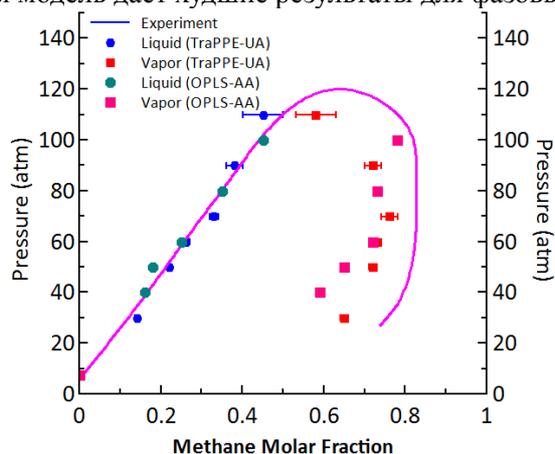


Атомистическое моделирование газоконденсатной смесиВ.В. Писарев¹

Объединенный институт высоких температур РАН

Рассмотрено применение метода молекулярной динамики (МД) для расчета фазовых равновесий в модельной газоконденсатной смеси метан+н-бутан. При температурах выше критической точки метана смесь демонстрирует ретроградную конденсацию. Рассмотрена форма кривой равновесия жидкость-пар в координатах давление-состав при 330 К. Проведены расчеты кривой равновесия в упрощенной молекулярной модели TraPPE-UA в приближении объединенных атомов [1] (группы CH_2 и CH_3 рассматриваются как неделимые частицы) и полноатомной молекулярной модели OPLS-AA [2,3]. Обе модели показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными [4] по составу жидкой фазы, но состав паровой фазы воспроизводится неточно (рис. 1). При этом более сложная вычислительно полноатомная модель дает худшие результаты для фазовых равновесий.



Рассмотрено влияние поверхности пор на фазовую диаграмму с потенциалом TraPPE-UA. Вычислены кривые фазового равновесия в порах в виде щели наноразмерной ширины. Рассмотрено приближение гладкой бесструктурной стенки с потенциалом Леннард-Джонса между частицами и стенкой. Рассмотрены два различных набора параметров для описания взаимодействия частица-стенка и две различных ширины поры. Продемонстрирован эффект сдвига фазовой диаграммы и критической точки смеси при наличии стенок. Введение несмачиваемых стенок в МД расчетах приводит к повышению критического давления и расширению области ретроградной конденсации смеси, а введение смачиваемых стенок — к понижению критического давления и обогащению паровой фазы более летучим компонентом смеси. При этом наличие стенок слабо влияет на состав равновесной жидкой фазы (рис. 2).

Результаты МД расчетов показывают, что учет сдвига фазовой диаграммы может быть важен для моделирования газоконденсатных месторождений при значительном количестве наноразмерных пор в породе.

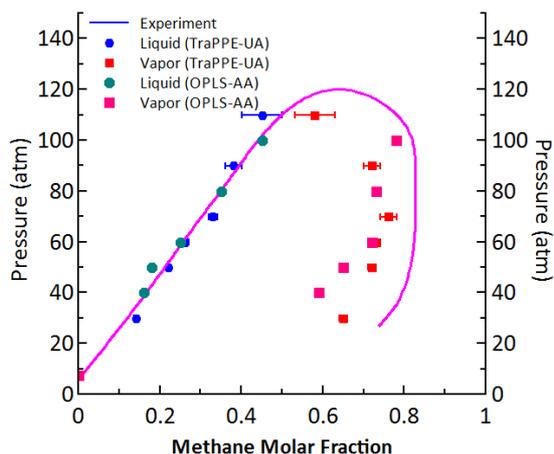


Рис. 1. Фазовые диаграммы смеси метан+бутан, вычисленные с различными формами межатомного потенциала. Для сравнения показана экспериментально измеренная кривая равновесия жидкость-пар [4].

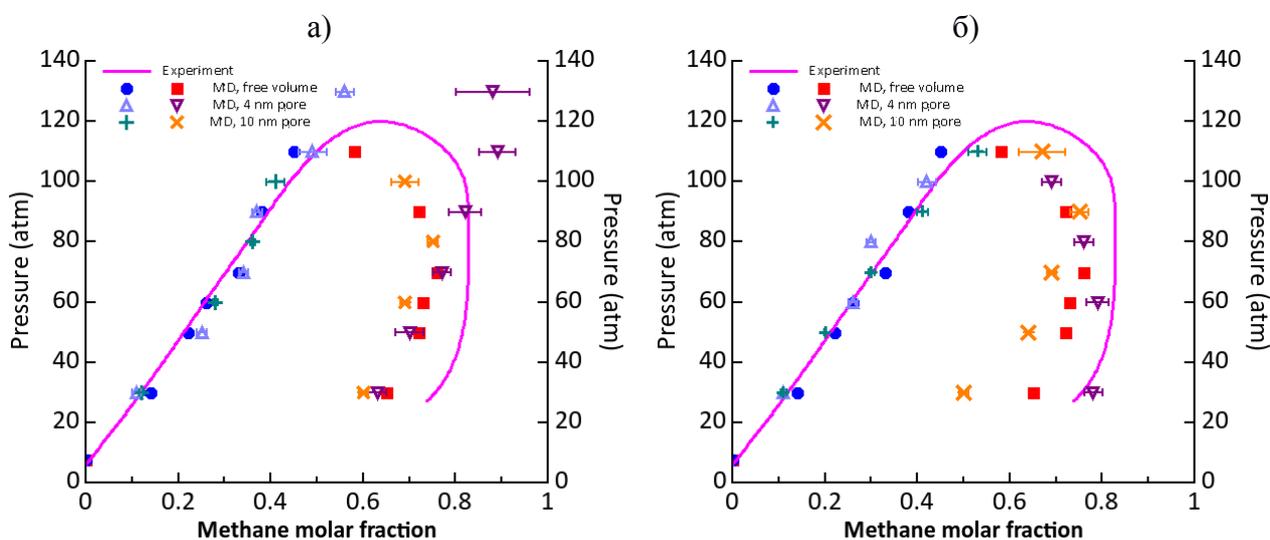


Рис. 2. Фазовые диаграммы в порах с несмачиваемыми (а) и смачиваемыми (б) стенками. Для сравнения показаны результаты расчета фазового равновесия в объеме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-50-00124).

Литература

1. *Martin M.G., Siepmann J.I.* Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 2569-2577(1998)
2. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11225-11236.
3. *Siu S.W.I., Pluhackova K., Böckmann R.A.* Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 1459-1470.
4. *Sage B.H., Hicks B.L., Lacey W.N.* Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. The methane-n-butane system in the two-phase region // *Ind. Eng. Chem.* 1940. V. 32. P. 1085.