

Aktuální problémy modelování transportu směsí v porézním prostředí

Jiří Mikyška¹ Ondřej Polívka¹ Tereza Petříková¹
Abbas Firoozabadi^{2,3}

¹České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
e-mail: jiri.mikyska@jfifi.cvut.cz

²Reservoir Engineering Research Institute, Palo Alto, CA,

³Yale University, New Haven, CT.



CO₂ může být injektován do rezervoáru za účelem

- ▶ zvyšování výtěžnosti ropného ložiska
- ▶ trvalého uložení (prevence skleníkového efektu technologií CCS)

V závislosti na vnějších podmínkách se směs uhlovodíků a CO₂ může

- ▶ zůstat v jedné fázi (CO₂ se rozpustí v ropě),
- ▶ nebo se rozdělit na 2 fáze (kapalina a plyn).

Propojení transportních procesů v porézním prostředí s termodynamikou fázových přechodů vede k zajímavým matematickým problémům.



Transportní rovnice

2-fázové proudění směsi n komponent:

$$\frac{\partial(\phi c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_i = F_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

Celkový molární tok i -té komponenty:

$$\mathbf{q}_i = \sum_{\alpha} c_{\alpha,i} \mathbf{v}_{\alpha},$$

Darcyho rychlost fáze α :

$$\mathbf{v}_{\alpha} = -\lambda_{\alpha} \mathbf{K}(\nabla p - \rho_{\alpha} \mathbf{g}), \quad \lambda_{\alpha} = \frac{k_{r\alpha}}{\eta_{\alpha}}, \quad \alpha \in \{o, g\}$$

Relativní propustnost:

$$k_{r\alpha} = k_{r\alpha}(S_{\alpha}),$$

Viskozita (Lohrenz, Bray, Clark):

$$\eta_{\alpha} = \eta_{\alpha}(T, c_{\alpha,1}, \dots, c_{\alpha,n}), \quad \text{resp.} \quad \eta_{\alpha} = \eta_{\alpha}(p, T, x_{\alpha,1}, \dots, x_{\alpha,n}).$$



Přestup komponent mezi fázemi

- ▶ Předpoklad lokální termodynamické rovnováhy

Při vtačování CO_2 do rezervoáru s vodou a/nebo ropou může směr

- ▶ zůstat v jedné fázi
- ▶ nebo se rozdělit na 2 či více fází

Základní úlohy:

- ▶ Rozhodnout, zda dojde k rozkladu na fáze → **fázová stabilita**
- ▶ Pokud ano, určit složení, hustoty a množství všech fází → **flash**



Gibbsovo kritérium fázové stability [Gibbs, cca. 1875]

- ▶ Testuje se, zda odbráním malého množství nové fáze se složením x_i z počáteční fáze se složením z_i při konstantním tlaku a teplotě dojde ke snížení celkové Gibbsovy energie systému

Systém se složením (molárními zlomky) z_i je při tlaku p a teplotě T stabilní, pokud pro libovolné složení zkušební fáze x_i platí

$$TPD(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_n, p; T) - \mu_i(z_1, \dots, z_n, p; T)] \geq 0.$$

- ▶ Chemický potenciál μ_i je složitá nelineární funkce tlaku, teploty, molárních zlomků a fáze, kterou lze odvodit ze stavové rovnice (Peng-Robinson).
- ▶ Hledá se globální minimum funkce TPD .



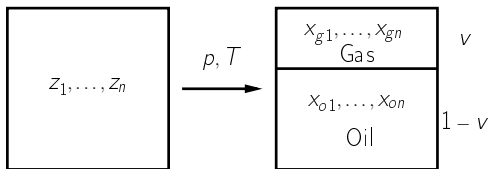
Lokální termodynamická rovnováha (PT-flash)

Minimalizace celkové Gibbsovy energie systému při zadaném tlaku p , teplotě T a celkovém složení z_i vede k soustavě

$$f_{oi}(x_{o1}, \dots, x_{on-1}, p; T) = f_{gi}(x_{g1}, \dots, x_{gn-1}, p; T), \quad i = 1, \dots, n,$$

$$z_i = (1 - v)x_{oi} + vx_{gi}, \quad i = 1, \dots, n,$$

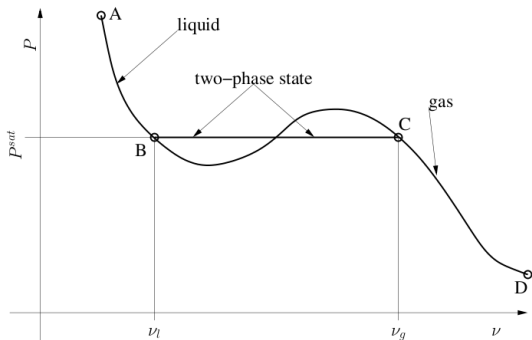
$$\sum_{i=1}^n x_{oi} = \sum_{i=1}^n x_{gi} = \sum_{i=1}^n z_i = 1,$$



- ▶ Fugacita $f_{\alpha i}$ je složitá nelineární funkce tlaku, teploty, molárních zlomků a fáze, kterou lze odvodit ze stavové rovnice (Peng-Robinson).
- ▶ Po výpočtu fázové rovnováhy lze ze stavových rovnic dopočítat hustoty obou fází.



Úskalí konvenční formulace (PT-stabilita, PT-flash)



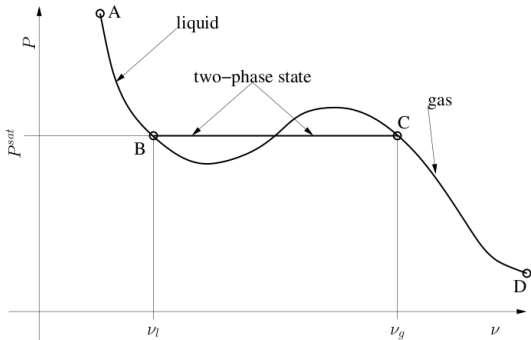
Proměnné P , T a z_i nepopisují rovnovážný stav jednoznačně.

Příklad: 1 mol vody při $P = 1$ atm and $T = 100^\circ\text{C}$.

- ▶ PT-stabilita nerozhodne, zda je systém v 1 nebo 2 fázích.
- ▶ PT-flash nerozliší dvoufázové stavy na úsečce B-C.
- ▶ Nutnost fázové identifikace.
- ▶ V kompoziční simulaci tlak P není předem znám.



Reformulace obou problémů pomocí proměnných V , T , a N .



Dvoufázové stavy na úsečce $B - C$

- ▶ mají stejné hodnoty P i T ,
- ▶ ale liší se objemem V

Myšlenka: Formulovat problémy fázové stability a fázové rovnováhy za konstantních V , T a N_i .



Reformulace obou problémů pomocí proměnných V , T , a N .

- ▶ Pro stavové rovnice tvaru

$$P = P(V, T, N_1, \dots, N_n),$$

V , T , a N_i jsou přirozené proměnné.

- ▶ Helmholtzova volná energie

$$A = A(V, T, N_1, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i(V, T, N_1, \dots, N_n) - P(V, T, N_1, \dots, N_n) V$$

je přirozený termodynamický potenciál použitý namísto Gibbsovy volné energie G .

- ▶ Chemické potenciály musí být formulovány jako funkce V , T , a N_j [Mikyška and Firoozabadi, AIChE Journal, 2011]
- ▶ Problém s nejednoznačností se v této formulaci neobjeví.



Navržené kritérium fázové stability [Mikyška and Firoozabadi, FPE, 2012]

- ▶ Testuje se, zda odebráním malého množství nové fáze s koncentracemi c'_i z počáteční fáze s koncentracemi c_i při konstantním objemu V , teplotě T dojde ke snížení celkové Helmholtzovy energie systému.

Směs s koncentracemi (c_1, \dots, c_n) je VT -stabilní, pokud pro libovolné přípustné koncentrace c'_i platí

$$D(c'_1, \dots, c'_n) = \sum_{i=1}^n c'_i [\mu_i(1, T, c'_1, \dots, c'_n) - \mu_i(1, T, c_1, \dots, c_n)] - [P(1, T, c'_1, \dots, c'_n) - P(1, T, c_1, \dots, c_n)] \geq 0.$$

- ▶ Chemický potenciál μ_i je složitá nelineární funkce objemu, teploty a látkových množství α -fáze, kterou lze odvodit ze stavové rovnice (Peng-Robinson).
- ▶ Hledá se globální minimum funkce D .



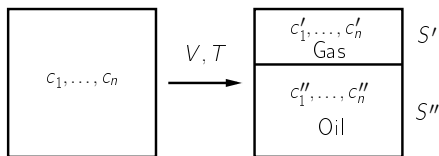
Lokální termodynamická rovnováha (VT-flash)

- ▶ Hledáme stav s nejnižší hodnotou celkové Helmholtzovy energie při daném V , T , a N_i , tj. hledáme fázové koncentrace c'_i , c''_i a objemové zlomky S' a S'' minimalizující

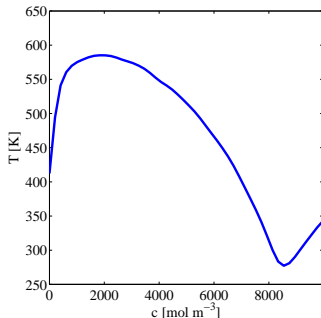
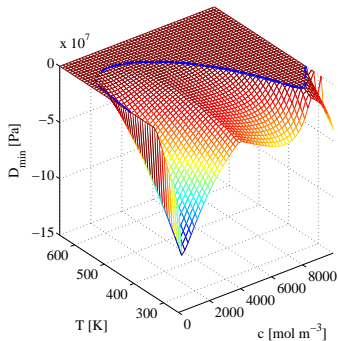
$$\begin{aligned} a'' - a' &= S' \sum_{i=1}^n c'_i [\mu_i(1, T, c'_1, \dots, c'_n) - \mu_i(1, T, c_1, \dots, c_n)] \\ &+ S'' \sum_{i=1}^n c''_i [\mu_i(1, T, c''_1, \dots, c''_n) - \mu_i(1, T, c_1, \dots, c_n)] \\ &- [P(1, T, c'_1, \dots, c'_n) - P(1, T, c_1, \dots, c_n)] S' \\ &- [P(1, T, c''_1, \dots, c''_n) - P(1, T, c_1, \dots, c_n)] S'' \end{aligned}$$

za podmínek

$$\begin{aligned} c'_i S' + c''_i S'' &= c_i \equiv \frac{N_i}{V}, \quad i \in \hat{n}, \\ S' + S'' &= 1 \end{aligned}$$



Binární směs CO_2 - $n\text{C}_{10}$ ($z_{\text{CO}_2} = 0.547413$, $z_{n\text{C}_{10}} = 0.452587$)

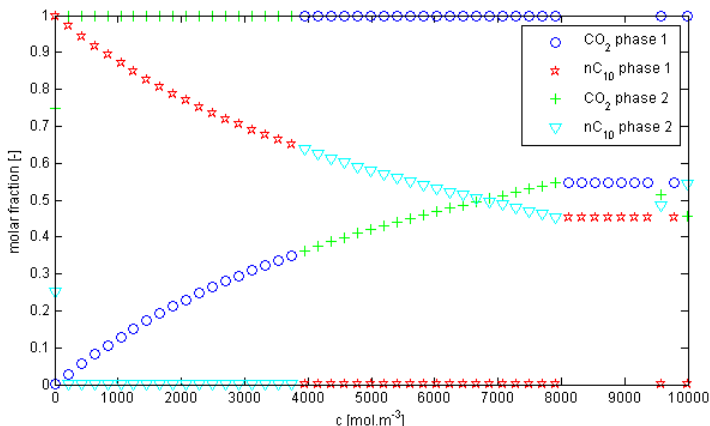


D_{\min} jako funkce c a T při konstantních z_{CO_2} and $z_{n\text{C}_{10}}$.



Příklad výpočtu fázové rovnováhy [Jindrová and Mikyška, FPE, 2013]

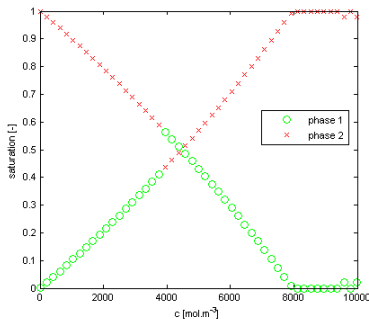
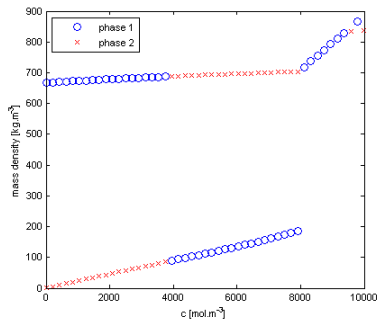
Binární směs CO_2 - $n\text{C}_{10}$ při $z_{\text{CO}_2} = 0.547413$, $z_{n\text{C}_{10}} = 0.452587$
a $T = 311 \text{ K}$



Molární zlomky komponent ve fázích jako funkce c při konstantních z_{CO_2} , $z_{n\text{C}_{10}}$ a $T = 311 \text{ K}$.



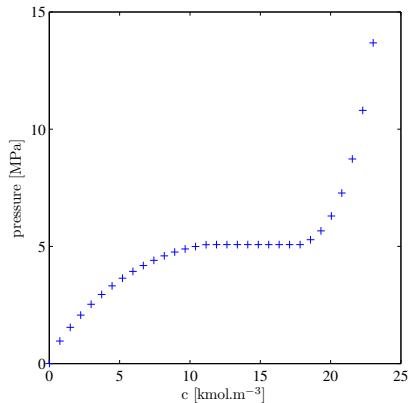
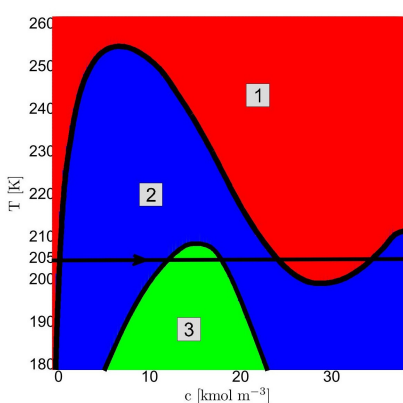
Binární směs CO_2 - $n\text{C}_{10}$ při $z_{\text{CO}_2} = 0.547413$, $z_{n\text{C}_{10}} = 0.452587$
a $T = 311 \text{ K}$



Hustoty (vlevo) a objemové zlomky (vpravo) jako funkce c
při konstantních z_{CO_2} , $z_{n\text{C}_{10}}$ a $T = 311 \text{ K}$.



Binární směs $\text{CO}_2\text{-C}_1$ ($z_{\text{CO}_2} = 0.452587$, $z_{\text{C}_1} = 0.547413$)

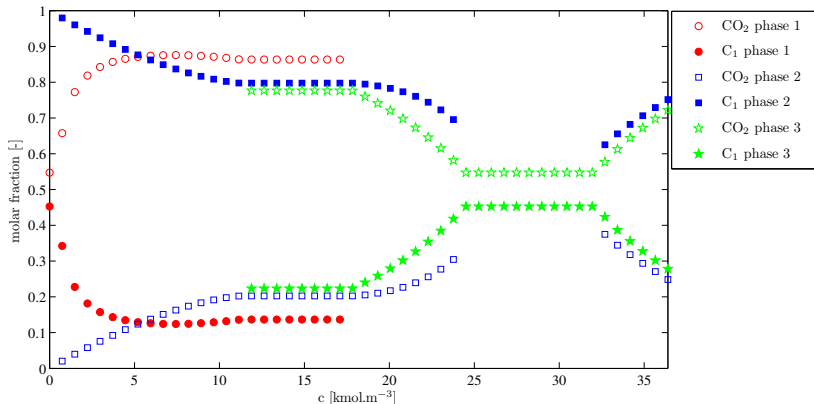


Počet fází (vlevo) a rovnovážný tlak (vpravo) jako funkce c (a T) při konstantních z_{CO_2} and z_{C_1} (a $T = 205$ K).

- ▶ 3-fázové stavy nerozlišitelné pomocí P , T a z_j .



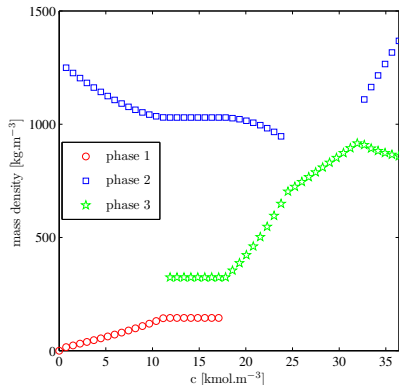
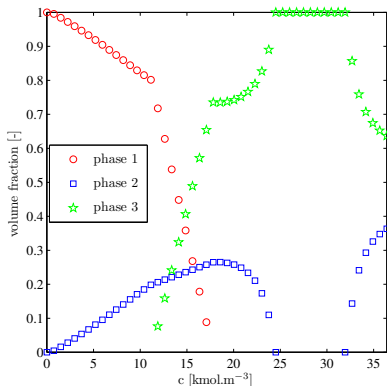
Binární směs CO₂-C₁ ($z_{CO_2} = 0.452587$, $z_{nC_{10}} = 0.547413$)



Molární zlomky komponent ve fázích jako funkce c při konstantních z_{CO_2} , z_{C_1} a $T = 205$ K.



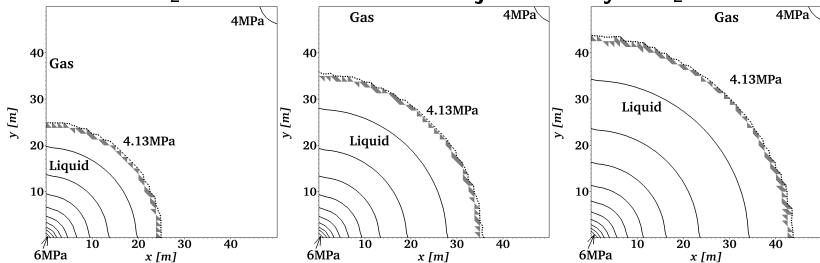
Binární směs $\text{CO}_2\text{-C}_1$ ($z_{\text{CO}_2} = 0.452587$, $z_{n\text{C}_{10}} = 0.547413$)



Hustoty (vlevo) a objemové zlomky (vpravo) jako funkce c při konstantních z_{CO_2} , z_{C_1} a $T = 205$ K.



Vtláčení CO₂ do rezervoáru obsahujícího čistý CO₂.



Izočáry tlaku v časech 2,54 roku, 5,07 roku a 7,61 roku.

- ▶ $T = 280 \text{ K}$, $\phi = 0.2$, $k = 0.1 \text{ mD}$.
- ▶ Kapalina s hustotou 873 kg.m^{-3} vytlačuje plyn o hustotě 118 kg.m^{-3} .
- ▶ Kód založený na konvenčním PT -přístupu selže.
- ▶ Není potřeba fázová identifikace!



**Lze navrhnout model bez fázové identifikace i pro
vícesložkové/vícefázové systémy zahrnující**

- a) difuzi
- b) kapilaritu?



Klasická formulace difuzního toku ve vícefázovém systému

Zobecněný Fickův zákon:

$$\mathbf{q}_i = \sum_{\alpha} (c_{\alpha,i} \mathbf{v}_{\alpha} + J_{\alpha,i}),$$

kde

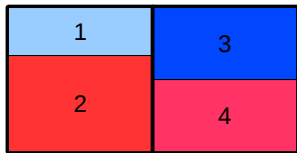
$$\mathbf{J}_{\alpha,i} = -c_{\alpha} \sum_{\alpha} \sum_j D_{\alpha,i,j} \nabla x_{\alpha,j}.$$

- ▶ $\nabla x_{\alpha,j}$ vyžaduje fázovou identifikaci.

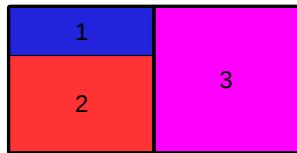


Ilustrace problémů s fázovou identifikací

- ▶ V blízkosti kritického bodu je fázová identifikace sporná.
- ▶ Jak propojit elementy s různými počty fází?
- ▶ 3 a vícefázové problémy (jak propojit více kapalných fází)?



1->3 a 2->4
nebo
1->4 a 2->3 ?



1->3 nebo 2->3
a co ten druhý tok ?



Formulace difuzního toku z nerovnovážné termodynamiky

Pro izotermální systém:

$$\mathbf{q}_i = \sum_{\alpha} (c_{\alpha,i} \mathbf{v}_{\alpha} + J_{\alpha,i}),$$

kde

$$J_{\alpha,i} = - \sum_{\alpha} \sum_j L_{\alpha,i,j} \nabla \mu_{\alpha,j}.$$

- ▶ Klasický postup (PT-formulace):

$$\nabla \mu_{\alpha,i}(p, T, x_{\alpha,1}, \dots, x_{\alpha,n-1}) = D_{\alpha}^{(p)} \nabla p + D_{\alpha}^{(T)} \nabla T + \sum_j D_{\alpha,i,j}^{(x)} \nabla x_{\alpha,j}.$$

- ▶ Alternativní formulace (VT-formulace):

$$\nabla \mu_{\alpha,i}(T, c_{\alpha,1}, \dots, c_{\alpha,n}) = \tilde{D}_{\alpha}^{(T)} \nabla T + \sum_j \tilde{D}_{\alpha,i,j}^{(c)} \nabla c_{\alpha,j}.$$

- ▶ Za předpokladu lokální termodynamické rovnováhy
 $\mu_{\alpha,i}$ **nezávisí na α !**



Otevřené problémy: A co kapilarita?

Darcyho rychlost fáze α :

$$\mathbf{v}_\alpha = -\lambda_\alpha \mathbf{K}(\nabla p_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{g}), \quad \lambda_\alpha = \frac{k_{r\alpha}}{\eta_\alpha}, \quad \alpha \in \{o, g\}$$

- ▶ Pokud uvažujeme kapilaritu, tlaky ve všech fázích nejsou stejné.
- ▶ PT-formulace fázové rovnováhy nelze použít, VT ano.
- ▶ ∇p_α závisí na fázové identifikaci, stejné problémy jako u difuze.
- ▶ Je možno nahradit Darcyho zákon něčím, co nezávisí na fázové identifikaci?



Shrnutí

Přehled různých formulací termodynamických problémů vícesložkových směsí:

- ▶ Testování fázové stability
- ▶ Výpočet fázové rovnováhy
- ▶ Formulace problémů v proměnných PTN vs. VTN

Využití nových formulací:

- ▶ Testování fázové stability i výpočet rovnováhy lze provést bez fázové identifikace.
- ▶ V systému bez difuze a kapilarity lze tok přes hranici 2 elementů naformulovat bez fázové identifikace.

Otevřené problémy a možná zobecnění:

- ▶ Difuze bez fázové identifikace se zdá schůdná.
- ▶ Kapilarita není jasná, přesto VTN-formulace se zdá být přínosná (PTN nelze použít).
- ▶ Náhrada Darcyho zákona?



Finanční podpora:

- ▶ **Development of Computational Methods for Simulation of CO₂ Sequestration, P105/11/1507 GA ČR, 2011-2013.**
- ▶ **Computational Methods in Thermodynamics of Hydrocarbon Mixtures, KONTAKT II LH 12064 MŠMT ČR, 2012-2015.**
- ▶ **Advanced supercomputing methods for mathematical modeling of natural processes, Student Grant Agency of the Czech Technical University in Prague No. SGS14/206/OHK4/3T/14, 2014-16.**

Data a *PT*-kód pro verifikaci:

- ▶ **Reservoir Engineering Research Institute**



Děkuji Vám za pozornost!

