	18.8162	28.5107	0.0000	34.1790	0.0000	29.6443 0.0000
30	112.6	CO ₂	22.2029	22.2030	48.4100	20.0910	41.3448	21.7806 46.9970
		C ₁ +N ₂	8.6630	8.6630	29.6360	2.3636	21.6724	7.4031 28.0433
		C ₂ ~C ₇	14.4779	14.4780	21.8550	10.3063	36.8314	13.6437 24.8503
		C ₈ ~C ₁₀	11.6353	11.6350	0.0050	10.9841	0.0051	11.5048 0.0050
		C ₁₁ ~C ₂₂	24.2047	24.2050	0.0940	32.8358	0.1128	25.9312 0.0978
		C ₂₃₊	18.8162	18.8160	0.0001	23.4193	0.0001	19.7367 0.0001

表 3 油样 3 实验值与计算值的对比

Table 3 Comparison of experimental data and calculation results of sample 3								
压力 p /MPa	温度 T /℃	组分	实验值/%			常用状态方程计算值/%		修正 BWRS 方程计算值/%
			气+液	液	气	液	气	液 气
0.1	20	CO ₂	0.1530	0.0000	0.5380	0.0030	0.3770	0.0006 0.5058
		C ₁ +N ₂	19.0110	0.0000	66.7300	0.1790	47.1020	0.0358 62.8044
		C ₂ ~C ₇	21.5790	17.1840	32.6120	0.9060	52.4150	13.9284 36.5726
		C ₈ ~C ₁₀	13.2530	18.4830	0.1210	22.1320	0.0080	19.2128 0.0984
		C ₁₁ ~C ₂₂	28.6290	40.0350	0.0000	47.7560	0.0980	41.5792 0.0196
		C ₂₃₊	17.3750	24.2970	0.0000	29.0230	0.0000	25.2422 0.0000
30	97.3	CO ₂	0.1530	0.1530	0.3180	0.1620	0.3140	0.1548 0.3172
		C ₁ +N ₂	19.0110	19.0110	67.6930	15.1260	50.6738	18.2340 64.2892
		C ₂ ~C ₇	21.5790	21.5790	31.9260	15.6500	48.8838	20.3932 35.3176
		C ₈ ~C ₁₀	13.2530	13.2530	0.0030	10.0160	0.0369	12.6056 0.0098
		C ₁₁ ~C ₂₂	28.6290	28.6290	0.0610	36.5201	0.0915	30.2072 0.0671
		C ₂₃₊	17.3750	17.3750	0.0000	22.5259	0.0000	18.4052 0.0000

表 4 油样 4 实验值与计算值的对比

Table 4 Comparison of experimental data and calculation results of sample 4								
压力 p /MPa	温度 T /℃	组分	实验值/%			常用状态方程计算值/%		修正 BWRS 方程计算值/%
			气+液	液	气	液	气	液 气
0.1	20	CO ₂	0.0660	0.0000	0.3242	0.0020	0.2770	0.0004 0.3148
		C ₁ +N ₂	18.7000	0.1519	90.8681	0.3310	79.7060	0.1877 88.6357
		C ₂ ~C ₇	4.9550	3.9777	8.7549	0.4300	19.9850	3.2681 11.0009
		C ₈ ~C ₁₀	12.2830	15.4256	0.0528	15.9810	0.0020	15.5367 0.0426
		C ₁₁ ~C ₂₂	31.2480	39.2805	0.0000	40.6480	0.0290	39.5540 0.0058
		C ₂₃₊	32.7480	41.1642	0.0000	42.6080	0.0000	41.4530 0.0000
30	81	CO ₂	0.0660	0.0660	0.1670	0.0834	0.1170	0.0695 0.1570
		C ₁ +N ₂	18.7000	18.7000	92.9110	14.7405	80.1940	17.9081 90.3676
		C ₂ ~C ₇	4.9550	4.9550	6.9160	4.8170	19.6810	4.9274 9.4690
		C ₈ ~C ₁₀	12.2830	12.2830	0.0003	11.7790	0.0003	12.1822 0.0003
		C ₁₁ ~C ₂₂	31.2480	31.2480	0.0050	35.4784	0.0077	32.0941 0.0055
		C ₂₃₊	32.7480	32.7480	0.0000	33.1017	0.0000	32.8187 0.0000

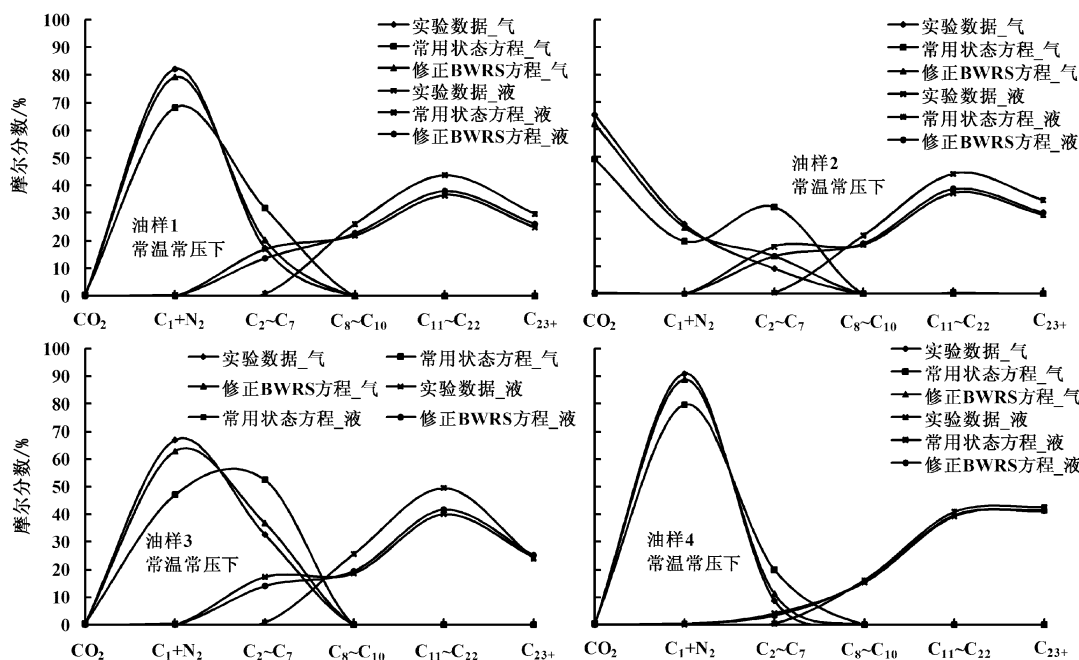


图2 4个油样在常温常压下的常用状态方程、基于修正混合规则 BWRs 状态方程计算值与实验数据的对比

Fig.2 Comparison among calculation results of current EOS, calculation results of BWRs EOS based on modified mixing rules in standard condition, and experimental data

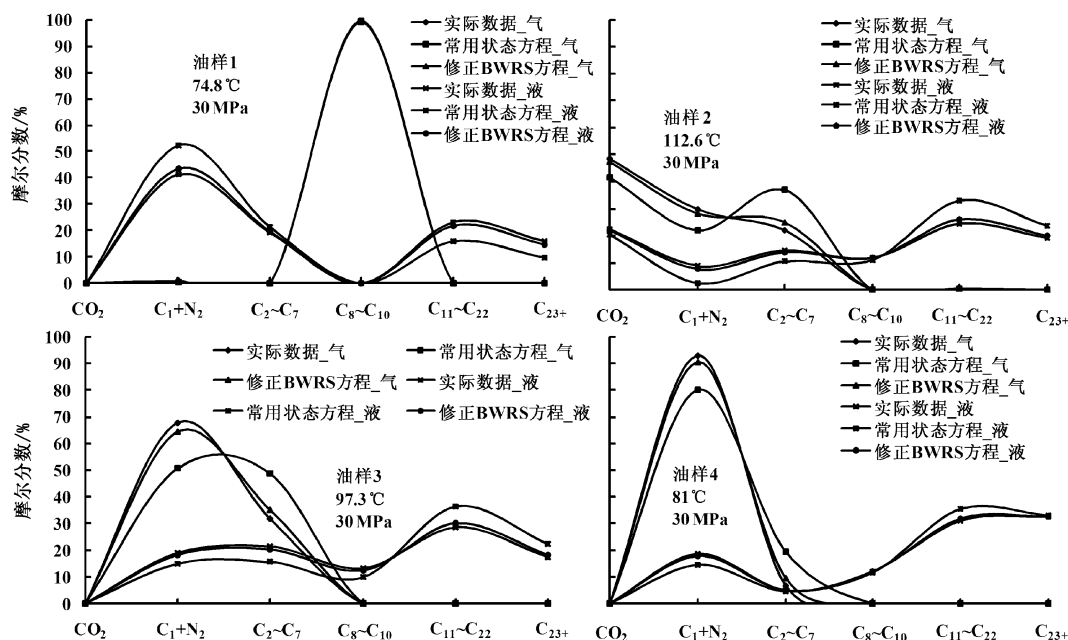


图3 计算值与实验数据的对比

Fig.3 Comparison among calculation results and experimental data

(2) 常用状态方程计算时出现较大偏差,原因是这4个油样中重组分含量都比较高,再加上非烃类气体的影响,体系非理想性大大增强;而基于修正混合规则的 BWRs 方程则有效缓解了这些影响,可

得到满意的计算结果,符合工业精度。

(3) 基于修正混合规则的 BWRs 方程在计算非烃组分和重组分时,精度也会有所下降,但仍然处在可以接受的范围之内,依然可满足工业精度要求。

表 5 油样密度实验值与计算值的对比

Table 5 Comparison between experiment density data of samples and calculation results

样品 编号	压力 p / MPa	温度 T / ℃	实验值/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	常用状态方程 计算值/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	相对 误差/%	修正 BWRS 方程 计算值/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	相对 误差/%
1	0.1	20	0.842	0.903 19	7.27	0.851 179	1.09
	30	74.8	0.742 7	0.765 37	3.05	0.750 635	1.07
2	0.1	20	0.854 2	0.858 11	0.46	0.855 96	0.21
	30	112.6	0.798 6	0.828 82	3.78	0.806 155	0.95
3	0.1	20	0.857 1	0.904 33	5.51	0.864 185	0.83
	30	97.3	0.775 7	0.841 66	8.50	0.785 594	1.28
4	0.1	20	0.866 8	0.828 45	4.42	0.857 213	1.11
	30	81	0.824 3	0.822 56	0.21	0.823 517	0.09

5 结 论

(1)基于修正混合规则的 BWRS 状态方程应用于 CO₂-原油体系时,对气相和液相参数都有较为满意的计算结果。

(2)应用二元叠加的方法可以将三元相互作用参数量化表征出来,可以克服三组分同时作用参数无法求取的障碍,且计算精度高,实用性强。

(3)BWRS 状态方程的混合规则在修正后,可以还原为维里系数的依赖关系,理论严格性得到提升。

(4)在非烃气体和重组分含量高时,常用状态方程会出现较大计算误差;而基于修正混合规则的 BWRS 状态方程却可以取得良好的效果,可以大幅度提高计算精度,并且当体系非理想性增强时,这一优势进一步扩大。

(5)本方法的适应对象是含有非烃类气体和重组分的非理想性 CO₂-原油体系,对于某些胶质沥青质含量较高的 CO₂-原油体系,由于胶质沥青质吸附电荷产生的极性以及分子链增加后所产生的极性,都会对计算产生较大影响。

参考文献:

[1] 沈平平,廖新维. 二氧化碳地质埋存与提高石油采收率技术[M]. 北京:石油工业出版社,2009.

[2] 秦积舜,李爱芬. 油层物理学[M]. 2 版. 东营:中国石油大学出版社,2006:37-61.

[3] 童景山,李敬. 流体热物理性质的计算[M]. 北京:清华大学出版社,1982:50-52.

[4] PRAUSNITZ J M. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria [M]. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1969.

[5] REID R C, PRAUSNITZ J M, POLING B E. The properties of gases and liquids [M]. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

[6] 郭天民,阎炜,濮芸辉,等. 多元气-液平衡和精馏[M]. 北京:化学工业出版社,1983.

[7] 任闽燕,王珍,徐阳,等. 改进的 CO₂ 驱相对渗透率模型及其应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2011,35(4):108-112.

REN Min-yan, WANG Zhen, XU Yang, et al. An improved relative permeability model and its application for CO₂ injection EOR process [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011,35(4): 108-112.

[8] REED T M, GUBBINS K E. Applied statistical mechanics [M]. New York: McGraw-Hill, 1973.

[9] HOLUB R, VONKA P. The chemical equilibrium of gaseous systms [M]. Boston: D Reidel, 1976.

[10] 薛卫东,朱正和,邹乐西. 超临界 CO₂ 热力学性质的理论计算[J]. 原子与分子物理学报,2004,21(2): 295-300.

XUE Wei-dong, ZHU Zheng-he, ZOU Yue-xi. Theoretic calculation on thermodynamic character for SCF CO₂ [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2004, 21(2):295-300.

[11] 汤定国. 用多参数状态方程求解汽液平衡的数值方法[J]. 华东石油学院学报,1987,11(3):46-50.

[12] 王利生,郭天民. 基于扰动硬链理论的活度系数模型[J]. 石油大学学报:自然科学版,1995,19(1):87-92.

WANG Li-sheng, GUO Tian-min. An activity coefficient model based on perturbed hard-chain theory [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1995,19(1):87-92.

[13] 郭天民. 立方型转子链状态方程及其应用[J]. 化学工程,1985(1):1-13.

GUO Tian-min. Cubic chain-of-rotators EOS and its application [J]. Chemical Engineering, 1985(1):1-13.

[14] 杨胜来,杭达震,孙蓉. CO₂ 对原油的抽提及其对原油黏度的影响[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2009,33(4):85-88.

YANG Sheng-lai, HANG Da-zhen, SUN Rong. CO₂ ex-

- traction for crude oil and its effect on crude oil viscosity [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009, 33(4): 85-88.
- [15] 吴晓东, 王庆, 何岩峰. 考虑相态变化的注 CO_2 井筒温度压力场耦合计算模型[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2009, 33(1): 73-77.
- WU Xiao-dong, WANG Qing, HE Yan-feng. Temperature-pressure field coupling calculation model considering phase behavior change in CO_2 injection well borehole [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009, 33(1): 73-77.
- [16] STARLING K E, HAN M S. Thermo data refined for LPG. Pt 15 industrial applications [J]. Hydrocarbon Process, 1972, 51(5): 129.
- [17] BENNEDICT M, WEBB G B, RUBIN L C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures(I): methane, ethane, propane and n-butane [J]. J Chem Phys, 1940(8): 334.
- [18] 施文, 桓冠仁, 郭尚平. 二氧化碳-烃-水系统相平衡闪蒸计算方法研究[J]. 石油勘探与开发, 1992, 19(3): 48-55.
- SHI Wen, HUAN Guan-ren, GUO Shang-ping. Flash calculation for the phase equilibrium of a CO_2 -hydrocarbon-water system [J]. Petroleum Exploration and Development, 1992, 19(3): 48-55.
- [19] 傅鹰. 化学热力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 118-129.
- [20] 何伟, 孙雷. 牛顿-拉夫森算法在相平衡计算中的应用研究[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(4): 68-71.
- HE Wei, SUN Lei. The application of Newton Raphson algorithm to phase equilibria calculation [J]. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(4): 68-71.
- (编辑 刘为清)
-
- (上接第 80 页)
- [9] 丁云宏, 丛连铸, 卢拥军, 等. CO_2 泡沫压裂液的研究应用[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(4): 103-105.
- DING Yun-hong, CONG Lian-zhu, LU Yong-jun, et al. Study and application of CO_2 foam fracturing fluids [J]. Petroleum Exploration and Development, 2002, 29(4): 103-105.
- [10] OUSSOLTSEV D, FOMIN I, BUTULA K K, et al. Foam fracturing: new stimulation edge in Western Siberia [R]. SPE 115558, 2008.
- [11] ZHU T, STRYCKER A, RAIBLE C J, et al. Foams for mobility control and improved sweep efficiency in gas flooding [R]. SPE 39680, 1998.
- [12] FRASER Skoreyko, ANTONIO Villavicencio Pino, HECTOR Rodriguez Prada, et al. Development of a new foam EOR model from laboratory and field data of the naturally fractured Cantarell field [R]. SPE 145718, 2011.
- [13] TURTA Alex T, SINGHAL Ashok K. Field foam applications in enhanced oil recovery projects: screening and design aspects [R]. SPE 48895, 1998.
- [14] 袁新强, 王克亮, 陈金凤, 等. 复合热泡沫体系驱油效果研究[J]. 石油学报, 2010, 31(1): 87-90.
- YUAN Xin-qiang, WANG Ke-liang, CHEN Jin-feng, et al. Research on oil-displacement effect of composite hot foam system [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(1): 87-90.
- [15] 陆先亮, 陈辉, 栾志安, 等. 氮气泡沫热水驱油机理及实验研究[J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 2003, 18(3): 49-52.
- LU Xian-liang, CHEN Hui, LUAN Zhi-an, et al. Study on the mechanism of nitrogen hot-water foam flooding [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute (Natural Science Edition), 2003, 18(3): 49-52.
- [16] 庞占喜, 程林松, 陈月飞, 等. 常规稠油底水油藏氮气泡沫控制水锥技术研究[J]. 石油学报, 2007, 28(5): 99-103.
- PANG Zhan-xi, CHENG Lin-song, CHEN Yue-fei, et al. Study on nitrogen foam anti-water-coning technology for conventional heavy oil reservoir [J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(5): 99-103.
- (编辑 李志芬)