

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ТАТАРСТАНА

DEFINITION OF TATARSTAN OIL AND GAS MIXTURE COMPONENTS PHASE-EQUILIBRIUM CONSTANTS

УДК 622.276.031

**К.А. КОВАЛЕВ**  
**Р.З. САХАБУТДИНОВ**

инженер II кат. отдела ИСКиУ (ТатНИПИнефть)  
зав.отделом ИППНГиВ д.т.н., профессор (ТатНИПИнефть)

Бугульма  
Kovalev\_kirill80@mail.ru

**K.A. KOVALEV**  
**R.Z. SAHABUTDINOV**

2nd category engineer (TatNIPIneft)  
head of department (TatNIPIneft)

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:**  
**KEYWORDS:**

константа фазового равновесия, компонент, смесь, расчет  
phase-equilibrium constant, component, mixture, calculation

В статье приведены исследования фазовых превращений пластовых нефтей Татарстана. Разработана методика расчета констант фазового равновесия.

Phase transitions researches of Tatarstan formation oil are described in this article. Phase-equilibrium constants calculation method was developed.

Основная трудность выполнения расчета фазовых превращений нефтегазовой смеси заключается в выборе констант фазового равновесия компонентов, являющихся в общем случае функцией компонентного состава, давления и температуры смеси.

Определение констант фазового равновесия аналитическими методами, основанными на использовании уравнений состояния, является трудоемким процессом требующим детального изучения тяжелой части нефтегазовой системы в каждом конкретном случае. Эмпирические методы получения констант

фазового равновесия более просты и в большинстве своем ориентированы на использование графических данных типа NGPA [1] В этом случае надежность определяемых значений констант равновесия зависит от выбранной разновидности графических данных, от точности использования интерполяционных полиномов и от рабочего диапазона давлений, для которого прогнозируются фазовые превращения.

Определяющим при выборе констант фазового равновесия с помощью эмпирических методов является рабочий диапазон давления. Было показано [1], что

при давлениях до 30 МПа константы фазового равновесия в нефтегазовых смесях практически для всех компонентов не зависят от давления схождения, величиной которого определяется степень влияния состава. При больших давлениях необходимо учитывать индивидуальные особенности нефтегазовой смеси. В то же время точность определения давления схождения оказывает существенное влияние на величину констант фазового равновесия только в области давления и температур, близких к давлению схождения.

Анализ задач, решаемых при проектировании и эксплуатации систем ►

		Компонентный состав пластовой нефти, % массовые										
		H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	C <sub>6+В</sub>
Смесь №1	масс.	0,05	0,16	0,43	0,23	0,49	0,94	0,23	0,74	0,51	0,73	95,48
	мол.	0,31	0,76	3,25	3,03	3,47	4,54	0,86	2,71	1,50	2,15	77,41
Смесь №2	масс.	0,04	0,14	0,11	0,07	0,55	1,51	0,40	1,34	0,94	1,14	93,76
	мол.	0,23	0,71	0,85	0,97	4,10	7,60	1,54	5,13	2,89	3,52	72,45
Смесь №3	масс.	0,07	0,04	0,09	0,01	0,32	1,18	0,36	1,19	0,88	0,96	94,90
	мол.	0,52	0,24	0,74	0,08	2,54	6,35	1,48	4,87	2,89	3,16	77,13
Смесь №4	масс.	0,01	0,18	0,31	0,06	0,37	0,80	0,56	1,32	1,25	1,49	93,66
	мол.	0,04	0,98	2,62	0,96	2,98	4,32	2,32	5,42	4,15	4,96	71,25
Смесь №5	масс.	0,03	0,11	0,08	0,03	0,37	1,03	0,39	1,27	0,90	1,34	94,45
	мол.	0,24	0,60	0,73	0,50	3,02	5,79	1,69	5,43	3,10	4,62	74,27
Смесь №6	масс.	-	0,01	0,63	1,02	1,46	2,59	0,64	2,26	1,28	2,12	87,99
	мол.	-	0,05	3,37	9,62	7,32	8,86	1,66	5,87	2,68	4,43	56,15
Смесь №7	масс.	-	0,08	0,64	0,17	0,48	1,42	0,54	1,36	1,99	2,28	91,05
	мол.	-	0,28	3,36	1,53	2,34	4,75	1,37	3,47	4,08	4,67	74,14
Смесь №8	масс.	-	0,03	0,53	1,55	1,56	2,32	0,48	1,27	0,74	0,80	90,72
	мол.	-	0,11	2,92	14,91	8,04	8,12	1,29	3,37	1,59	1,73	57,92
Смесь №9	масс.	-	0,04	0,26	0,55	2,05	2,75	0,64	2,04	1,23	1,74	88,69
	мол.	-	0,16	1,48	5,49	10,99	10,05	1,78	5,64	2,75	3,87	57,78
Смесь №10	масс.	-	0,00	0,39	1,23	0,95	1,68	0,79	1,87	1,46	1,94	89,68
	мол.	-	0,02	2,38	13,09	5,42	6,53	2,33	5,51	3,46	4,58	56,68

Таб. 1. Компонентный состав пластовых нефтей

добычи, сбора, подготовки транспорта нефти показывает, что большинство технологических процессов осуществляется при давлениях от 0,1 до 10,0 МПа. Этому же диапазону соответствует область двухфазного состояния практически всех пластовых нефтегазовых смесей месторождений Татарстана. Поскольку максимальное давление существенно меньше давления схождения, то в этом диапазоне вполне возможна разработка метода расчета констант фазового равновесия без детального учета индивидуальных особенностей системы, основанного на закономерностях, приближенно соблюдающихся в природных нефтегазовых смесях.

В основу разработанного в диссертации метода расчета констант фазового равновесия принята зависимость, предложенная Гоффманом, Крампом и Хеккотом для описания фазового поведения узких фракций углеводородных систем [2]:

$$\lg(k_i \cdot P) = A \cdot b_i \cdot \left( \frac{1}{t_{ki} + 273,15} - \frac{1}{t + 273,15} \right) + B = A \cdot F_i + B \quad (1)$$

где:

$k_i$  – константа фазового равновесия  $i$ -го компонента;

$P$  – давление в системе, МПа;

$F_i$  – комплексный параметр, учитывающий критические свойства, температуру кипения  $i$ -го компонента и равновесную температуру смеси;

$A, B$  – коэффициенты, численно одинаковые для всех компонентов смеси при заданном давлении  $P$ ;

$t_{bi}$  – нормальная температура кипения  $i$ -го компонента, °С;

$t$  – температура системы, °С.

Величина  $b_i$  выражается через критические параметры:

$$b_i = \frac{\lg \frac{P_{ki}}{P_a}}{\frac{1}{t_{ki} + 273,15} - \frac{1}{t_a + 273,15}} \quad (2)$$

где:

$P_{ki}$  – критическое давление  $i$ -го компонента;

$P_a$  – атмосферное давление;

$t_{ki}$  – критическая температура  $i$ -го компонента, °С.

Гоффманом было показано, что зависимость (1) является практически прямой при заданных значениях давления и температуры.

Уравнение (1) имеет теоретическое обоснование лишь для простейших случаев. Из законов Дальтона и Рауля следует:

$$P_i \cdot x_i = P \cdot y_i \quad (3)$$

или

$$k_i \cdot P = P_i \quad (4)$$

где:

$P_i$  – давление насыщенных паров чистого  $i$ -го компонента;

$x_i$  – молярная концентрация  $i$ -го в жидкой фазе;

$k_i$  – константа фазового равновесия  $i$ -го компонента.

Для выяснения характера изменения величин  $k_i$  от давления и температур были выполнены экспериментальные исследования нефтегазовых смесей месторождений Татарстана. Из имеющегося экспериментального материала для вывода расчетных уравнений выбраны данные исследования следующих типичных для Татарстана нефтегазовых систем, отличающихся друг от друга составом и молекулярной массой:

- пластовая нефть Березовского месторождения бобринского горизонта скважины №2053 (смесь №1), Мг = 212,28;
- пластовая нефть Ерсубайкинского месторождения тульского горизонта скважины №4963 (смесь №2), Мг = 222,1;
- пластовая нефть Черемшанского месторождения кизеловского горизонта скважины №11879 (смесь №3), Мг = 237,9;
- пластовая нефть Бухарского месторождения бобринского горизонта скважины №25482 (смесь №4), Мг = 239,7;
- пластовая нефть Нурлатского месторождения бобринского горизонта скважины №1745 (смесь №5), Мг = 248,4;
- пластовая нефть Ромашкинского месторождения Северо-Альметьевской площади пашийского горизонта скважины №5677 (смесь №6), Мг = 150,91;
- пластовая нефть Елабужского месторождения кыновского горизонта скважины №534 (смесь №7), Мг = 131,97.
- пластовая нефть Ново-Елховского месторождения Ново-Елховской площади кыновского горизонта скважины №2872 (смесь №8), Мг = 154,7; ►

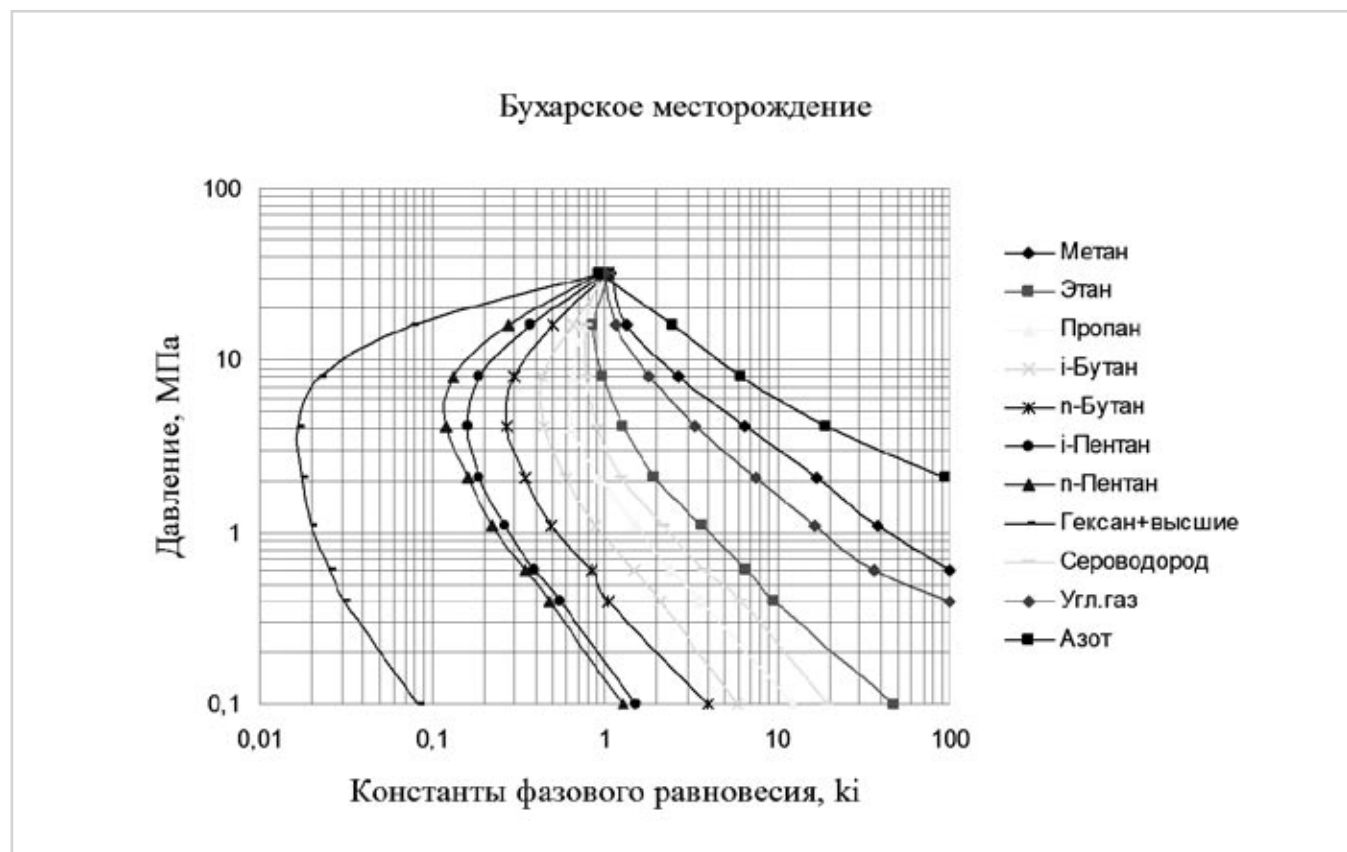


Рис. 1.1. Константы фазового равновесия смеси №4

- пластовая нефть Ерсубайкинского месторождения кыновского горизонта скважины №10891 (смесь №9),  $M_r = 160,9$ ;
  - пластовая нефть Ромашкинского месторождения Западно-Ленинградской площади пашийского горизонта скважины №6303Б (смесь №10),  $M_r = 170,9$ .
- Компонентный состав исследованных нефтегазовых смесей приведен в таблице 1.

Способ экспериментального определения констант фазового равновесия заключался в переводе исследуемой смеси в рабочий объем установки PVT и приведении смеси в двухфазное состояние при заданных давлениях и температуре. После установления термодинамического равновесия из рабочего объема отбирались пробы равновесных газовой и жидких фаз и определялся их компонентный состав. По значениям молярных концентраций компонентов в газовой и жидких фазах рассчитывались константы фазового равновесия.

Давление снижалось ступенчато от давления насыщения до атмосферного в изотермическом режиме. Температура исследования: смесь № 1÷5 (каменноугольная система) – 25 °С, смесь № 6÷10 (девонская система) – 35 °С.

Примеры значений констант равновесия для двух наиболее типичных нефтегазовых смесей, определенные из результатов анализа состава фаз, приведены на рис. 1.1 – 1.2 в традиционной для теории фазового равновесия графической форме в координатах  $\lg K_i - \lg P$ . Как следует из графиков, значения  $K_i$  для метана являются монотонно убывающей

функцией давления.

Для пропана и более тяжелых компонентов константы равновесия с ростом давления достигают некоторого минимума и затем возрастают. Точка перегиба изотермы соответствует минимуму растворимости компонента в газовой фазе. Область выше точки перегиба является областью ретроградных значений. Графическая экстраполяция изотерм для всех четырех смесей показывает, что, несмотря на различие составов, все кривые стремятся к единице при давлениях 30 – 35 МПа.

Полученные значения констант фазового равновесия и критические параметры индивидуальных компонентов при подстановке в формулу (1) были использованы для расчета коэффициентов А и В.

Зависимость коэффициентов А и В от давления наиболее удовлетворительно описывается полиномами третьей степени:

для нефтей каменноугольной системы:

$$A = -0,016 \cdot 10^{-5} \cdot P^3 + 0,0188 \cdot 10^{-3} P^2 - 0,0406 \cdot 10^{-2} \cdot P + 0,886 \quad (5)$$

$$B = 0,193 \cdot 10^{-4} \cdot P^3 - 0,559 \cdot 10^{-3} \cdot P^2 + 0,54 \cdot 10^{-2} \cdot P - 0,791 \quad (6)$$

для нефтей девонской системы:

$$A = 0,0746 \cdot 10^{-5} \cdot P^3 - 0,233 \cdot 10^{-3} \cdot P^2 - 0,139 \cdot 10^{-2} \cdot P + 0,879 \quad (7)$$

$$B = 0,139 \cdot 10^{-4} \cdot P^3 - 0,469 \cdot 10^{-3} \cdot P^2 + 0,572 \cdot 10^{-2} \cdot P - 1,012 \quad (8)$$

Расчет констант фазового равновесия выполняется по формуле, выведенной из основного уравнения (1):

$$K_i = \frac{1}{P} \cdot 10^{A_i + B_i} \quad (9)$$

Таким образом, на основе выполненных экспериментальных исследований и общих теоретических положений получена совокупность уравнений, позволяющих рассчитывать константы фазового равновесия компонентов нефтегазовых смесей.

На основании выполненных исследований и результатов сопоставления экспериментальных и расчетных данных, описанная методика расчета констант фазового равновесия компонентов нефтегазовых смесей рекомендуется для интервала температур от 0 до 50 °С и для интервала давлений от 0,1 до 10,0 МПа. Этот рабочий диапазон охватывает подавляющее большинство задач нефтепромысловой практики Республики Татарстан. ■

**ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:**

1. Engineering Data Book: 8-th ed. – Tulsa, Oklachome: NGPA., 1967. – 310p.
2. Hoffman, A.E. Equilibrium constants for a gas – condensate system / A.E. Hoffman, J.S. Crump, C.R. Hoccot. – «Trans., AJME». – 1953. – V.198.

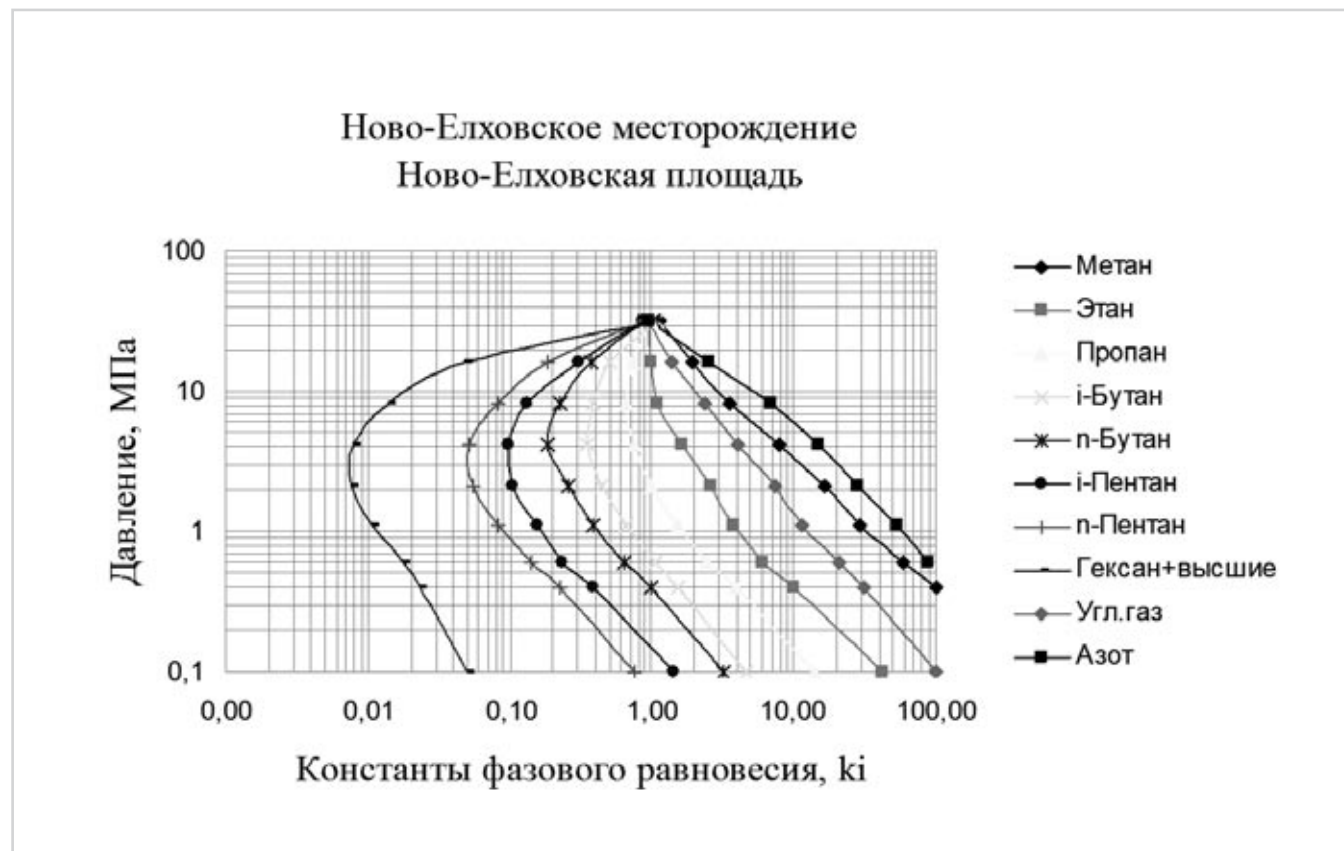


Рис. 1.2. Константы фазового равновесия смеси №8