

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(Государственный университет)

На правах рукописи

Ющенко Тарас Сергеевич

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель

д.т.н., проф.

А.И. Брусиловский

Москва – 2016

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1 Теоретические основы создания PVT-моделей природных углеводородных систем	12
1.1.Базовые положения о фазовом равновесии в многокомпонентных системах	12
1.1.1.Химический потенциал.....	12
1.1.2.Условия термодинамического равновесия	12
1.1.3.Летучесть и коэффициент летучести	13
1.1.4.Правило фаз Гиббса	15
1.1.5.Константы равновесия. Закон Рауля	16
1.2.Кубические уравнения состояния	18
1.2.1.Основные уравнения состояния.....	18
1.2.2.Трехпараметрическое кубическое уравнение состояния Пенга - Робинсона .	21
1.3.Исходные данные, необходимые для применения уравнения состояния, и методы их определения	23
1.3.1.Компонентный состав природных углеводородных смесей.....	23
1.3.2.Свойства индивидуальных компонент смеси.....	25
1.3.3.Свойства фракций	25
1.3.4.Разбиение остатка на фракции.....	31
1.3.5.Группировка компонент	34
1.4.Методы и алгоритмы расчета фазового равновесия в многокомпонентных системах .	35
1.4.1.Энергия фаз Гиббса.....	35
1.4.2.Алгоритм определения стабильности системы.....	36
1.4.3.Алгоритм расчета парожидкостного равновесия многокомпонентной системы	40
1.5.Алгоритмы моделирования основных экспериментов для природных газоконденсатных систем.....	46
1.5.1.Давление начала ретроградной конденсации	46
1.5.2.Контактная конденсация	50
1.5.3.Исследование на истощение при постоянном объеме (CVD).....	50
Выводы к ГЛАВЕ 1	53
ГЛАВА 2. Адаптация PVT-модели природной газоконденсатной смеси к экспериментальным данным.....	54
2.1.Существующие методы адаптации PVT-моделей и проблема их создания.....	54
2.2.Исходные данные и критерии их представительности.....	56

2.2.1. Ключевые параметры при настройке PVT-модели газоконденсатной смеси .	57
2.2.2. Об особенностях формирования коэффициента извлечения конденсата в процессе истощения газоконденсатной залежи	57
2.3. Построение PVT-модели пластовой углеводородной газоконденсатной системы	58
2.3.1. Критические параметры фракций.....	60
2.4. Адаптация термодинамической модели к экспериментальным данным	63
2.5. Примеры создания PVT-моделей газоконденсатных смесей	67
2.6. Формирование зависимостей PVT-свойств газоконденсатной смеси от давления для моделирования разработки месторождений	73
2.6.1. Модель многокомпонентной фильтрации	74
2.6.2. Модель «Black oil» с опцией «wet gas» (псевдобинарная модель с учетом растворимости конденсата в газовой фазе)	75
Выводы к ГЛАВЕ 2	76
ГЛАВА 3. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в поровом пространстве	77
3.1. Учет воды при моделировании фазового равновесия.....	78
3.1.1. Правило смешивания Huron - Vidal.....	78
3.1.2. Математическое моделирование трехфазного равновесия.....	80
3.2. Моделирование бинарных систем «вода – газ»	84
3.3. Инженерные методы расчета влагосодержания углеводородных систем	88
3.4. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе	91
Выводы к ГЛАВЕ 3	97
ГЛАВА 4. Идентификации компонентного состава и PVT-свойств пластовых углеводородных флюидов двухфазных залежей при ограниченной исходной информации.....	99
4.1. Идентификация состава пластовой нефти	99
4.1.1. Метод определения компонентного состава сепарированной нефти	100
4.1.2. Проверка метода идентификации состава дегазированной нефти.....	101
4.1.3. Пример идентификации компонентного состава пластовой нефти при неполной исходной информации.....	102
4.2. Воспроизведение PVT-свойств пластовой нефти	103
4.3. Свободный газ (газовая шапка).....	104
Выводы к ГЛАВЕ 4	107
Основные результаты работы	109
Список литературы	110
Приложение А. Свойства фракций.....	120

Приложение Б. Корреляции для определения критических параметров фракций	121
Б.1 Критические параметры	121
Б.2 Ацентрический фактор.....	123
Приложение В. Корреляции для определения коэффициентов парного взаимодействия	125
Приложение Г. Экспериментальные данные по влагосодержанию паровой фазы бинарных систем воды с компонентами природных углеводородных смесей	126

Введение

Актуальность темы исследования

Наличие достоверной информации о PVT-свойствах пластовых флюидов играет важнейшую роль как при подсчете запасов нефтяных и газовых залежей, так и для принятия правильных решений при проектировании разработки и эксплуатации месторождений.

На практике для обоснования свойств природных углеводородных смесей одновременно используются результаты промысловых, лабораторных и теоретических исследований. На каждом из отмеченных этапов специалисты стремятся к повышению достоверности получаемой информации и развитию методов ее интерпретации.

На современном этапе научно-технического прогресса проектирование и мониторинг разработки практически всех месторождений природных углеводородов осуществляется с применением специализированных программных комплексов, применяющих научные и технические достижения в области геологического, гидродинамического и термодинамического моделирования исследуемых объектов и процессов. При использовании гидродинамических симуляторов, описывающих процессы, протекающие в продуктивных пластах, важнейшее значение имеет применение математических моделей, адекватно воспроизводящих PVT-свойства пластовых флюидов в широком диапазоне давлений и температур с учетом особенностей изучаемых объектов разработки.

Создание PVT-моделей, корректно моделирующих свойства природных углеводородных смесей в широком диапазоне изменения термобарических условий, необходимо для принятия верных решений при проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа.

Анализ применяемых подходов к обоснованию свойств пластовых нефтей и газов показал необходимость как дальнейшего развития математических методов моделирования PVT-свойств природных углеводородных систем, так и широкого их внедрения в инженерную практику.

Кроме того, корректное моделирование парожидкостного равновесия в многокомпонентных углеводородных системах играет важную роль не только для пластовых углеводородных систем, но, например, при определении стабильности углеводородного топлива в широком диапазоне изменения термобарических условий.

Сказанное и определяет актуальность решаемых в диссертации проблем.

Степень разработанности темы исследования

Проблемам анализа и моделирования PVT-свойств пластовых флюидов залежей нефти и газа посвящено множество научных работ как отечественных, так и зарубежных ученых. Среди

отечественных авторов выделяются работы Алиева З.С., Ашмяна К.Д., Басниева К.С., Баталина О.Ю., Брусиловского А.И., Великовского А.С., Гиматудинова Ш.К., Григорьев Б.А., Гриценко А.И., Гуревича Г.Р., Долгушина Н.В., Дунюшкина И.И., Жузе Т.П., Закирова С.Н., Коротаева Ю.П., Корчажкина Ю.М., Лапшина В.И., Максимова В.М., Мирзаджанзаде А.Х., Мищенко И.Т., Намиота А.Ю., Николаева В.А., Новопашина В.Ф., Островской Т.Д., Петренко В.И., Пономарева А.И., Саввиной Я.Л., Сомова Б.Е., Степановой Г.С., Тер-Саркисова Р.М., Тривус Н.А., Хазнаферова А.И., Ширковского А.И, Юшкина В.В. и других. Среди зарубежных авторов следует особо отметить Ахмеда Т. (Ahmed T.), Видаля Дж. (Vidal J.), Витсона К. (Whitson C.H.), Данеша А. (Danesh A.), Дауберта Т. (Daubert T.E.), Катца Д. (Katz D.L.), Коутса К. (Coats K.), Лэси В. (Lacey W.), Маккейна В. (McCain W.D.), Михельсена М. (Michelsen M.L.), Никита Д. (Nichita D.V.), Педерсен К. Ш. (Pedersen K. S.), Пенелё А. (Peneloux A.), Питцера К. (Pitzer K.), Прауснитца Дж. (Prausnitz J. H.), Редлиха О. (Redlich O.), Рида Р. (Reid R.C.), Робинсона Д.Б. (Robinson D. B.), Сейджа Б. (Sage B.H.), Соаве Г. (Soave G.S.), Старлинга К. (Starling K.E.), Стэндинга М. (Standing M.B.), Фирузабади А. (Firoozabadi A.), Хьюрона М. (Huron M.J.), Шервуда Т. (Sherwood T.), Эдмистера У. (Edmister W.C.) и других.

Современные методы PVT-моделирования основываются на применении полуэмпирических уравнений состояния и эффективных алгоритмах моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, большинство из которых были разработаны в 70-х и 80-х годах XX века. Наиболее часто используемыми являются трехпараметрические кубические уравнения состояния Пенга – Робинсона и Соаве –Редлиха – Квонга.

Для создания адекватных PVT-моделей природных многокомпонентных углеводородных систем необходимы данные о результатах лабораторных и промышленных исследований как в качестве входных данных для построения PVT-модели, так и для ее последующей адаптации. В связи с этим, ряд работ в области моделирования термодинамических свойств природных углеводородных смесей посвящен настройке параметров PVT-модели, а также оптимизации и модификации алгоритмов расчета фазового равновесия. При этом, так как PVT-модель имеет множество настраиваемых параметров, таких как критические свойства фракций группы C_{6+} многокомпонентной смеси, коэффициенты парного взаимодействия, шифт-параметры компонент и другие, вопрос о создании методик и алгоритмов настройки параметров для воспроизведения свойств природных углеводородных систем нефтяных и газоконденсатных залежей по-прежнему является актуальным несмотря на ряд предложенных ранее подходов к решению указанной проблемы.

В связи с наличием остаточной воды в порах коллекторов залежей природных углеводородов актуальным является развитие методов математического моделирования

фазового равновесия в системах, состоящих из природной газоконденсатной смеси и пластовой воды. На сегодняшний день известно несколько математических моделей для расчета фазовых равновесий в таких системах. Однако требуется как развитие методов математического моделирования многофазного равновесия в таких системах, так и их использование в инженерной практике при прогнозировании PVT-свойств пластовых флюидов конкретных месторождений.

Наряду с отмеченными проблемами, в практической инженерной деятельности существует необходимость в создании алгоритмов восстановления компонентных составов и оценки PVT-свойств пластовых углеводородных флюидов при ограниченной информации с использованием теоретических основ термодинамики многокомпонентных систем и методов математического моделирования.

Цель работы

Создание, совершенствование и практическое внедрение методов математического моделирования PVT-свойств природных углеводородных смесей для проектирования и мониторинга разработки месторождений нефти и газа.

Основные задачи исследований

1. Систематизация подходов к созданию математических многокомпонентных PVT-моделей природных газоконденсатных смесей.
2. Исследование влияния параметров математической модели на расчетные величины основных PVT-свойств газоконденсатной системы.
3. Создание инженерного поэтапного метода построения PVT-модели пластовой газоконденсатной смеси, корректно описывающей основные результаты лабораторных и промысловых газоконденсатных исследований.
4. Создание метода подготовки PVT-данных для дальнейшего их использования при решении задач проектирования разработки залежей природных газоконденсатных систем как на основе модели типа «black oil», так и – композиционной модели.
5. Систематизация подходов к моделированию фазовых равновесий в многокомпонентных углеводородных системах, содержащих воду. Исследование возможности учета минерализованного раствора воды при PVT-моделировании пластовых газоконденсатных систем.
6. Систематизация подходов к методам расчета трёхфазного равновесия в природных углеводородных системах.

7. Адаптация PVT-моделей, основанных на применении уравнения состояния Пенга – Робинсона и правила смешивания Хьюрона – Видаля, к экспериментальным данным для бинарных смесей воды с углеводородными и неуглеводородными компонентами, входящими в состав природных газоконденсатных систем.
8. Создание метода математического моделирования процесса исследования на истощение при постоянном объеме (CVD-теста), учитывающего возможность трехфазного равновесия, и его апробация на природных газоконденсатных системах. Сравнение результатов моделирования процесса CVD, осуществленного с учетом и без учета наличия минерализованного раствора воды в системе.
9. Прогнозирование влагосодержания природных газов, имеющих повышенное содержание сероводорода и диоксида углерода.
10. Разработка алгоритма идентификации компонентного состава пластовой нефти при ограниченной исходной информации и его апробация для реальных месторождений. Проверка алгоритма на природных углеводородных системах различных месторождений.
11. Создание научно-методического подхода к определению компонентного состава и оценке PVT-свойств свободного газа газовой шапки двухфазной залежи при ограниченной исходной информации.

Методы решения поставленных задач

Решение поставленных задач основывается на комплексном использовании фундаментальных положений термодинамики многокомпонентных систем, методах вычислительной математики и анализе информации о промысловых и лабораторных исследованиях PVT-свойств пластовых многокомпонентных углеводородных смесей.

При моделировании фазового равновесия природных углеводородных систем использован программно-вычислительный комплекс собственной разработки. В основе программного комплекса лежат трехпараметрическое уравнение состояния Пенга – Робинсона с правилом смешивания Хьюрона - Видаля, а также современные методы численного решения систем нелинейных алгебраических уравнений.

Научная новизна

1. Создан поэтапный инженерный метод идентификации параметров PVT-модели пластовой газоконденсатной системы, позволяющий с высокой точностью воспроизводить основные результаты экспериментальных исследований. Созданный метод дает возможность согласовать свойства пластовой газоконденсатной системы, используемые при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений с применением гидродинамических

симуляторов. Метод может эффективно использоваться для проектирования разработки месторождений как с применением композиционных моделей, так и - типа «black oil».

2. Получены значения параметров правила смешивания Хьюрона – Видаля для корректного описания фазовых равновесий в многокомпонентных углеводородных системах, находящихся в контакте с минерализованным раствором воды в коллекторе.
3. На основе моделирования трехфазного равновесия в многокомпонентной системе в процессе CVD предложен метод, позволяющий учитывать влияние минерализованного раствора воды на свойства природных газоконденсатных систем при разработке залежей.
4. Создан научно-методический подход к идентификации компонентного состава и PVT-свойств пластовых углеводородных флюидов двухфазных залежей при ограниченной исходной информации.

Основные защищаемые положения

1. Метод идентификации параметров PVT-модели пластовой газоконденсатной системы, позволяющий с высокой точностью воспроизводить основные результаты экспериментальных исследований.
2. Значения параметров правила смешивания Хьюрона – Видаля для корректного описания фазовых равновесий в многокомпонентных углеводородных системах, находящихся в контакте с минерализованным раствором воды.
3. Метод, позволяющий учитывать влияние минерализованного раствора воды на свойства природных газоконденсатных систем при разработке залежей.
4. Научно-методический подход к идентификации компонентного состава и PVT-свойств пластовых углеводородных флюидов двухфазных залежей при ограниченной исходной информации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанный метод создания адекватной PVT-модели природной углеводородной газоконденсатной смеси может успешно применяться для построения PVT-моделей газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. Метод может быть использован в любых специализированных симуляторах. В процессе работы над диссертацией автор апробировал созданный метод для газоконденсатных систем с различным содержанием стабильного конденсата в пластовом газе (от среднеконденсатных до уникальноконденсатных), в том числе для Кынского, Уренгойского, Астраханского, Карачаганакского, Фахировского, Пеляткинского, Вуктыльского месторождений. Разработанная методика также включена в программу курса «PVT-свойства пластовых флюидов» по повышению квалификации

сотрудников компании ПАО «Газпром нефть», а также студентов вузов, проходящих стажировку в ООО «Газпромнефть НТЦ».

Полученные значения параметров правила смешивания Хьюрона – Видаля позволяют с высокой точностью моделировать фазовое равновесие в многокомпонентных углеводородных системах, содержащих воду.

Разработанный в диссертации метод, учитывающий влияние минерализованного раствора воды на PVT-свойства природной газоконденсатной системы, апробирован с помощью созданного автором программно-вычислительного комплекса для описания PVT-свойств пластовых смесей Астраханского, Уренгойского и Пеляткинского месторождений. При этом моделирование проводилось как с учетом наличия минерализованного раствора воды в системе, так и в предположении его отсутствия.

Предложенный научно методический подход к идентификации компонентного состава и PVT-свойств пластовых флюидов при ограниченной исходной информации получил промышленное внедрение при проектировании разработки месторождений Русанда (Rusanda) и Царичанское ПАО «Газпром нефть».

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались на следующих конференциях:

1. На 55-ой научной конференции Московского физико-технического института, г. Долгопрудный, 21-25 ноября 2012 г.
2. На третьей научно-технической конференции молодых специалистов ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург, 3-4 июля 2014 г.
3. На международной конференции общества инженеров нефтегазовой промышленности SPE «Russian oil & gas», г. Москва, 14-16 октября 2014 г.
4. На четвертой научно-технической конференции молодых ученых ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург, 2-3 июля 2015 г.
5. На Российской нефтегазовой технической конференции SPE, г. Москва, 26-28 октября 2015.
6. На 58-ой научной конференции Московского физико-технического института, г. Долгопрудный, 23-28 ноября 2015.

Публикации

Основные результаты выполненных исследований опубликованы в 13 печатных работах, в том числе 9 работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 149 наименований. Изложена на 130 страницах, в том числе содержит 41 рисунок и 31 таблицу.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю, доктору технических наук, профессору А.И. Брусиловскому за конструктивное обсуждение основных положений диссертационной работы.

Автор выражает благодарность коллективу кафедры Прикладной механики Московского физико-технического института, а также руководству и коллегам из ООО «Газпромнефть НТЦ» за внимание и поддержку в процессе работы над диссертацией.

Автор выражает благодарность ООО «Энергоавтоматика» за поддержку во время работы над диссертационной работой.

Автор выражает признательность К.В. Торопову за введение в проблематику PVT-моделирования.

ГЛАВА 1 Теоретические основы создания PVT-моделей природных углеводородных систем

1.1. Базовые положения о фазовом равновесии в многокомпонентных системах

На сегодняшний день при прогнозировании и мониторинге разработки месторождений на основе математического моделирования расчет термодинамических (PVT-) свойств природных углеводородных систем основывается на принципе локального термодинамического равновесия. В связи с этим, кратко изложим основные положения термодинамики многокомпонентных систем, используемые для моделирования их фазового состояния.

1.1.1. Химический потенциал

Важной особенностью природных углеводородных смесей является их многокомпонентность, а также возможность изменения состава сосуществующих фаз в процессе разработки месторождений. Иными словами, фазы смесей природных углеводородов – это открытые системы. Из-за изменения количества вещества в открытой системе может изменяться ее внутренняя энергия U (а также другие характеристические функции). Вследствие этого теория фазовых равновесий основана на применении понятия химического потенциала μ , который представляет собой энергию добавления частицы в систему без совершения работы. Для i -ой компоненты смеси химический потенциал определяется следующим образом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j,j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j,j \neq i}}, \quad (1.1)$$

где U , S , V , G – внутренняя энергия, энтропия, объем и энергия Гиббса системы; n_i – число молей i -ой компоненты в смеси; T , p – температура и давление в системе.

Химический потенциал является видом движущей силы при диффузии веществ. Диффузия протекает из области больших значений их химического потенциала в область, где значения меньше. Поэтому отличие химических потенциалов вещества в разных сосуществующих фазах определяет направление массообмена между ними. Вследствие этого химический потенциал играет такую же важную роль в физико-химических процессах, какую играет давление в механических.

Химический потенциал компоненты смеси – интенсивная величина, то есть зависит от параметров состояния и компонентного состава системы, но не зависит от ее массы.

1.1.2. Условия термодинамического равновесия

Для любого конечного числа m фаз N -компонентной системы в состоянии термодинамического равновесия соблюдаются следующие условия [1]:

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(m)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(m)} \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)}, i = \overline{1, N} \end{array} \right., \quad (1.2)$$

где $T^{(1)}, \dots, T^{(m)}, p^{(1)}, \dots, p^{(m)}$ – температура и давление в фазах; $\mu_i^{(1)}, \dots, \mu_i^{(m)}$ – химические потенциалы i -ой компоненты в фазах.

Систему равенств (1.2) называют условиями диффузионного равновесия, так как они определяют равновесное распределение долей компонент между сосуществующими фазами. При равенстве химических потенциалов компоненты в сосуществующих фазах данная компонента не может переходить через границу фаз. Если химические потенциалы по обе стороны границы фаз различны, то возникает поток вещества компоненты из системы с большим химическим потенциалом в граничащую систему с меньшим его значением. Следовательно, разность химических потенциалов характеризует меру способности вещества компоненты переходить из одной системы (фазы) в другую.

Второе и третье условия в системе (1.2) соответствуют случаю, когда капиллярные силы между фазами равны нулю и отсутствует поле потенциальных сил, в частности, гравитационное поле. Эти требования удовлетворяются в подавляющем большинстве задач по моделированию PVT-свойств природных углеводородных систем при разработке и эксплуатации месторождений.

1.1.3. Летучесть и коэффициент летучести

Для того, чтобы сохранить простую связь между изотермическими изменениями химического потенциала и мерой способности вещества переходить из одной системы в другую, Г. Льюис (G.N. Lewis) в 1901 году ввел в термодинамику термин «летучесть» f , называемую также фугитивностью (от fugacity). Для чистого вещества летучесть определяется следующим образом [1,2]:

$$RT \ln \frac{f_i^{(2)}}{f_i^{(1)}} = \mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}, \quad (1.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $\mu_i^{(1)}, \mu_i^{(2)}$ – химические потенциалы i -ой компоненты в двух состояниях; $f_i^{(1)}, f_i^{(2)}$ – летучести i -ой компоненты в этих состояниях.

Отметим несколько свойств летучести:

- $[f] = [p]$ – то есть, давление и летучесть имеют одинаковую размерность;
- $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$ – летучесть чистого вещества по мере уменьшения давления в системе

приближается к величине давления. То есть в случае идеального газа $f = p$.

Из уравнения (1.3) следует, что равенство химических потенциалов i -ой компоненты в сосуществующих фазах эквивалентно равенству летучестей этой компоненты в этих фазах. Следовательно, условия фазового равновесия можно переписать в следующем виде:

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(m)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(m)} \\ f_1^{(1)} = f_1^{(2)} = \dots = f_1^{(m)} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ f_N^{(1)} = f_N^{(2)} = \dots = f_N^{(m)} \end{cases}, \quad (1.4)$$

где m – число фаз; N – число компонент в системе.

Из (1.1) и (1.3), при условии постоянной температуры T и компонентного состава в системе n_i , путем математических преобразований, основываясь на общих положениях термодинамики многокомпонентных систем, получаем выражение для расчета летучести i -ой компоненты системы [1]:

$$f_i = \exp \left\{ \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,j \neq i} - \frac{1}{V} \right] dV + \ln \frac{n_i RT}{V} \right\}. \quad (1.5)$$

Равенство (1.5) применяется для получения выражений летучести i -ого компонента N -компонентной смеси при использовании уравнения состояния вида $p = p(T, V, n_1, \dots, n_N)$.

Понятие коэффициента летучести i -ой компоненты φ_i определяется следующим выражением:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i p}, \quad (1.6)$$

где x_i – мольная доля i -ой компоненты в смеси, $x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}$.

По аналогии с чистым веществом значение летучести компоненты смеси приближается к значению парциального давления при приближении реальной смеси к идеальному газу, следовательно:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i p} = 1. \quad (1.7)$$

На основе (1.6) получается выражение для коэффициента летучести компоненты смеси:

$$\ln \varphi_i = \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,j \neq i} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln(Z), \quad (1.8)$$

где Z – Z -фактор или коэффициент сверхсжимаемости, который определяется следующим образом:

$$Z \equiv \frac{pV}{nRT}. \quad (1.9)$$

Также при вычислении коэффициента летучести i -ой компоненты φ_i в термодинамике пользуются еще одним соотношением [1]:

$$RT \ln \varphi_i = \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp . \quad (1.10)$$

Здесь \bar{v}_i – парциальный мольный объем i -ой компоненты смеси, который определяется следующим образом:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} . \quad (1.11)$$

1.1.4. Правило фаз Гиббса

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет зависимость между числом интенсивных переменных (T, p, μ_i), определяющих состояние находящейся в равновесии термодинамической системы, а также числом фаз и числом компонент в системе. Если система состоит из N компонент, каждая из которых присутствует в m фазах, то состояние термодинамического равновесия данной системы, согласно (1.4), характеризуется $(m - 1)$ попарных равенств для температур, $(m - 1)$ попарных равенств для давлений в фазах и $N \times (m - 1)$ попарных равенств для летучестей (химических потенциалов) компонент в фазах. Поэтому общее число уравнений $(m - 1) \times (N + 2)$. Разность между числом независимых интенсивных переменных в фазах системы $m \times (N + 1)$ (так как между интенсивными переменными есть связующее уравнение Гиббса – Дюгема (1.59) и числом равенств, характеризующих фазовое равновесие, определяет число степеней свободы F :

$$F = m(N + 1) - (m - 1)(N + 2) = N - m + 2 . \quad (1.12)$$

Равенство (1.12) называют правилом фаз Гиббса.

Правило фаз Гиббса позволяет ответить на вопрос о том, какое число независимых переменных системы необходимо для однозначного определения остальных переменных, характеризующих данную систему, а также каково максимально возможное число сосуществующих фаз в системе с заданным числом компонент.

Также с помощью правила фаз возможно определить максимально возможное число сосуществующих фаз в системе при заданном компонентном составе. Оно достигается, когда система невариантная, то есть значение F равно 0.

Именно следствием данного правила является возможность при использовании моделей типа «black oil» (псевдобинарная модель) ограничиваться зависимостями свойств флюидов от давления при неизменной пластовой температуре.

Как отмечается в [1], при решении многих задач разработки и эксплуатации месторождений природных нефтей и газов требуется определить не только составы сосуществующих фаз, но и количественные соотношения между фазами. Равенство, определяющее число степеней свободы при решении подобных задач, имеет следующий вид:

$$F = [m(N + 1) + m + N] - [(m - 1)(N + 2) + N + 1] = N + 1 . \quad (1.13)$$

Таким образом, задача расчета фазового равновесия N -компонентной системы является определенной, если заданы рабочие давление p и температура T , а также мольные концентрации n_i ($N - 1$) компонентов системы. В результате решения такой задачи рассчитываются компонентные составы сосуществующих фаз, на которые расслаивается заданная система и доля каждой из них в системе.

1.1.5. Константы равновесия. Закон Рауля

Предположим у нас есть N -компонентная смесь с известным компонентным составом z_i . При определенных термобарических условиях она может находиться в двухфазном парожидкостном равновесии. Отношение мольной доли i -ой компоненты в паровой фазе y_i к ее мольной доле в жидкой фазе x_i называют константой равновесия (коэффициентом распределения) i -ой компоненты углеводородной смеси K_i , то есть

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}. \quad (1.14)$$

Так как паровая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии, для них выполняется система равенств (1.4), согласно которой летучести каждой компоненты в паровой и жидкой фазах равны друг другу:

$$f_i^v(T, p, y_1, \dots, y_N) = f_i^L(T, p, x_1, \dots, x_N). \quad (1.15)$$

Здесь верхние индексы v и L обозначают паровую (vapor) и жидкую (liquid) фазы соответственно.

Предположим, паровая фаза подчиняется законам идеального газа (например, рассматриваем природную углеводородную многокомпонентную систему при стандартных условиях). Тогда будет выполняться следующее равенство (см. [1.1.3](#)):

$$f_i^v(T, p, y_1, \dots, y_N) = y_i p. \quad (1.16)$$

Пусть жидкая фаза – идеальный раствор, то есть $V(p, T, n) = \sum_{i=1}^N n_i v_i(T, p)$, где $v_i(T, p)$ мольный объем i -ой компоненты в чистом состоянии [1,3]. Тогда для идеального раствора выполняется следующее равенство:

$$f_i^L(T, p, x_1, \dots, x_N) = x_i f_i^L(T, p). \quad (1.17)$$

Следовательно, в предположении идеальности паровой и жидкой фаз выполняется равенство:

$$y_i p = x_i f_i^L(T, p). \quad (1.18)$$

При давлении, равном давлению насыщенного пара чистого i -ого вещества p_{si} , летучесть i -ой компоненты паровой фазы будет равняться:

$$f_i^v(T, p, y_1, \dots, y_N) = p_{si}. \quad (1.19)$$

Поскольку при парожидкостном равновесии чистого i -ого вещества $f_i^v(T, p_{si}) = f_i^L(T, p_{si})$, то $f_i^L(T, p_{si}) = p_{si}(T)$.

Предположим, что и при давлении p , не равном $p_{si}(T)$, летучесть чистого i -ого вещества в жидкой фазе при температуре T равна летучести этого вещества при той же температуре T и давлении насыщенного пара, то есть $f_i^L(T, p) = p_{si}(T)$.

При сделанных допущениях из (1.18) следует закон Рауля:

$$y_i p = x_i p_{si}(T). \quad (1.20)$$

Равенство (1.20) используется при решении задач парожидкостного равновесия многокомпонентных систем.

Из закона Рауля (1.20) с учетом определения (1.14) получаем следующее выражение для идеальных констант равновесия i -ой компоненты:

$$K_i = \frac{p_{si}(T)}{p}, \quad (1.21)$$

т.е. при принятых предположениях коэффициент распределения зависит только от общего давления и давления насыщенного пара чистой i -ой компоненты при данной температуре.

Если соблюдается закон Рауля, то на значения K_i не влияет то, с какими другими компонентами и в какой пропорции i -ый компонент образует смесь. Отсюда и возник термин «константа равновесия». В реальности паровая и жидкая фазы подчиняются закону Рауля лишь при низких давлениях, и значения констант равновесия зависят не только от термобарических условий, но и от состава смеси. Поэтому константы равновесия, определенные по формуле (1.21), называются идеальными. Они применяются, как начальные приближения при решении задач парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, а также применяются в данной работе для оценки состава одной из фаз по известному составу другой фазы при стандартных термобарических условиях (см. главу 4).

Для определения значения упругости насыщенных паров i -ой компоненты Вильсоном (Wilson) [4] была предложена следующая корреляционная зависимость:

$$p_{si}(T) = \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] p_{ci}, \quad (1.22)$$

где T_{ci} , p_{ci} , ω_i – критическая температура, критическое давление и ацентрический фактор i -ой компоненты.

С использованием формулы (1.22) идеальная константа равновесия для произвольной компоненты будет рассчитываться по следующей формуле:

$$K_i = \frac{\exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]}{\frac{p}{p_{ci}}}. \quad (1.23)$$

1.2. Кубические уравнения состояния

В современной инженерной практике при математическом моделировании парожидкостного равновесия многокомпонентных углеводородных смесей применяются, в основном, единые для описания системы уравнения состояния. Расчет фазового равновесия с использованием уравнений состояния основан на строгом применении классических положений термодинамики многокомпонентных систем – равенстве химических потенциалов (летучестей) компонент смеси во всех сосуществующих фазах.

На основе использования кубических уравнений состояния можно рассчитать не только компонентные составы и долю равновесных фаз, но и их PVT-свойства. К преимуществам применения уравнений состояния также относится возможность расчета фазового равновесия смесей, состоящих как из углеводородов различного строения, так и многих неуглеводородных веществ. Использование уравнений состояния позволяет моделировать не только двухфазное парожидкостное равновесие, но и многофазное равновесие (например, пар – жидкость – жидкость, (см. [главу 3](#))).

Отметим, что моделирование PVT-свойств природных углеводородных систем с помощью уравнения состояния возможно в широком диапазоне изменения давлений и температур, что является важным аспектом при прогнозировании и мониторинге разработки месторождений нефти и газа, где давление в пласте может достигать десятков МПа, а температура - достигать двухсот градусов по Цельсию.

1.2.1. Основные уравнения состояния

Кубические уравнения состояния, используемые для моделирования PVT-свойств нефтегазоконденсатных систем, основаны на знаменитом уравнении состояния Ван-дер-Ваальса для реальных газов [5], предложенным им в 1873 году:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.24)$$

где a – параметр уравнения состояния, учитывающий притяжение между молекулами, b – параметр уравнения состояния, учитывающий объем молекул, v – мольный объем.

За более чем 100 лет было разработано большое количество полуэмперических кубических уравнений состояния Ван-дер-Ваальсовского типа для описания свойств систем природных углеводородов. Кратко рассмотрим некоторые из них.

1.2.1.1. Двухпараметрическое кубическое уравнение состояния Соаве – Редлиха - Квонга

Первым распространенным кубическим уравнением состояния было опубликованное в 1949 году уравнение состояния Редлиха – Квонга (Redlich – Kwong) [6]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}. \quad (1.25)$$

Уравнение состояния Редлиха - Квонга широко использовалось для расчета свойств паровой (газовой) фазы как чистых веществ, так и смесей парафиновых углеводородов. Но при описании жидкой фазы и смесей веществ, состоящих из молекул различного строения, погрешность расчета была высока. Совершенствованию уравнения состояния Редлиха – Квонга посвящено большое число исследований. Среди них стоит отметить работы Вильсона (Wilson) [7], а также Чу (Chue) и Прауснитца (Prausnitz) [8].

В 1972 году Соаве (Soave) модифицировал уравнение состояния Редлиха – Квонга, и новое уравнение состояние получило название Соаве – Редлиха – Квонга [9]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}, \quad (1.26)$$

Также Соаве в 1979 году предложил модификацию уравнения состояния Редлиха – Квонга для веществ с ярко выраженной полярностью (таких, как вода, спирт и т.п.) [10]. Модифицированное Соаве уравнение состояния Редлиха – Квонга позволило улучшить моделирование PVT-свойств не только паровой фазы, но и газированной жидкой фазы.

1.2.1.2. Двухпараметрическое кубическое уравнение состояния Пенга - Робинсона

В 1976 году Робинсон (Robinson) и Пенг (Peng) [11] разработали модификацию уравнения Ван-дер-Ваальса, получившую широчайшее применение в инженерной практике моделирования процессов разработки и эксплуатации месторождений природного газа и нефти, транспорта и переработки систем природных углеводородов. Уравнение имеет следующий вид:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}. \quad (1.27)$$

Проведенный в [1] анализ показал, что из опубликованных к концу 80-х годов кубических уравнений состояния наиболее точным является двухпараметрическое уравнение состояния Пенга – Робинсона. Однако при использовании данного уравнения состояния погрешность в расчетах плотности жидкой фазы и - газовой фазы при повышенных давлениях оставалась значительной.

1.2.1.3. Поправка Пенелё или третий параметр кубических уравнений состояния

С целью улучшить описание PVT-свойств как паровой, так и жидкой фаз, в 1982 году Пенеле (Peneloux), Рэузи (Rauzy) и Фризи (Freze) [12] предложили использовать идею Мартина (Martin) [13] о «расщеплении» расчета фазового равновесия и вычислении плотности фаз. В качестве объекта Пенеле и др. взяли уравнение состояния Соаве – Редлиха – Квонга. В 1988 году тот же подход, но уже для уравнения Пенга – Робинсона, реализовали Явери (Jhaveri) и Юнгрен (Youngren) [14]. Главная идея здесь заключается в линейной «поправке» рассчитанного

по уравнению состояния мольного объема фазы на определенную величину. Таким образом «правильный» объем фазы и, соответственно, ее плотность вычисляются после расчета фазового равновесия. Подход основан на том, что и после поправки мольного объема равновесных фаз равенство летучестей компонент системы в сосуществующих фазах сохраняется. То есть можно вначале рассчитать фазовое равновесие, а затем уточнить значения мольных объемов фаз.

В итоге благодаря введению третьего параметра в уравнение состояния Пенга – Робинсона, оно стало с высокой точностью рассчитывать не только фазовое равновесие в природных углеводородных системах, но и - основные PVT-свойства системы. На данный момент трехпараметрические кубические уравнения состояния Пенга–Робинсона и Соаве–Редлиха–Квонга являются наиболее популярными при расчете PVT-свойств нефтегазоконденсатных систем.

1.2.1.4. *Обобщенные кубические уравнения состояния*

Одним из направлений развития кубических уравнений состояния, начиная с 1979 года, было увеличение числа коэффициентов в члене, характеризующем действие сил притяжения. В итоге было разработано множество подобных уравнений состояния: Брусиловским[15], Харменсом (Harmens) и Кнаппом (Knapp)[16], Мартином [13], Шмидтом (Schmidt) и Вензелем (Wenzel) [17] и другими. У каждого из этих уравнений есть свои достоинства. Так, например, обобщенное уравнение состояния, разработанное А.И. Брусиловским, позволяет с большей точностью, чем двухпараметрическое уравнение состояния Пенга – Робинсона, рассчитывать плотность фаз (следовательно, и Z-фактор). Эти уравнения состояния получили применение при расчете PVT-свойств природных углеводородных смесей различных месторождений нефти и газа. Все эти уравнения Ван-дер-Ваальсовского типа являются частными формами четырехкоэффициентного уравнения состояния следующего вида:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+d)}. \quad (1.28)$$

1.2.1.5. *Новые тенденции в развитии уравнений состояния*

На сегодняшний день для решения инженерных задач по расчету парожидкостного равновесия и PVT-свойств в природных углеводородных системах чаще всего используют трехпараметрические уравнения состояния Пенга – Робинсона и Соаве – Редлиха – Квонга. Они с высокой точностью рассчитывают свойства системы и запрограммированы практически во всех специализированных симуляторах.

Поэтому, начиная с конца 80-х годов, большее внимание уделяется уравнениям состояния, способным описывать поведение системы в специфических условиях или способных описывать

нестандартные природные углеводородные системы. Например, предложенное в 1988 году Доно (Donohue) и Вималчандом (Vimalchand)[18] уравнение состояния позволяет лучше описывать силы отталкивания, появляющиеся в системе при высоких давлениях.

Для моделирования фазового равновесия между углеводородными, способными одновременно сосуществовать в нескольких жидких (твердых) фазах, например, «нефть – асфальтены» было разработано уравнение состояния ПС-САФТ (PC-SAFT) (Чапман (Chapman) и др., 1988[19] и 1990 гг. [20], Гросс (Gross) и Садовски (Sadowski), 2001 г. [21]).

Существует ряд методов, созданных для моделирования фазовых равновесий в углеводородных системах, содержащих воду. Эти методы используют или модификации существующих уравнений состояния (Сореид (Soreide) и Витсон (Whitson)[22], Хьюрон (Huron) и Видаля (Vidal)[23], Кабади (Kabadi) и Даннер (Danner)[24], Панагиотопулос (Panagiotopoulos) и Рид (Reid)[25], Ессен (Jessen) и Хурттия (Hurttia)[26]) или новые уравнения состояния (Ли(Li) и Нгием (Nghiem) [27], Михель (Michel) и Хупер (Hooper) [28], Харви (Harvey) и Прауснитц [29]).

Обзор существующих уравнений состояния (как кубических, так и иных) проведен в монографиях Брусиловского [1], Витсона [30], Педерсен[31], Ахмеда (Т. Ahmed) [32], Даниша[33], а также – в работе Вея (Wei) и Садуса (Sadus) [34] (2000 г.).

1.2.2. Трехпараметрическое кубическое уравнение состояния Пенга - Робинсона

Рассмотрим более подробно трехпараметрическое кубическое уравнение состояния Пенга – Робинсона [11,14], которое в дальнейшем используется в данной работе для расчета фазовых равновесий и построения PVT-моделей пластовых углеводородных систем.

Уравнение состояния Пенга – Робинсона имеет следующий вид:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1.29)$$

где a и b – параметры уравнения состояния; p , T – рабочее давление и температура; v – мольный объем.

Параметры уравнения состояния a и b для чистого вещества определяются следующим образом:

$$a = \Omega_a \frac{T_c^2 R^2}{p_c} \alpha, \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c}, \quad (1.30)$$

где p_c , T_c – критическое давление и критическая температура; $\Omega_a = 0.45724$; $\Omega_b = 0.0778$. Эти значения определены равенством нулю первой и второй частных производных давления по мольному объему в критической точке. Отметим, что вещество в критической точке (при критическом давлении и критической температуре) находится в таком состоянии, при котором паровая фаза имеет одинаковые свойства с сосуществующей жидкой фазой.

Параметр α рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2. \quad (1.31)$$

$$\text{Если } \omega \leq 0.49, \text{ то } m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2; \quad (1.32)$$

$$\text{Если } \omega > 0.49, \text{ то } m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3, \quad (1.33)$$

где ω - ацентрический фактор (введен Питцером (Pitzer) в 1955 году[35]) показывает, насколько форма молекулы вещества отличается от сферической. По определению ацентрический фактор вычисляется по формуле:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{p^{sat}}{p_c} \right)_{T=0.7T_c}, \quad (1.34)$$

где p^{sat} - давление насыщения вещества при температуре T .

Третий параметр уравнения состояния c вводится для корректировки мольного объема после расчета фазового равновесия в системе (см. п. [1.2.1.3](#)):

$$\bar{v} = v - c, \quad c = sb, \quad (1.35)$$

где v - мольный объем, полученный в результате решения уравнения состояния и используемый при решении задач фазового равновесия; \bar{v} - уточненный мольный объем, который используется для расчета плотности фаз после решения задачи фазового равновесия; s - шифт-параметр (от shift - сдвиг) вещества.

Следует особо отметить, что учет параметра c уравнения состояния не влияет на расчет фазового равновесия, то есть поправка к мольному объему вводится уже после решения задачи парожидкостного равновесия и определения составов фаз. Главной причиной для ввода третьего параметра (c) в уравнение состояния Пенга - Робинсона являлась необходимость более точного расчета плотности фаз при заданных термобарических условиях. Поэтому при решении уравнения состояния, вычислении летучестей и определении состава равновесных фаз параметр c не используется. Использование шифт-параметра в уравнении состояния Пенга - Робинсона позволяет рассчитывать плотность фаз с более высокой точностью.

Более удобной формой уравнения состояния (1.29) является его запись через Z -фактор или коэффициент сверхсжимаемости. Так как по определению $Z = pv/RT$, то уравнение состояния Пенга - Робинсона (1.29) запишется в следующем виде:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (1.36)$$

$$A = a \frac{p}{(RT)^2}, \quad B = b \frac{p}{RT}. \quad (1.37)$$

Так как уравнение состояния Пенга-Робинсона можно представить в виде полинома третьей степени относительно мольного объема v или Z -фактора, то уравнение (1.36) можно решить аналитически (например, используя формулу Кардано[36]) и получить точное решение.

Перейдем к рассмотрению многокомпонентных систем, так как все природные углеводородные системы состоят из множества как углеводородных, так и неуглеводородных компонент. Для многокомпонентных систем стандартным для вычисления параметра A уравнения состояния является использование классического правила смешивания, а для расчета B , c – линейного (правила аддитивности):

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}), B = \sum_{i=1}^N z_i B_i, c = \sum_{i=1}^N z_i s_i b_i, \quad (1.38)$$

где A_i и B_i вычисляются по формулам (1.37), а a_i и b_i - по формулам (1.30) для каждой компоненты соответственно; z_i , z_j – мольные доли i -ой и j -ой компоненты в системе; N – количество компонент в системе; k_{ij} – коэффициент парного взаимодействия между i -ой и j -ой компонентами, $k_{ij} = k_{ji}$.

Для уравнения состояния Пенга – Робинсона, при использовании классического правила смешивания для параметра A , выражение для расчета коэффициента летучести i -ой компоненты смеси после применения формул (1.8) или (1.10) будет иметь следующий вид:

$$\ln(\varphi_i) = \ln\left(\frac{f_i}{z_i p}\right) = \frac{B_i}{B}(Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N z_j A_{ij}\right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right], \quad (1.39)$$

где $A_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{A_i A_j}$.

Z -фактор в критической точке для уравнения состояния Пенга – Робинсона равен 0.3074.

1.3. Исходные данные, необходимые для применения уравнения состояния, и методы их определения

Перед тем как перейти к использованию уравнения состояния, нужно задать значения всех параметров, которые требуются для расчета его коэффициентов. Для этого необходимо задать мольные доли и свойства компонент смеси (критическое давление, критическую температуру, ацентрический фактор), а также определить коэффициенты парного взаимодействия между компонентами системы. Для вычисления PVT-свойств после расчета фазового равновесия также необходимо знать молекулярную массу компонент системы и их шифт-параметры.

Поэтапно рассмотрим, каким образом можно получить исходную информацию для использования уравнения состояния.

1.3.1. Компонентный состав природных углеводородных смесей

Природные углеводородные смеси (нефть, газ) состоят из ряда индивидуальных веществ, называемых компонентами. Содержание компонент в углеводородных смесях может варьироваться в широком диапазоне от месторождения к месторождению. Компонентный состав и термобарические условия залежи определяют ее тип – нефть или природный газ.

Природные газы и нефти могут состоят из легких («газовых») компонент, которые при стандартных условиях ($p = 0.101325$ МПа, $T = 20$ °С) находятся в газовой фазе, и тяжелых

компонент, которые при стандартных условиях находятся в виде жидкости (от пентана до гексадекана) и твердого вещества (тяжелее гексадекана). Так как в состав нефтяных и газоконденсатных углеводородных смесей могут входить сотни углеводородных компонент и их изомеров, то компоненты, начиная с гексанов (C_6H_{14}) принято объединять во фракции. Фракция – это псевдокомпонента, объединяющая группу компонент и характеризующаяся единым набором свойств, таких как молекулярная масса, критические параметры и др.

Компонентный состав углеводородной системы определяется в лаборатории с помощью хроматографического анализа [30][31]. Согласно ОСТ [37] компонентный состав пластовой углеводородной системы должен быть определен по следующим компонентам: азот (N_2), диоксид углерода (CO_2), редкие газы (допускается в сумме с азотом), сероводород (H_2S), метан (C_1H_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутаны (C_4H_{10}), пентаны (C_5H_{12}), сумма C_6 (гексаны), сумма C_7 (гептаны), остаток C_{8+} . Неуглеводородные компоненты и углеводороды до бутанов включительно относятся к газовым компонентам, а углеводородные компоненты от пентанов (C_5H_{12}) и выше - к тяжелым компонентам.

Общепринято для названия углеводородных компонент использовать не полную химическую формулу, а только количество атомов углерода в составе. Например, вместо CH_4 пишут C_1 , а остаток, или самую тяжелую фракцию, принято обозначать со знаком «+», например, C_{7+} .

Компонентный состав с помощью хроматографического анализа определяют в массовых долях и далее, с использованием молекулярной массы компонент, пересчитывают в мольные доли. Сумма как мольных, так и массовых, долей всех компонент системы равна 1 или 100 %. При этом во всех технических отчетах и проектных документах указывается мольный компонентный состав смеси. Для пересчета массовых долей в мольные используется следующая формула:

$$z_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{w_j}{M_j}}, \quad (1.40)$$

где z_i , w_i , M_i – мольная доля, массовая доля и молекулярная масса i -ой компоненты в системе соответственно.

Именно мольный компонентный состав смеси используется при решении задач фазового равновесия с применением уравнения состояния и является важной первичной информацией о природной углеводородной системе. Стоит отметить, что природные газы и нефти каждого из месторождений - это уникальные пластовые смеси с уникальным компонентным составом.

1.3.2. Свойства индивидуальных компонент смеси

При решении уравнения состояния для каждой компоненты смеси необходимо задать молекулярную массу M , критическое давление p_c , критическую температуру T_c , ацентрический фактор ω .

Молекулярная масса M , критическое давление p_c , критическая температура T_c , ацентрический фактор ω для углеводородных (C_1 - C_5) и неуглеводородных (N_2 , H_2S , CO_2) компонент определены однозначно на основе экспериментальных исследований. Значения этих параметров для чистых компонент приведены в Таблице 1.1 [38].

Таблица 1.1. Свойства чистых компонент природных углеводородных смесей [38]

<i>Название компоненты</i>	<i>Молярная масса, кг/кмоль</i>	<i>Критическое давление, МПа</i>	<i>Критическая температура, °С</i>	<i>Ацентрический фактор</i>
Азот (N_2)	28.013	3.394	-146.95	0.0400
Диоксид углерода (CO_2)	44.010	7.387	31.55	0.2250
Сероводород (H_2S)	34.076	8.937	100.45	0.1000
Метан (C_1)	16.043	4.604	-82.55	0.0130
Этан (C_2)	30.070	4.884	32.28	0.0986
Пропан (C_3)	44.097	4.246	96.65	0.1524
Изо-Бутан (iC_4)	58.124	3.648	134.95	0.1848
Н-Бутан (nC_4)	58.124	3.797	152.05	0.2010
Изо-Пентан (iC_5)	72.151	3.389	187.25	0.2270
Н-Пентан (nC_5)	72.151	3.370	196.45	0.2510

Значения свойств компонент, приведенные в таблице 1.1, при решении задач по расчету фазового равновесия и определению PVT-свойств сосуществующих фаз не изменяются.

Шифт-параметр компонент s , в отличие от других свойств, не определен однозначно и может вычисляться с помощью корреляций. Подробнее об этом будет сказано в пункте [1.3.3.](#)

1.3.3. Свойства фракций

В отличие от свойств чистых компонент, свойства фракций, входящих в состав природных углеводородных смесей, не определены однозначно. Это связано с тем, что в состав фракций, например, C_6 , может входить различное число изомеров гексана и в различном соотношении. Тем более это касается фракции остатка, в которую могут входить сотни

различных компонент и для каждой углеводородной смеси их количество и соотношение может быть абсолютно разным.

В связи с этим свойства фракций обычно рассчитываются с использованием различных корреляций (эмпирических зависимостей) и могут быть настраиваемыми параметрами при решении задач фазового равновесия и определения PVT-свойств сосуществующих фаз.

При лабораторных исследованиях природных углеводородных систем для фракций определяют плотность, молекулярную массу и интервал выкипания. Подробнее с методами определения свойств фракций можно ознакомиться в [30,31].

1.3.3.1. Критические параметры и ацентрический фактор

Как было сказано выше, для решения уравнения состояния необходимо задать значения критических параметров и ацентрического фактора для всех компонент системы. В связи с этим предложено множество различных корреляций (эмпирических зависимостей) для их расчета.

В этих корреляциях значения критических параметров фракций и их ацентрического фактора зависят от различных параметров (молекулярной массы M , плотности ρ , температуры кипения T_b , характеристического фактора Ватсона (Watson) K_w и т.д.). Эти параметры могут быть определены в лаборатории или с использованием других корреляций.

Одним из основных параметров, используемых в корреляциях для расчета критических свойств фракций, является молекулярная масса. Ее значение в большинстве случаев приводятся в технических отчетах о результатах лабораторных исследований или рассчитывается, если разделение на фракции проводится с использованием математических методов (см. [1.3.4.1](#)).

Катц (Katz) и Фирузабади (Firoozabadi) [39] представили таблицу зависимости между температурой кипения, плотностью, молекулярной массой и SCN (число атомов углерода во фракции), которую позже Витсон [30] расширил для более тяжелых фракций (до C_{45+}), добавил значения характеристического фактора Ватсона, а также - значения критических параметров и ацентрического фактора, рассчитанные по корреляциям Кеслера (Kesler)– Ли (Lee) [40,41]. Данная таблица очень удобна для использования и позволяет оценить свойства фракций (см. [Приложение А](#)).

Рассмотрим, как, зная только молекулярную массу фракции, можно определить все ее свойства. Стоит отметить, что так как различные корреляции приведены в различных системах единиц, то стоит быть очень внимательными при использовании корреляций.

Для определения плотности фракции можно использовать корреляцию Сорейда (Soreide) [42], которая была получена после обработки 843 исследований из 68 пластов:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f(M_i - 66)^{0.13}, \quad (1.41)$$

где γ_i – относительная плотность нефти, $\gamma_i = \rho_{\text{нефти}}/\rho_{\text{воды}}$, $\rho_{\text{воды}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, C_f – коэффициент, значение которого лежит в интервале от 0.27 до 0.31.

Значение плотности фракции от молекулярной массы также можно оценить с использованием таблицы Катца и Фирузабади и ряда других корреляций [43].

Зная плотность фракции, можно рассчитать значение температуры кипения с применением корреляции Сорейда [42]:

$$T_b = 1928.3 - (1.695 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \times \exp[-(4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685 \gamma + 3.462 \times 10^{-3} M \gamma]. \quad (1.42)$$

Здесь T_b измеряется в °R (градусы Рэнкина, 1 K = 1.8 °R).

По определению, характеристический фактор Ватсона можно рассчитать по следующей формуле [44,45]:

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma}, \quad (1.43)$$

где T_b измеряется в °R.

Фактор Ватсона характеризует содержание в природной углеводородной системе ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Для ароматических углеводородов $K_w = 8.5 - 11$; для нафтеновых - $K_w = 11 - 12.5$, для парафинов $K_w = 12.5 - 13.5$.

Характеристический фактор Ватсона можно рассчитать по следующей аппроксимации [46]:

$$K_w \approx 4.5579 M^{0.15178} \gamma^{-0.84573}. \quad (1.44)$$

После того, как определены основные свойства фракции, можно с помощью различных корреляций рассчитать их критические параметры и ацентрический фактор.

Первые корреляции для расчета критических параметров были предложена Роессом (Roess) еще в 1936 году [47]. Далее в течение 80 лет было предложена большое количество корреляций для расчета критического давления и критической температуры, самыми популярными из них являются корреляции Кеслера – Ли [40], Риизи (Riazi) – Дауберта (Daubert) [48], Кэветта (Cavett) [49], Тву (Twu) [50], Ахмеда (Ahmed) [51], Винна (Winn) [52], Педерсен [53] и др. [54,55]. Подробнее с корреляциями для критических параметров можно ознакомиться в [Приложении Б](#).

После ввода в уравнение состояния Питцером в 1955 году ацентрического фактора (1.24), стали появляться корреляции по его определению для фракций. В большинстве корреляций ацентрический фактор зависит от критических параметров. Самыми популярными являются корреляции Эдмистера (Edmister) [56], Ли – Кеслера [41], Риизи – Аль-Саххафа (Al-Sahhaf) [57], Педерсен и др. Корреляции для ацентрического фактора приведены в [Приложении Б](#).

Обзору существующих методов определения критических параметров и ацентрического фактора тяжелых фракций природных углеводородных смесей посвящены публикации [58,59].

Существует ряд работ, посвященных выбору наилучшего набора корреляций для критических параметров и ацентрического фактора [60]. Так Гуо (Guo) и Ду (Du) [61] сравнили различные корреляции и рекомендовали для ацентрического фактора корреляцию Эдмистера и корреляцию Кэветта - для критических давления и температуры. Этот же набор корреляций рекомендуют Катц и Фирузабади [39]. Витсон [59] рекомендует использовать корреляции Риизи-Дауберта и Эдмистера. Авторы [60] рекомендуют набор корреляций Кэветта и Риизи-Аль-Саххафа. При этом самыми популярными остаются корреляции Кеслера и Ли, которые по умолчанию используются во многих специализированных программах, а также в таблице Катца и Фирузабади, расширенной Витсоном (см. [Приложение А](#)).

Фатеевым в 2015 [62] году было проведено сравнение расчета критических свойств фракций в зависимости от их молекулярной массы с помощью различных корреляций. Как видно из рисунка 1.1, для не очень тяжелых фракций практически все корреляции дают одинаковые значения критических параметров. По мере того, как молекулярная масса фракций увеличивается, расхождение в расчете критических параметров также увеличивается.

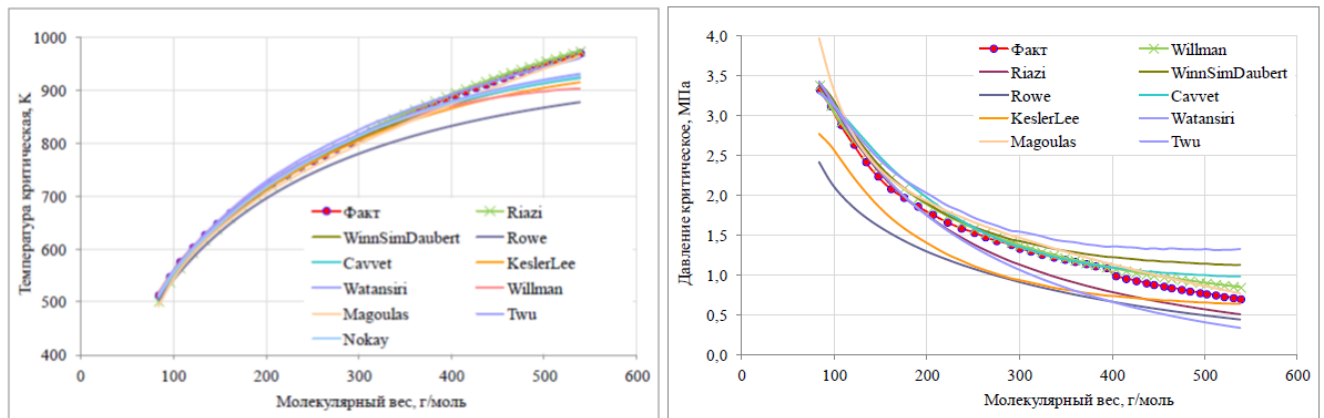


Рисунок 1.1. Сравнение результатов расчета критических параметров с помощью различных корреляций [62]

Автор диссертации предлагает альтернативный набор корреляций, а также метод определения критических параметров и ацентрического фактора для фракций смеси. Подробнее метод описан в [главе 2](#) данной диссертации.

1.3.3.2. Коэффициенты парного взаимодействия

Коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} – это эмпирические параметры, позволяющие учитывать особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси. Они необходимы для решения уравнения состояния и используются в классическом правиле смешивания для определения параметра A (1.38) уравнения состояния. Введение

коэффициентов k_{ij} существенно повышает точность расчета парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния.

Несколько свойств коэффициентам парного взаимодействия:

- $k_{ii} = 0$. Коэффициент парного взаимодействия между двумя любыми одинаковыми компонентами равен 0;
- $k_{ij} = k_{ji}$. Коэффициенты парного взаимодействия симметричны.

Коэффициенты парного взаимодействия определяются для всех пар компонент многокомпонентной системы путем адаптации PVT-модели к экспериментальным данным или с помощью различных корреляций. Для углеводородных компонент значения коэффициентов парного взаимодействия возрастают с увеличением различия в числе атомов углерода.

Рассмотрим различные методы расчета коэффициентов парного взаимодействия для природной углеводородной системы.

Таблица 1.2. Значения коэффициентов парного взаимодействия k_{ij} для уравнения состояния Пенга – Робинсона, определенные Брусиловским А.И. [1]

Компонент i	Компонент j						
	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	nC ₄
N ₂	0	0	0.130	0.025	0.010	0.090	0.095
CO ₂	0	0	0.135	0.105	0.130	0.125	0.115
H ₂ S	0.130	0.135	0	0.070	0.085	0.080	0.075
C ₁	0.025	0.105	0.070	0	0.005	0.010	0.010
C ₂	0.010	0.130	0.085	0.005	0	0.005	0.010
C ₃	0.090	0.125	0.080	0.010	0.005	0	0
nC ₄	0.095	0.115	0.075	0.010	0.010	0	0
nC ₅	0.100	0.115	0.070	0.030	0.010	0.020	0.005
nC ₆	0.110	0.115	0.070	0.030	0.020	0.005	0.005
nC ₇	0.115	0.115	0.060	0.035	0.020	0.005	0.005
nC ₈	0.120	0.115	0.060	0.040	0.020	0.005	0.005
nC ₉	0.120	0.115	0.060	0.040	0.020	0.005	0.005
nC ₁₀	0.125	0.115	0.055	0.045	0.020	0.005	0.005

В 1980 г. Брусиловским [15] были получены значения коэффициентов парного взаимодействия для всевозможных пар указанных веществ (N₂, CO₂, H₂S, C₁, C₂, C₃, nC₄, nC₅, ..., nC₁₀) для уравнения состояния Пенга – Робинсона (таблица 1.2). Значения коэффициентов из таблицы 1.2 подходят в качестве первого приближения при моделировании пластовых газоконденсатных систем.

Наряду с аналитически определенными значениями коэффициентов парного взаимодействия, существует несколько корреляций для их расчета между парами n-алканов. Самыми популярными из них являются корреляции Чу (Chue) и Прауснитц (Prausnitz) [63], Фендер (Fender) и Халси (Halsey) [64] и Тсонопулос (Tsonopoulos) [65]. В этих корреляциях значения коэффициентов парного взаимодействия являются функциями критических параметров и числа атомов углерода (single carbon number, SCN). Подробнее ознакомиться с корреляциями для коэффициентов парного взаимодействия можно в [Приложении В](#).

1.3.3.3. Шифт-параметр

Как уже говорилось выше, шифт-параметр s был введен в уравнение состояния с целью повысить точность моделирования плотностей сосуществующих фаз. Для уравнения состояния Пенга – Робинсона значения шифт-параметра для чистых компонент (Таблица 1.3.), а также корреляцию для расчета шифт-параметров фракций предложили Явери и Юнгрен [14].

Таблица 1.3. Значения шифт-параметров s_i чистых компонент для уравнения состояния Пенга - Робинсона [14]

N ₂	CO ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅
-0.1927	-0.0817	-0.1288	-0.1595	-0.1134	-0.0863	-0.0844	-0.0675	-0.0608	-0.0390

Значения s_i для фракций группы C₆₊ природной углеводородной системы предложено вычислять следующим образом:

$$s_i = 1 - \frac{A_0}{M_i^{A_1}}, \quad (1.45)$$

где A_0 и A_1 – коэффициенты, значения которых определяются по таблице 1.4.

Таблица 1.4. Значения коэффициентов для корреляции Явери и Юнгрена (1.54) [14]

Типы углеводородов	Коэффициент A_0	Коэффициент A_1
Парафиновые	2.258	0.1823
Нафтенковые	3.004	0.2324
Ароматические	2.516	0.2008

С использованием s_i рассчитывается третий параметр уравнения состояния c по формуле (1.35).

На рисунке 1.2 показана зависимость значений шифт-параметра компоненты от ее молекулярной массы.

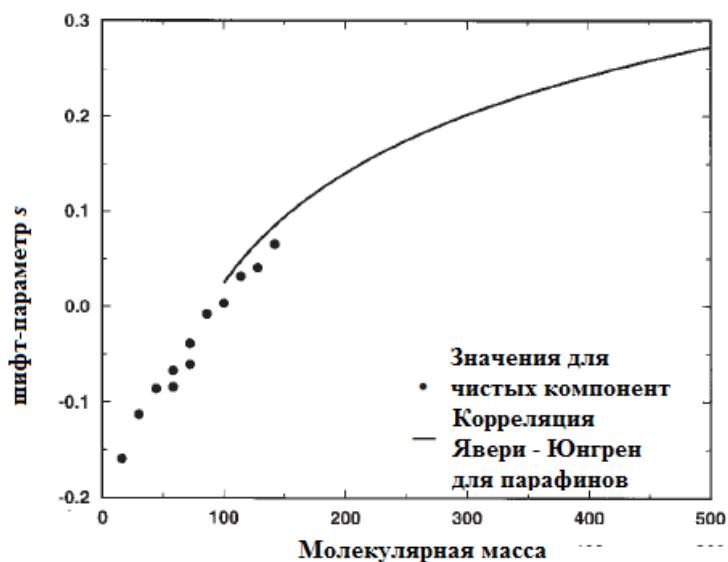


Рисунок 1.2. Значения шифт-параметра компоненты в зависимости от ее молекулярной массы [30]

В процессе построения PVT-модели и ее адаптации к экспериментальным данным значения шифт-параметров компонент и фракций могут варьироваться в широком диапазоне.

Таким образом, мы описали способы задания свойств компонент природной многокомпонентной смеси.

1.3.4. Разбиение остатка на фракции

При определении состава углеводородной смеси в лаборатории количество компонент, на которые разбивается углеводородная смесь, определяется разрешающей способностью хроматографа. Не так давно лабораторные отчёты о компонентном составе пластовой углеводородной системы ограничивались группой C_{6+} (гексаны и тяжелее) [66] или C_{7+} . В настоящее время в большинстве лабораторий определяют компонентный состав, как минимум до C_{12+} , а чаще до C_{36+} [67,68].

Тем не менее, иногда приходится встречаться с отчетами, в которых компонентный состав определен до фракции C_{7+} . Этого может быть недостаточно для построения адекватной PVT-модели пластовой углеводородной системы. Особенно это актуально для природных газоконденсатных углеводородных систем, где учет тяжелых фракций имеет большое значение при PVT-моделировании. В таких случаях приходится применять математические методы разбиения фракции остатка на дополнительные фракции или псевдофракции.

1.3.4.1. Метод гамма-распределения

Одним из самых популярных и удобных методов для разбиения фракции на несколько псевдофракций является метод гамма-распределения, предложенный К. Витсоном [46,69]. Рассмотрим данный метод подробнее.

Метод гамма-распределения является трехпараметрической моделью для описания мольного распределения доли фракций в системе в зависимости от молекулярной массы. Как известно, для природных углеводородных систем мольная доля тяжелых компонент в смеси уменьшается с увеличением их молекулярной массы. Витсон в 1983 году [46] предложил для определения мольной доли фракций использовать гамма-функцию распределения вероятностей, зависящую от ее молекулярной массы:

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} \exp(-\frac{M-\eta}{\beta})}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)}, \quad (1.46)$$

где $\Gamma(\alpha)$ – это гамма-функция, а β определяется следующим образом:

$$\beta = \frac{M_{CN+} - \eta}{\alpha}. \quad (1.47)$$

Тремя параметрами модели являются: α , η и M_{CN+} . Молекулярная масса остатка C_{N+} , который и разбивается на псевдофракции, должна быть известна (например, из лабораторных исследований). Также должна быть известна мольная доля компоненты z_{CN+} , которую мы будем разбивать на псевдофракции.

Ключевым параметром является α , который определяет форму распределения, и его значения обычно варьируются в диапазоне от 0.5 до 2.5 (см. рисунок 1.3). Значение параметра α , равное 1, дает экспоненциальное распределение.



Рисунок 1.3. Влияние параметра α на функцию гамма-распределения.

Параметр η – это минимальный молекулярный вес, который могут иметь псевдофракции при разбиении компоненты C_{N+} . Величину параметра η можно оценить по следующей формуле:

$$\eta \approx \frac{110}{1 - (1 + \frac{4}{\alpha^{0.7}})}. \quad (1.48)$$

Абрамовитц (Abramowitz) и Стегун (Stegun) [70] предложили рассчитывать гамма-функцию $\Gamma(\alpha)$ по следующей формуле:

$$\Gamma(\alpha + 1) = 1 + \sum_{i=1}^8 a_i \alpha^i. \quad (1.49)$$

Значение коэффициентов a_i для формулы (1.49) приведены в таблице 1.5. $\Gamma(1) = 1$.

Таблица 1.5. Значение коэффициентов для формулы (1.49)[70].

a_1	a_2	a_3	a_4
-0.577191652	0.988205891	-0.897056937	0.918206857
a_5	a_6	a_7	a_8
-0.756704078	0.482199394	-0.193527818	0.035868343

Вероятностное распределение $p(M)$ используется для разбиения фракции на заданное количество псевдофракций следующим образом: ось абсцисс равномерно делится на секции и мольные доли определяются согласно площадям секций под функцией распределения $p(M)$. По определению, площадь секции под функцией вероятности равна нормированной мольной доли z_i/z_{CN+} . Пусть область от η до M_b определяется как $P_0(M_b)$, тогда область i -ой секции будет $P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})$. Это схематически показано на рисунке 1.4.

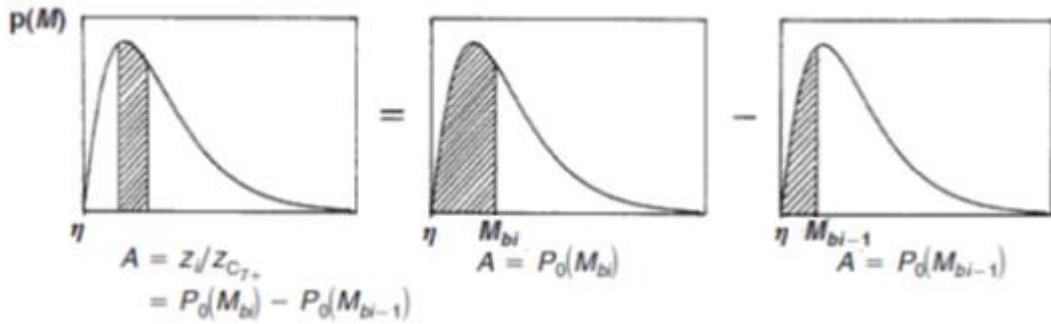


Рисунок 1.4. Схематическое изображение графической интерпретации площади под функцией распределения $p(M)$, которая пропорциональна нормированной мольной доли, $A = \text{площадь}$ [30]

Для распределения необходимо ввести $\Delta Mb = M_{bi} - M_{bi-1}$. При $\alpha = 1$ рекомендуется брать ΔMb равное 14, при увеличении α следует пропорционально увеличивать ΔMb .

Мольная доля i -ой псевдофракции в разбиении будет рассчитываться по следующей формуле (см. рисунок 1.4):

$$z_i = z_{CN+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]. \quad (1.50)$$

А средняя молекулярная масса i -ой псевдофракции будет равна:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})}{P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})}, \quad (1.51)$$

$$\text{где } P_0 = QS, P_1 = Q(S - \frac{1}{\alpha}) \quad (1.52)$$

$$Q = \frac{e^{-y}y^\alpha}{\Gamma(\alpha)}, S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j [\prod_{k=0}^j (\alpha + k)]^{-1}, y = \frac{M_b - \eta}{\beta}. \quad (1.53)$$

Напомним, что $P_0(M_{b0} = \eta) = P_1(M_{b0} = \eta) = 0$.

Таким образом, разбиение фракции на псевдофракции с помощью метода гамма-распределения можно выполнить, используя следующий алгоритм:

1. Определить, какую фракцию будем разбивать на псевдофракции. Задать ее мольную долю z_{N+} в системе и молекулярную массу M_{CN+} .
2. Задать оставшиеся два параметра модели гамма-распределения: α и η , а также ΔMb (по умолчанию, $\Delta Mb = 14$). Параметр η можно оценить по формуле (1.48) или задать равным молекулярной массе предыдущей фракции (компоненты) z_{CN-1} в системе.
3. Определить, на какое количество псевдофракций K будет разбиваться фракция z_{N+} . Рассчитать массив из K значений M_{bi} по следующей формуле:

$$M_{bi} = M_{bi-1} + \Delta Mb, M_{bi} \text{ при } i = 0 \text{ равно } \eta. i = \overline{0:K} \quad (1.54)$$
4. Рассчитать β по (1.47), затем функцию гамма $\Gamma(\alpha)$ по (1.49).
5. Вычислить массивы y_i , Q_i и S_i по (1.53). Рассчитать по (1.52) P_{oi} и P_{li} .
6. Рассчитать мольную долю z_i и молекулярную массу M_i каждой псевдофракции в системе по (1.50 – 1.51).

1.3.5. Группировка компонент

Время расчета фазового равновесия с помощью PVT-моделей, основанных на применении уравнения состояния, увеличивается при возрастании количества компонент в системе. Для его уменьшения используют методику группировки компонент в псевдокомпоненты. Также группировкой компонент можно воспользоваться, если в техническом отчете о лабораторных исследованиях природной углеводородной системы приведен ее очень подробный компонентный состав.

Предположим, мы хотим объединить L компонент в одну псевдокомпоненту PC , тогда ее мольная доля z_{pc} и остальные свойства (M_{pc} , T_{pc} , p_{pc} , ω_{pc}) будут рассчитываться по стандартному правилу смешивания следующим образом:

$$z_{pc} = \sum_{i=1}^L z_i, \quad (1.55)$$

$$M_{pc} = \frac{\sum_{i=1}^L z_i M_i}{\sum_{i=1}^L z_i}, T_{pc} = \frac{\sum_{i=1}^L z_i T_{ci}}{\sum_{i=1}^L z_i}, p_{pc} = \frac{\sum_{i=1}^L z_i p_{ci}}{\sum_{i=1}^L z_i}, \omega_{pc} = \frac{\sum_{i=1}^L z_i \omega_i}{\sum_{i=1}^L z_i}. \quad (1.56)$$

Значение относительной плотности псевдокомпоненты γ_{pc} рассчитывается по следующей формуле:

$$\gamma_{pc} = \frac{\sum_{i=1}^L z_i M_i}{\sum_{i=1}^L \frac{z_i M_i}{\gamma_i}}. \quad (1.57)$$

Далее перейдем к описанию методов и алгоритмов решения задач моделирования фазового равновесия в многокомпонентной системе с применением уравнения состояния.

1.4. Методы и алгоритмы расчета фазового равновесия в многокомпонентных системах

При проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа массообменные процессы в системе «пласт – скважина – промысловая обработка добываемой продукции» прогнозируются на основе моделирования фазового равновесия в многокомпонентных системах. Многие исследования [71,72,73,74] подтверждают, что моделирование массообмена в предположении достижения в каждый момент локального термодинамического равновесия в системе предоставляет достоверную информацию о поведении реальной природной многокомпонентной смеси в процессе разработки и эксплуатации месторождений.

После того, как мы задали компонентный состав смеси z_i , определили температуру T и давление p , а также задали все свойства компонент смеси (p_{ci} , T_{ci} , ω_i , s_i) и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} между ними, можем приступить к решению задачи по определению фазового равновесия.

1.4.1. Энергия фаз Гиббса

Свободная энергия Гиббса G – это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции (массообмена) и дающая таким образом ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания химической реакции (массообмена) в системе. Энергию Гиббса можно понимать, как полную химическую энергию системы.

По определению, энергия Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса) вычисляется по следующей формуле:

$$G = U + pV - TS, \quad (1.58)$$

где U – внутренняя энергия системы, S – энтропия.

Одним из важных уравнений в термодинамике фазовых переходов является уравнение Гиббса – Дюгема:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0. \quad (1.59)$$

Непосредственным следствием из уравнения Гиббса – Дюгема (1.59) является выражение для энергии Гиббса G через химический потенциал μ_i :

$$G(p, T, n, z_1, \dots, z_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i = n \sum_{i=1}^N \mu_i z_i \quad (1.60)$$

где n – количество вещества (моль) в системе, z_i – мольные доли компонент в системе.

Запишем энергию Гиббса G через летучесть компонент системы f_i (см. [1.1.3](#)) и введем понятие нормированной энергии Гиббса $g^* = G/RT$:

$$g_{\bar{z}}^* = \sum_{i=1}^N z_i \ln f_i(\bar{z}), \quad (1.61)$$

где $g_{\bar{z}}^*$ – нормированная энергия Гиббса для смеси \bar{z} .

Таким образом, зная компонентный состав системы z_i и решив уравнение состояния Пенга – Робинсона (1.36) (например, с применением формулы Кардано[36]), мы можем найти с помощью равенства (1.39) коэффициент летучести φ_i всех компонент системе, а потом по формуле (1.6) определить летучесть f_i компонент и по (1.61) найти энергию Гиббса $g_{\bar{z}}^*$ для всей многокомпонентной системы.

Так как уравнение состояния Пенга - Робинсона (1.36) является уравнением третьей степени относительно Z-фактора, то результатом его решения могут оказаться три действительных корня, то есть три значения Z-фактора. В таком случае мы должны выбрать корень, при котором энергия Гиббса системы оказывается минимальной[75].

Например, мы решили уравнение состояния Пенга–Робинсона (1.36) для многокомпонентной системы \bar{z} и этому уравнению у нас удовлетворяет три значения Z-фактора (Z_1, Z_2, Z_3), тогда мы находим для всех значений Z-фактора величины энергии Гиббса ($g_{z1}^*, g_{z2}^*, g_{z3}^*$) системы \bar{z} , и сравниваем их между собой:

- Если $g_{z1}^* < g_{z2}^* < g_{z3}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_1 ;
- Если $g_{z1}^* < g_{z3}^* < g_{z2}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_1 ;
- Если $g_{z2}^* < g_{z1}^* < g_{z3}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_2 ;
- Если $g_{z2}^* < g_{z3}^* < g_{z1}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_2 ;
- Если $g_{z3}^* < g_{z1}^* < g_{z2}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_3 ;
- Если $g_{z3}^* < g_{z2}^* < g_{z1}^*$, то выбираем значение Z-фактора, равное Z_3 .

В дальнейшем значение энергии Гиббса будет использоваться для определения стабильности существующих фаз и расчета фазового равновесия в многокомпонентной системе.

1.4.2. Алгоритм определения стабильности системы

Одной из самых сложных проблем при математическом моделировании фазового равновесия в природных многокомпонентных смесях с использованием уравнения состояния является вопрос об определении стабильности системы при заданных давлении и температуре.

Из классических положений термодинамики следует, что состояние системы при фиксированных температуре T и давлении p является стабильным, если не существует другого доступного состояния с более низким значением свободной энергии Гиббса.

Анализом стабильности называется процедура, позволяющая определить, будет ли смесь заданного состава при определенных термобарических условиях (p, T) расслаиваться на две или более фаз.

В 1982 году Михельсен [75,76] предложил эффективный подход к анализу стабильности природной углеводородной многокомпонентной системы, основанный на анализе положения

касательной плоскости, проведенной в точке экстремума энергии Гиббса (Gibbs tangent-plane criterion). С подробным описанием критерия можно ознакомиться в [30,76,77,78,33].

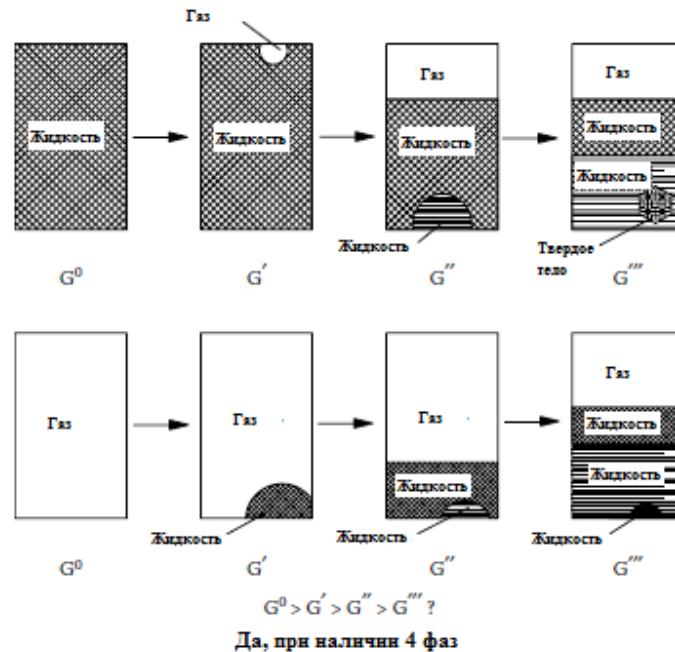


Рисунок 1.5. Описание идеи при анализе стабильности [31]

На рисунке 1.5 показано объяснение принципа анализа стабильности, который заключается в последовательном рассмотрении возможности образования дополнительной фазы. Если при заданных термобарических условиях существует такое состояние системы, при котором она будет распадаться на большее количество фаз, то именно в таком состоянии система и будет находиться при термодинамическом равновесии.

Рассмотрим подробнее алгоритм определения стабильности многокомпонентной системы на основе критерия стабильности, предложенного Михельсоном:

1. Задаем компонентный состав \bar{z} многокомпонентной системы, а также свойства всех компонент (p_{ci} , T_{ci} , ω_i , s_i) и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} . Определяем термобарические условия p , T , при которых будем проводить анализ стабильности системы.
2. Решаем уравнение состояния Пенга – Робинсона (1.36) и выбираем корень уравнения, при котором энергия Гиббса многокомпонентной смеси минимальна (см. п. 1.4.1);
3. Рассчитываем летучесть компонент f_{zi} смеси \bar{z} по формуле (1.39) и (1.6).
4. Вычисляем идеальные константы равновесия K_i по формуле Вильсона (1.23);
5. Предполагаем, что заданная смесь находится в двухфазном парожидкостном состоянии. При этом доля второй фазы в системе очень мала. Вследствие этого состав первой фазы равен исходному составу смеси \bar{z} . Рассчитываем мольные доли компонент в составе предполагаемой второй фазы (Y_i для паровой и X_i для жидкой), используя компонентный состав смеси \bar{z} и идеальные константы равновесия.

$$(Y_i)_v = z_i(K_i)_v \text{ и } (X_i)_L = \frac{z_i}{(K_i)_L}. \quad (1.62)$$

Значения констант равновесия $(K_i)_v$ и $(K_i)_L$ вычисляются по формуле (1.23).

6. Рассчитываем сумму мольных долей компонент в предполагаемой второй фазе:

$$S_v = \sum_{j=1}^N (Y_j)_v \text{ и } S_L = \sum_{j=1}^N (X_j)_L. \quad (1.63)$$

7. Нормируем мольные доли предполагаемой второй фазы:

$$(y_i)_v = \frac{(Y_i)_v}{S_v} \text{ и } (x_i)_L = \frac{(X_i)_L}{S_L}. \quad (1.64)$$

8. На основе нормированных компонентных составов $(y_i)_v$ и $(x_i)_L$ предполагаемой второй фазы аналогично пунктам 2 и 3 рассчитываем летучести компонент с применением уравнения состояния.

9. Вычисляем параметр R_i для каждой компоненты:

$$(R_i)_v = \frac{f_{zi}}{(f_{yi})_v} \frac{1}{S_v} \text{ и } (R_i)_L = \frac{f_{zi}}{(f_{xi})_L} S_L. \quad (1.65)$$

10. Проверяем для обоих случаев выполнение следующего неравенства ($\varepsilon = 10^{-12}$):

$$\sum_{i=1}^N ((R_i)_v - 1)^2 < \varepsilon \text{ и } \sum_{i=1}^N ((R_i)_L - 1)^2 < \varepsilon. \quad (1.66)$$

Если неравенство (1.66) выполняется для обоих случаев, то выходим из алгоритма и переходим к интерпретации результатов анализа стабильности по значениям параметров S_L и S_v . Если неравенство (1.66) выполняется для одного случая, то продолжаем анализ для другого случая.

11. Если выражение (1.66) не выполняется, то обновляем константы равновесия:

$$(K_i^{(n+1)})_v = (K_i^{(n)})_v (R_i^{(n)})_v \text{ и } (K_i^{(n+1)})_L = (K_i^{(n)})_L (R_i^{(n)})_L, \quad (1.67)$$

где (n) – это номер итерации. Напомним, что вначале константы равновесия вычисляются по формуле (1.23).

12. Проверяем, выполняется ли тривиальное решение:

$$\sum_{i=1}^N (\ln(K_i)_v)^2 < 10^{-4} \text{ и } \sum_{i=1}^N (\ln(K_i)_L)^2 < 10^{-4}. \quad (1.68)$$

Если неравенство (1.68) выполняется для обоих случаев, то выходим из алгоритма и переходим к интерпретации результатов анализа стабильности по значениям параметров S_L и S_v . Если неравенство (1.68) выполняется для одного случая, то продолжаем анализ для другого случая.

13. Если тривиальное решение (1.68) не выполняется, то возвращаемся к шагу 5 для следующей итерации.

Алгоритм выполняется до тех пор, пока не будут выполняться неравенства (1.66) или (1.68) для обоих рассматриваемых случаев.

Далее необходимо интерпретировать результаты анализа стабильности. Если по результатам его проведения для предполагаемых паровой и жидкой фаз значения параметров

$S \leq 1$ или если для обоих случаев выполняется тривиальное решение (1.68), то система при заданных термобарических условиях стабильна и находится в однофазном состоянии.

Таблица 1.6. Выводы по итогам проведения анализа на стабильность [30].

Состояние системы	Возможно сосуществующая вторая фаза	
	Паровая, $(K_i)_v = \frac{(y_i)_v}{z_i}$	Жидкая, $(K_i)_L = \frac{z_i}{(x_i)_L}$
Стабильна	ТР	ТР
	$S_v \leq 1$	ТР
	ТР	$S_L \leq 1$
	$S_v \leq 1$	$S_L \leq 1$
Нестабильна	$S_v > 1$	ТР
	ТР	$S_L > 1$
	$S_v > 1$	$S_L > 1$
	$S_v > 1$	$S_L \leq 1$
	$S_v \leq 1$	$S_L > 1$

*ТР – тривиальное решение

Если хотя бы для одного из случаев анализа стабильности параметр $S > 1$, то система нестабильна и будет расслаиваться на две или более фазы. Таблица 1.6 суммирует интерпретацию анализа стабильности для многокомпонентной системы.

Если по результатам анализа стабильности исходная многокомпонентная система z_i оказалась нестабильна, то результирующие значения констант равновесия K_i (значения на последней итерации) могут быть использованы как начальные (первая итерация) при расчете составов сосуществующих паровой и жидкой фазы в парожидкостном термодинамическом равновесии. Если анализ стабильности для обеих предполагаемых фаз (паровой и жидкой) показал нестабильность системы, то есть и S_L и S_v оказались больше 1, то в качестве первого приближения для расчета составов фаз при парожидкостном равновесии могут быть использованы следующие константы равновесия:

$$K_i = (K_i)_v (K_i)_L . \quad (1.69)$$

На рисунке 1.6 приведена блок-схема алгоритма по определению стабильности многокомпонентной системы.

Анализ стабильности, предложенный Михельсеном, имеет множество вариантов для применения. Перечислим основные из них:

- Определение, при каких термобарических условиях многокомпонентная система будет находиться в однофазном состоянии (то есть будет стабильна);
- Инициализация значений констант равновесия K_i для дальнейшего расчета составов сосуществующих фаз (если система нестабильна) (см. п. [1.4.3](#));

- Инициализация и ограничения диапазона давлений при расчете давления насыщения (см. п. [1.5.1](#));
- Проверка стабильности фаз при наличии результатов расчета двухфазного парожидкостного равновесия. Определение возможности существования трехфазного равновесия (см. [главу 3](#)).

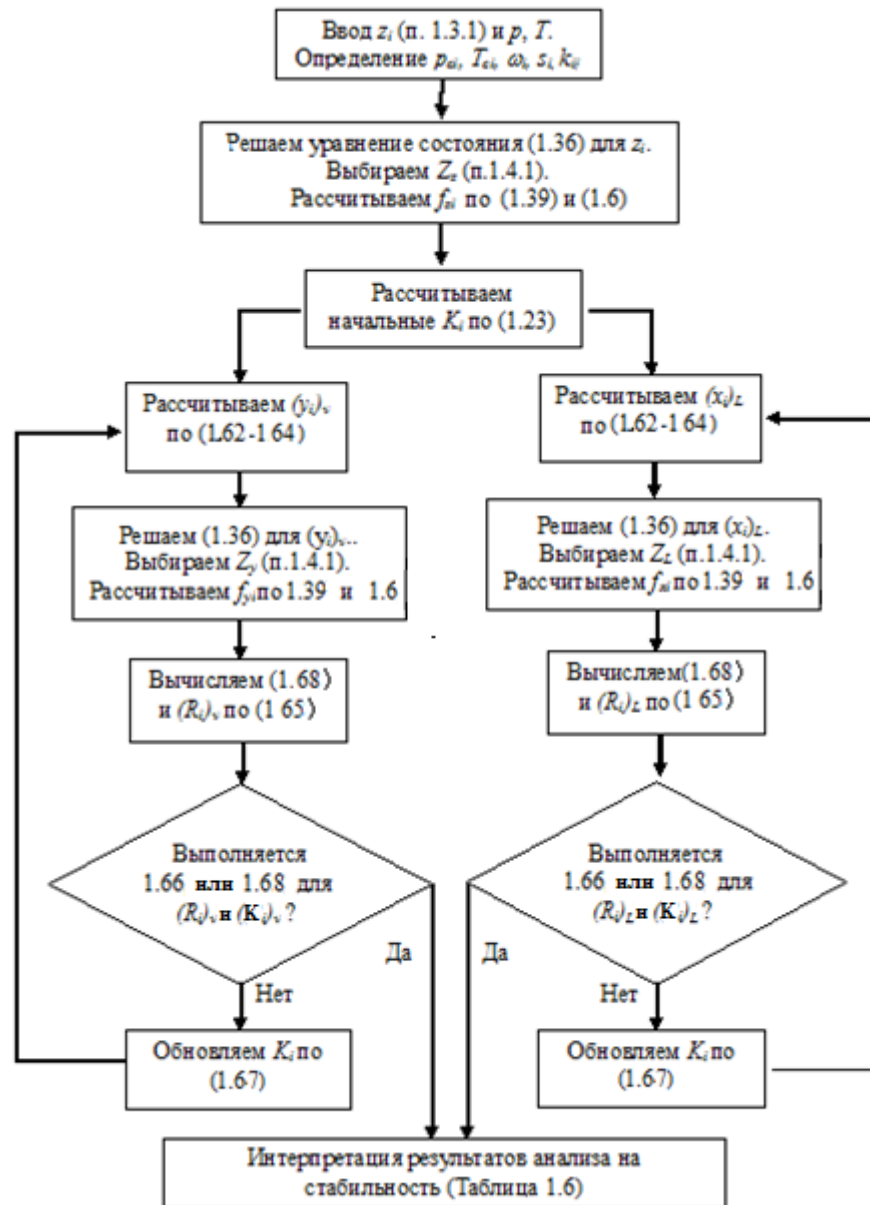


Рисунок 1.6. Блок-схема алгоритма анализа стабильности многокомпонентной системы при заданных термобарических условиях

1.4.3. Алгоритм расчета парожидкостного равновесия многокомпонентной системы

Расчет двухфазного парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах при заданных термобарических условиях (flash calculation) является основополагающим алгоритмом при PVT-моделировании с использованием уравнения состояния. Результатом расчета является компонентный состав сосуществующих фаз, а также мольная доля каждой из них в системе. С

использованием этих данных можно рассчитать все необходимые термодинамические свойства фаз и их вязкость.

Если анализ стабильности показал, что многокомпонентная смесь нестабильна при заданных термобарических условиях, то следующим шагом является расчет двухфазного термодинамического равновесия в системе.

1.4.3.1. Постановка задачи

Заданы давление p , температура T и компонентный состав смеси z_i ($i=1, \dots, N$). Требуется определить мольные доли F_v и F_L , а также составы паровой y_i ($i=1, \dots, N$) и жидкой x_i ($i=1, \dots, N$) фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях. Таким образом, требуется определить значения $2N+2$ переменных. Соответствующая система из $2N+2$ уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} (f_{yi})_v - (f_{xi})_L = 0, \quad i = \overline{1, N} \\ x_i F_L + y_i F_v - z_i = 0, \quad i = \overline{1, N} \\ F_L + F_v = 1 \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0 \text{ или } \sum_{i=1}^N x_i - 1 = 0 \end{cases} \quad (1.70)$$

В системе (1.70) первые N уравнений описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонент в сосуществующих паровой и жидкой фазах (см. 1.1.2). Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Затем – уравнения для мольных долей фаз и мольных долей компонент в одной из фаз.

На рисунке 1.7 показан принцип определения составов сосуществующих фаз при решении задачи расчета парожидкостного равновесия.

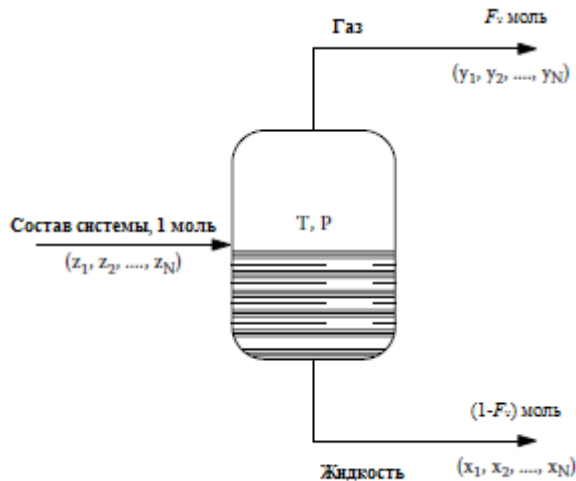


Рисунок 1.7. Схема разделения многокомпонентной смеси на паровую и жидкую фазы при заданных давлении и температуре [31]

1.4.3.2. Методы решения задачи

Решение системы (1.70) может быть осуществлено различными способами: методом последовательных приближений; с использованием алгоритма Ньютона (Newton) – Рафсона (Raphson) [76,79]; минимизацией энергии Гиббса [80].

Рассмотрим подробнее решение задачи с применением метода последовательных приближений.

Для компонентных составов как сосуществующих фаз, так и исходной смеси выполняется следующие равенство:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N z_i = 1 . \quad (1.71)$$

Эти равенства можно заменить следующим уравнением:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 . \quad (1.72)$$

Из второго уравнения системы (1.70) с учетом определения константы равновесия $K_i \equiv y_i/x_i$ и после подстановки в него третьего уравнения из (1.70) получим следующее выражение:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + F_v(K_i - 1)} . \quad (1.73)$$

После подстановки (1.73) в (1.72) получим выражение, зависящее только от F_v , которое также известно, как уравнение Рэчфорда (Rachford) – Райса (Rice) [81]:

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + F_v(K_i - 1)} = 0 . \quad (1.74)$$

Функция $h(F_v)$ имеет асимптоты при $F_v = 1/(1 - K_i)$ для каждого значения K_i [82,83] (см. рисунок 1.8).

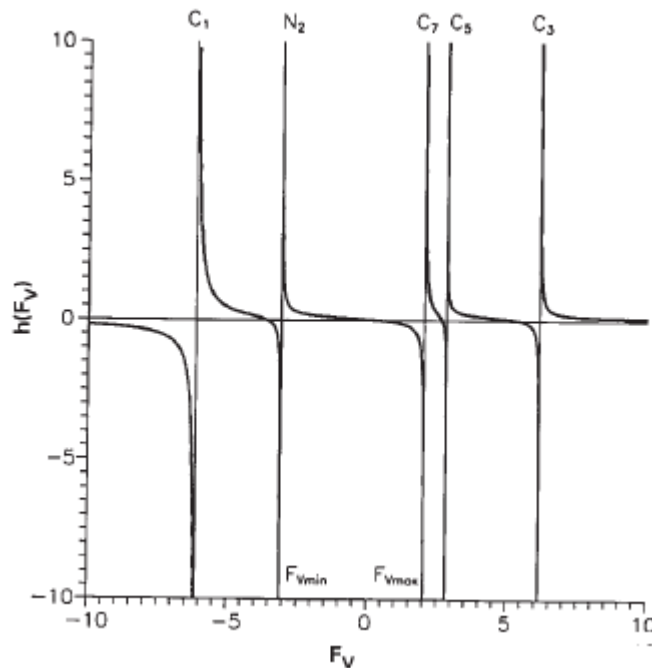


Рисунок 1.8. Функция Рэчфорда-Райса $h(F_v)$ для пятикомпонентной смеси

Физические решения (1.74) могут существовать только при условии, что все x_i и y_i будут положительными, то есть будут лежать в интервале $F_v \min < F_v < F_v \max$, где $F_v \min$ и $F_v \max$ определяются следующим образом:

$$F_v \min = \frac{1}{1-K_{\max}}, F_v \max = \frac{1}{1-K_{\min}}. \quad (1.75)$$

Значения $F_v \min$ будет меньше 0, а значение $F_v \max$ больше 1, если хотя бы одно из значений K_i будет меньше 1 и любое другое больше 1. Эти условия ограничивают решение уравнения (1.74). Для природной углеводородной многокомпонентной системы всегда найдутся компоненты, для которых константы равновесия при любых термобарических условиях удовлетворяют этим требованиям.

Так как функция $h(F_v)$ монотонная в рассматриваемой области, то производная $h'(F_v)=dh/dF_v$ может быть вычислена аналитически:

$$h'(F_v) = \frac{dh}{dF_v} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i-1)^2}{[F_v(K_i-1)+1]^2}. \quad (1.76)$$

Для решения уравнения (1.74) и определения F_v может использовать алгоритм Ньютона – Рафсона, для которого первое значение F_v выбирается равным 0.5, а F_v вычисляется по следующей формуле:

$$F_v^{(n+1)} = F_v^{(n)} - \frac{h(F_v^{(n)})}{h'(F_v^{(n)})}. \quad (1.77)$$

Решать уравнение (1.74) можно и методом деления отрезка пополам (методом бисекции) в интервале от $F_v \min$ до $F_v \max$. Такой метод однозначно будет сходиться и даст решение F_v в заданном интервале.

После решения (1.74) компонентный состав жидкой фазы рассчитывается по формуле (1.73), а паровой следующим образом:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{F_v(K_i-1)+1} = x_i K_i. \quad (1.78)$$

1.4.3.3. Алгоритм решения задачи

Алгоритм расчета состава сосуществующих фаз при термодинамическом равновесии при заданных термобарических условиях необходимо использовать после проведения анализа стабильности системы. Рассмотрим поэтапную процедуру решения задачи с применением метода последовательных приближений.

1. Задаем компонентный состав z_i многокомпонентной системы, а также необходимые свойства всех компонент (p_{ci} , T_{ci} , ω_i , s_i) и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} . Определяем термобарические условия p , T .

2. Проводим анализ стабильности для многокомпонентной системы. Если система стабильна, то завершаем алгоритм. А если - нестабильна, то используем константы равновесия

K_i (см. [1.4.2](#)) по результатам анализа стабильности в качестве начальных для последующих вычислений.

3. Вычисляем $F_{v\ min}$ и $F_{v\ max}$ с применением формул (1.75).

4. Решаем уравнение (1.74) методом Ньютона–Рафсона или методом деления отрезка пополам. За начальное приближение принимаем значение F_v , равное 0.5. Стоит отметить, что метод Ньютона–Рафсона сходится намного быстрее и позволяет оптимизировать алгоритм [75] [84], но достижение решения зависит от начального приближения и в редких случаях может не сходиться (особенно если система состоит из большого числа компонент).

5. Определяем компонентный состав паровой y_i и жидкой x_i фазы по формулам (1.78) и (1.73) соответственно.

6. Решаем уравнение состояния для компонентных составов жидкой x_i и паровой y_i фаз. Выбираем корни Z_L и Z_v уравнений согласно п. [1.4.1](#). Рассчитываем значения летучестей компонент в фазах f_{xi} , f_{yi} по формулам (1.39) и (1.6).

7. Рассчитываем параметр R_i для каждой компоненты:

$$R_i = \frac{f_{xi}}{f_{yi}} . \quad (1.79)$$

8. Проверяем, выполняется ли следующее неравенство ($\varepsilon < 10^{-12}$):

$$\sum_{i=1}^N (R_i - 1)^2 < \varepsilon . \quad (1.80)$$

Если (1.80) выполняется, то выходим из алгоритма. Составы фаз x_i , y_i и их мольные доли F_v , F_L рассчитаны.

9. Если выражение (1.80) не выполняется, то обновляем константы равновесия:

$$K_i^{(n+1)} = K_i^{(n)} R_i^{(n)} . \quad (1.81)$$

где (n) – это номер итерации.

10. Проверяем, выполняется или нет тривиальное решение:

$$\sum_{i=1}^N (\ln K_i)^2 < 10^{-4} . \quad (1.82)$$

Если выполняется тривиальное решение, то также выходим из алгоритма. Составы фаз и их мольные доли рассчитаны.

11. Если неравенство (1.82) не выполняется, то возвращаемся к шагу 3 для следующей итерации.

После решения задачи по определению компонентных составов двух сосуществующих фаз мы можем рассчитать PVT-свойства этих фаз. Например, молекулярная масса жидкой M_L и паровой M_v фаз будут рассчитываться по следующей формуле:

$$M_L = \sum_{i=1}^N x_i M_i , M_v = \sum_{i=1}^N y_i M_i \quad (1.83)$$

Далее, из определения Z-фактора (1.9) можно вывести формулы для расчета объема и плотности фаз. Будем считать, что изначально у нас был один моль вещества. В этом случае объем, занимаемый фазами, будет рассчитываться следующим образом:

$$V_L = (1 - F_v) \left(\frac{RTZ_L}{p} - c_L \right), V_v = F_v \left(\frac{RTZ_v}{p} - c_v \right), \quad (1.84)$$

где Z_L, Z_v – Z-факторы для жидкой и паровой фазы, c_L, c_v – параметр уравнения состояния для жидкой и паровой фаз.

Плотность фаз будет рассчитываться по следующей формуле:

$$\rho_L = \frac{M_L(1-F_v)}{V_L}, \rho_v = \frac{M_v F_v}{V_v}. \quad (1.85)$$

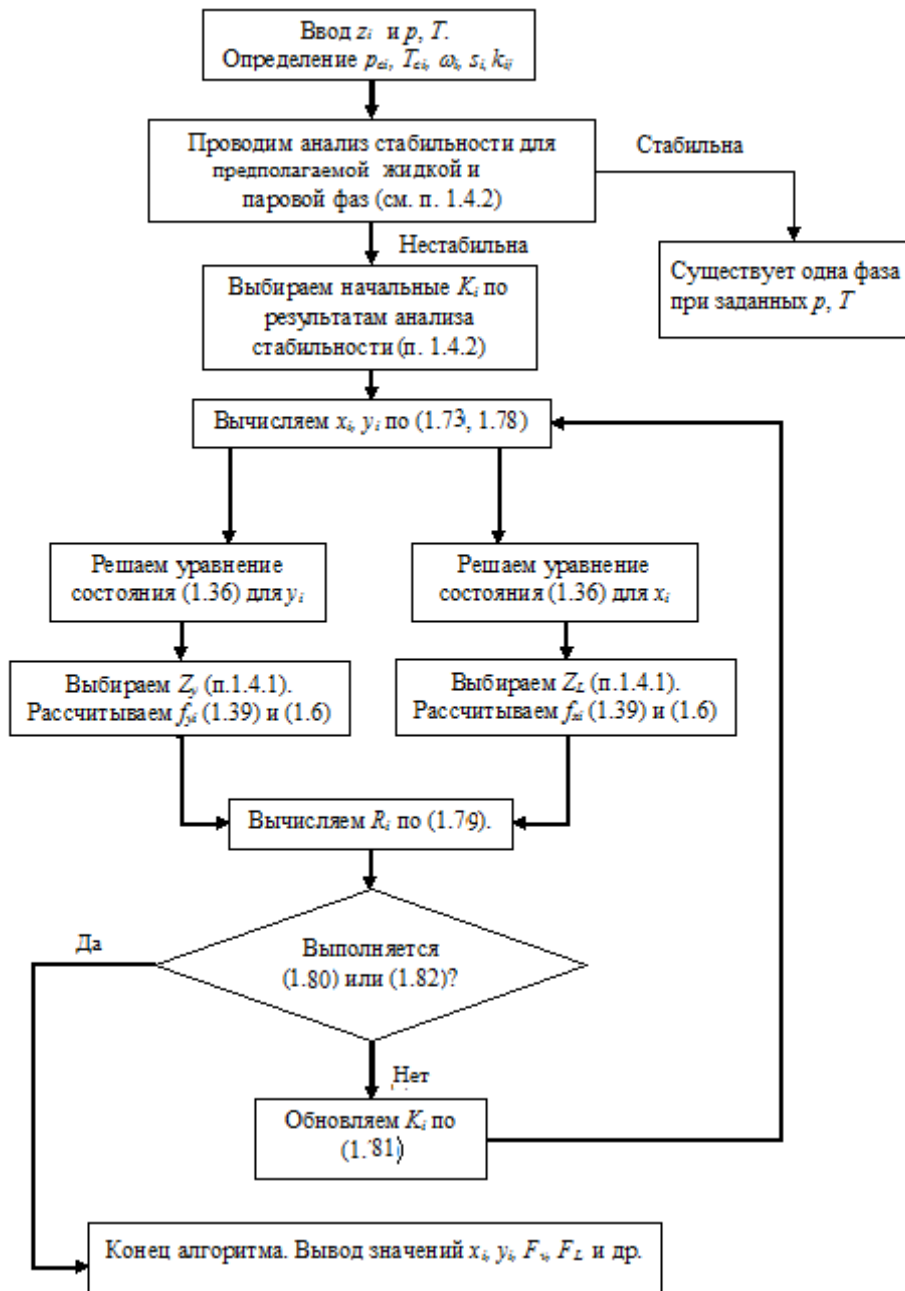


Рисунок 1.9. Блок-схема алгоритма расчета парожидкостного равновесия (flash calculation) методом последовательных приближений при заданных давлении и температуре

Блок–схема алгоритма по определению парожидкостного равновесия и составов сосуществующих фаз приведена на рисунке 1.9.

На основе алгоритма расчета парожидкостного равновесия в многокомпонентной системе при заданных термобарических условиях осуществляется моделирование практически всех остальных экспериментов, например, вычисления давления насыщения (начала конденсации), контактной конденсации, исследования на истощение при постоянном объеме, а также и других.

1.5. Алгоритмы моделирования основных экспериментов для природных газоконденсатных систем

На основе анализа стабильности (п. [1.4.2](#)) и решения задачи расчета двухфазного равновесия пар - жидкость при заданных термобарических условиях (п. [1.4.3](#)) моделируются практически все лабораторные исследования, проводимые для природных углеводородных систем.

Рассмотрим особенности решения задач математического моделирования основных видов лабораторных экспериментов, проводимых для природных газоконденсатных смесей.

1.5.1. Давление начала ретроградной конденсации

Для многокомпонентной смеси z_i при заданной температуре T расчет давления начала конденсации сводится к поиску такого давления смеси, при котором система будет находиться в двухфазном равновесии с бесконечно малым количеством второй (жидкой) фазы, то есть величина F_v будет равняться единице.

1.5.1.1. Постановка задачи

В данной задаче заданными являются температура T и мольный состав N -компонентной системы смеси z_i , $i=1, \dots, N$. Требуется определить давление, при котором из данной смеси, находящейся в однофазном состоянии, выделится первая капля жидкости (образуется первый пузырек газа). Поскольку масса второй фазы в точке начала конденсации бесконечно мала по сравнению с массой смеси, то начало конденсации определяется как равновесное парожидкостное состояние, при котором состав основной фазы равен заданному составу смеси. В соответствии с этим состояние смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,v} = 0, & i = \overline{1, N} \\ \sum_{i=1}^N x_i - 1 = 0 \end{cases}, \quad (1.86)$$

где x_i – мольная доля i -ой компоненты в равновесной жидкой фазе.

Решение системы (1.86), состоящей из $N + 1$ уравнений, позволит определить значения $N+1$ неизвестных: p_{dew} , x_1 , ..., x_N (y_1 , ..., y_N). Здесь p_{dew} – искомое значение давления начала конденсации.

1.5.1.2. Метод решения задачи

Второе уравнение в системе (1.86) можно переписать с использованием констант равновесия (1.14) с учетом того, что компонентный состав паровой фазы y_i будет совпадать с составом всей смеси z_i :

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} - 1 = 0 . \quad (1.87)$$

В терминах анализа стабильности расчет давления начала конденсации соответствует поиску условий, при которых для предполагаемой второй (жидкой) фазы будет выполняться следующее равенство (см. (1.63)):

$$S_L = \sum_{j=1}^N (X_j)_L = 1 . \quad (1.88)$$

Данный подход для определения давления начала конденсации (давления насыщения) предложен Михельсеном [85]. Он использовал следующее условие для определения давления начала конденсации, вытекающее из (1.88):

$$Q(p_{dew}, \bar{x}) = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \frac{f_{zi}}{f_{xi}} = 1 - \sum_{j=1}^N (X_j)_L = 0 , \quad (1.89)$$

где мольные доли компонент в предполагаемой второй фазе будут рассчитываться по (1.64).

Далее систему уравнений (1.86) можно решать как методом Ньютона – Рафсона, так и методом бисекции (деления отрезка пополам).

1.5.1.3. Алгоритм решения задачи

Рассмотрим поэтапный алгоритм определения давления начала ретроградной конденсации природной углеводородной газоконденсатной системы на основе метода последовательных приближений.

1. Задаем температуру T , компонентный состав z_i многокомпонентной системы, а также свойства компонент (p_{ci} , T_{ci} , ω_i , s_i) и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} .
2. Задаем предполагаемое давление начала ретроградной конденсации p_{dew}^* , например, равное начальному пластовому давлению p_{res} .
3. Проводим анализ стабильности при предполагаемом давлении p_{dew}^* с целью идентификации фазового состояния (см. п. 1.4.2).
4. Если система стабильна, то предполагаемое значение давления p_{dew}^* является верхней границей p_{max} для поиска давления начала ретроградной конденсации. В этом случае необходимо задать значение давления p_{dew}^{**} , при котором система будет нестабильна. Для

природных газоконденсатных систем его можно задать, например, равным 0.1 МПа или максимальным из известных значений, при котором система будет находиться в двухфазном состоянии. Это значение p_{dew}^{**} будет нижней границей p_{min} для поиска давления начала ретроградной конденсации.

Если же при p_{dew}^* система является нестабильной, то значение p_{dew}^* является нижней границей для поиска давления начала ретроградной конденсации, и тогда нужно найти такое значение p_{dew}^{**} , при котором система будет стабильна, и это будет верхней границей для определения давления начала ретроградной конденсации (насыщения) p_{dew} .

После того, как мы задали значения p_{max} и p_{min} , инициализируем начальное значение для давления начала ретроградной конденсации по формуле $p = \frac{p_{max} - p_{min}}{2}$ и проводим анализ стабильности для этого давления. Если при p система нестабильна, переходим к следующему пункту. Если - стабильна, то обозначаем $p_{max} = p$ и пересчитываем p по формуле $p = \frac{p_{max} - p_{min}}{2}$.

5. Для нестабильного состояния системы используем константы равновесия K_i по итогам анализа стабильности и определяем мольные доли предполагаемой второй фазы по первой из формул (1.62):

$$X_i = \frac{z_i}{(K_i)_L}. \quad (1.90)$$

Значения K_i , полученные по результатам анализа стабильности, будут использованы в дальнейших расчетах.

На данном шаге заканчивается инициализация алгоритма и далее начинается итерационный процесс.

6. Рассчитываем компонентный состав предполагаемой второй (жидкой) фазы по следующей формуле:

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{j=1}^N X_j}, \quad (1.91)$$

где X_i определяется по (1.90)

7. Решаем уравнение состояния для x_i , выбираем Z-фактор Z_L (п. 1.4.1), определяем летучести компонент f_{Li} . Значения летучестей для исходной системы z_i известны из анализа стабильности.

8. Вычисляем отношение летучестей фаз по формуле:

$$R_i = \frac{f_{zi}}{f_{xi}} \left(\sum_{j=1}^N X_j \right)^{-1}. \quad (1.92)$$

9. Пересчитываем мольный состав бесконечно малой второй фазы по следующей формуле:

$$X_i^{(n+1)} = X_i^{(n)} R_i^{(n)}. \quad (1.93)$$

10. Проверяем два критерия сходимости алгоритма:

$$\begin{cases} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\ln(R_i)}{\ln \frac{x_i}{z_i}} \right] < 10^{-8} \\ |1 - \sum_{i=1}^N X_i| < 10^{-13} \end{cases} . \quad (1.94)$$

Так же проверяем, существует ли тривиальное решение:

$$\sum_{i=1}^N \left(\ln \frac{x_i}{z_i} \right)^2 < 10^{-4} . \quad (1.95)$$

11. Если неравенства (1.94 – 1.95) не выполняются, то переобозначаем текущее давление в p_{min} , а давление p , при котором будем делать следующий шаг итерации определяем по формуле:

$$p = \frac{p_{max} - p_{min}}{2} . \quad (1.96)$$

Далее возвращаемся к пункту 6.

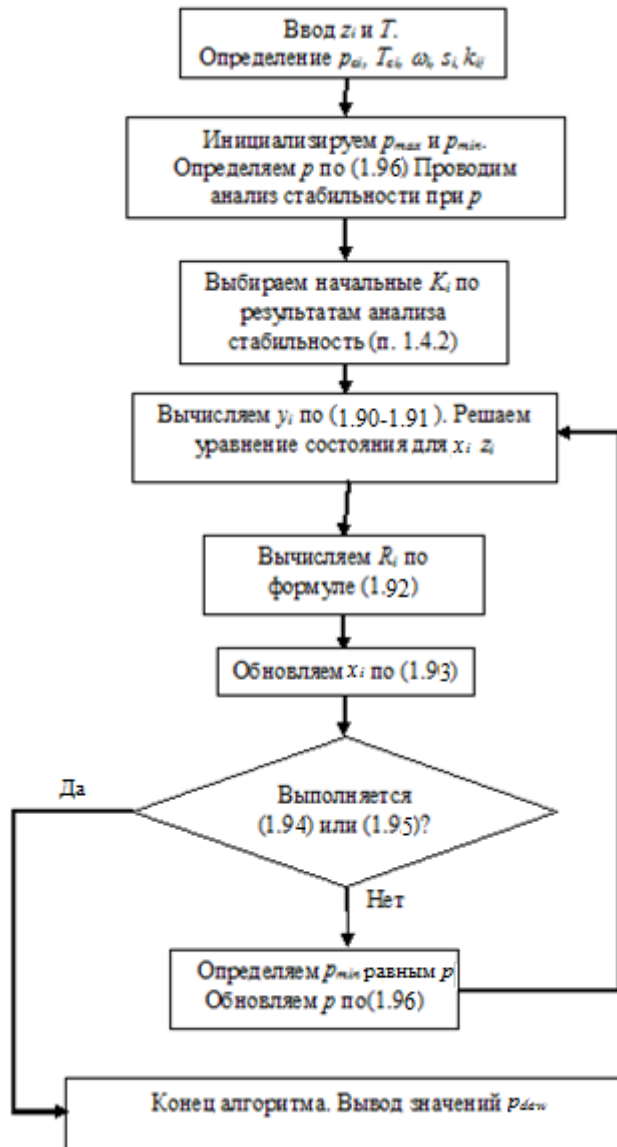


Рисунок 1.10. Блок-схема алгоритма определения давления начала ретроградной конденсации для многокомпонентной системы

Если неравенства (1.94 – 1.95) выполняются, то текущее давление равно давлению начала ретроградной конденсации.

Блок-схема алгоритма по определению давления начала ретроградной конденсации приведена на рисунке 1.10.

Данный алгоритм может быть использован для построения верхней части линии точек росы фазовой диаграммы правее критической точки. Для этого необходимо провести алгоритм по определению давления начала конденсации для различных температур в диапазоне от критической точки до критондентермы.

С небольшими изменениями данный алгоритм также может рассчитать и нижнюю линию точек росы фазовой диаграммы.

1.5.2. Контактная конденсация

При проведении эксперимента по контактной конденсации система является закрытой, то есть масса смеси, а, следовательно, и ее состав остаются постоянными. При этом объем системы изменяется за счет изменения давления в системе, а температура остается постоянной.

На рисунке 1.12 показана схема эксперимента по контактной конденсации.

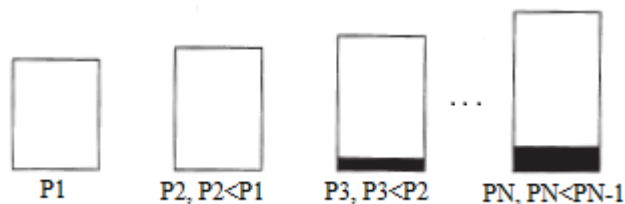


Рисунок 1.11. Схема эксперимента по контактной конденсации

Одним из главных результатов эксперимента является зависимость от давления величины параметра V_{CCE} , который равен отношению объема жидкой фазы V_L к полному объему системы при давлении, равном давлению начала ретроградной конденсации.

При моделировании данного эксперимента необходимо решать задачу по расчету парожидкостного равновесия при всех заданных в эксперименте давлениях, при этом начальный состав многокомпонентной системы z_i остается постоянным.

1.5.3. Исследование на истощение при постоянном объеме (CVD)

Исследование на истощение при постоянном объеме, или Constant Volume Depletion (CVD), является важнейшим экспериментом при исследованиях пластовых углеводородных газоконденсатных систем. В основе данного эксперимента лежит предположение о том, что выпавшая в пласте жидкая фаза (нестабильный, или сырой, конденсат) неподвижна, а из пласта

отбирают только газовую фазу. Этот эксперимент моделирует поведение пластовой системы при разработке газоконденсатной залежи на истощение.

Процесс CVD осуществляется поэтапно, начиная с давления начала ретроградной конденсации. В начале каждого этапа изотермически производится снижение давления путем увеличения рабочего объема. После этого при постоянном давлении и температуре отбирается газовая фаза за счет уменьшения рабочего объема до первоначального. Таким образом, на каждом этапе происходит изменение давления и компонентного состава системы. Изменение компонентного состава системы вызвано явлениями ретроградной конденсации и последующего прямого испарения в ходе эксперимента. От этапа к этапу компонентный состав отбираемого газа также изменяется.

На рисунке 1.12 приведена схема исследования на истощение при постоянном объеме.

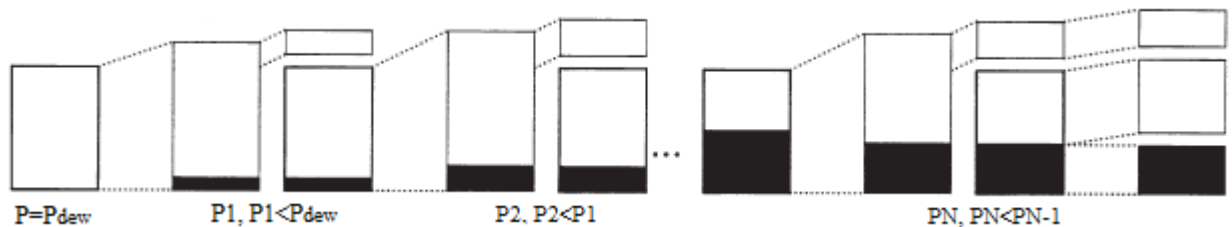


Рисунок 1.12. Схема проведения исследования на истощение при постоянном объеме

По результатам исследования на истощение при постоянном объеме получают данные о динамике выпадения и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, а также о составе и свойствах добываемой смеси. Считается, что состав и свойства отбираемой газовой фазы на каждом этапе CVD соответствуют добываемому из пласта газу.

Таким образом, основными результатами эксперимента является зависимость от давления относительного объема жидкой фазы в системе, а также состав газовой фазы на каждой ступени эксперимента.

Рассмотрим алгоритм моделирования исследования на истощение при постоянном объеме:

1. Задаем температуру T и начальный компонентный состав z_i многокомпонентной пластовой системы, а также свойства компонент (p_{ci} , T_{ci} , ω_i , s_i) и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} . Определяем значения давлений на каждом этапе. Принимаем, что изначально в системе находится $N = 1$ моль вещества в однофазном состоянии. Рассчитываем величину Z-фактора при начальном давлении на основе решения уравнения состояния (1.36). Если имеется три корня, то выбираем корректную величину Z-фактора (см. п.1.4.1). Вычисляем, какой объем занимает система при начальном давлении и обозначаем его V^0 .

Далее осуществляется расчет парожидкостного равновесия на каждом этапе истощения при постоянном объеме. Рассмотрим порядок расчета на $(j+1)$ этапе:

2. Рассчитываем парожидкостное равновесие смеси состава $z_i^{(j)}$, полученной в конце j -го этапа, при давлении на $(j+1)$ -м этапе (п.1.4.3).

3. Вычисляем число молей жидкой фазы:

$$N_L^{(j+1)} = N^{(j)} F_L . \quad (1.97)$$

4. Определяем объем, занимаемый жидкой фазой:

$$V_L^{(j+1)} = N_L^{(j+1)} \frac{M_L^{(j+1)}}{\rho_L^{(j+1)}} , \quad (1.98)$$

где $\rho_L^{(j+1)}$ - плотность жидкой фазы на $(j+1)$ -м этапе, рассчитанная с использованием шифт-параметра.

5. Рассчитываем объем, который займет паровая фаза в конце $(j+1)$ -го этапа (после выпуска газа):

$$V_v^{(j+1)} = V^0 - V_L^{(j+1)} . \quad (1.99)$$

6. Вычисляем число молей паровой фазы в конце $(j+1)$ -го этапа:

$$N_v^{(j+1)} = \frac{V_v^{(j+1)} p_v^{(j+1)}}{Z_v^{(j+1)} RT} , \quad (1.100)$$

где $Z_v^{(j+1)}$ – Z-фактор паровой фазы на $(j+1)$ -м этапе, рассчитанный с использованием шифт-параметра.

7. Определяем число молей смеси в конце $(j+1)$ -го этапа:

$$N^{(j+1)} = N_v^{(j+1)} + N_L^{(j+1)} . \quad (1.101)$$

8. Рассчитываем компонентный состав смеси, оставшийся в системе в конце $(j+1)$ -го этапа:

$$z_i^{(j+1)} = \frac{N_v^{(j+1)} y_i + N_L^{(j+1)} x_i}{N^{(j+1)}} . \quad (1.102)$$

На основе результатов CVD получают информацию, используемую при проектировании разработки и эксплуатации месторождений: зависимости физико-химических свойств пластового газа и ретроградной углеводородной жидкой фазы, динамику потенциального содержания стабильного конденсата (C_{5+}) в пластовом газе при снижении пластового давления, коэффициент извлечения конденсата из пласта и др.

Для более подробного ознакомления с инженерной практикой применения результатов исследования на истощение при постоянном объеме полезно ознакомиться с методическим руководством [86].

Выводы к ГЛАВЕ 1

1. Математическое моделирование фазового равновесия и расчет свойств природной углеводородной смеси основывается на применении фундаментальных основ термодинамики многокомпонентных систем (равенстве летучестей компонент системы в сосуществующих фазах) в совокупности с использованием кубических уравнений состояния.
2. Основой для создания PVT-модели природной многокомпонентной углеводородной смеси служит информация о ее компонентном составе и свойствах входящих в нее компонент. Свойства тяжелых фракций смеси определяются с использованием различных корреляций и являются настраиваемыми параметрами уравнения состояния.
3. В настоящее время для моделирования фазовых равновесий в природных углеводородных системах одним из лучших является метод, основанный на использовании трехпараметрического уравнения состояния Пенга-Робинсона и алгоритмов анализа стабильности и расчета составов сосуществующих фаз при заданных термобарических условиях.

ГЛАВА 2. Адаптация PVT-модели природной газоконденсатной смеси к экспериментальным данным

В настоящее время проектирование и мониторинг разработки практически любых углеводородных залежей сопровождается построением гидродинамических моделей для выбора метода разработки и прогнозирования эксплуатации. Одной из неотъемлемых и важных частей построения гидродинамической модели является создание PVT-модели пластовой углеводородной смеси. В инженерной практике, при построении термодинамических моделей природных углеводородных систем, наиболее современной и удобной является методика, основанная на применении трехпараметрического уравнения состояния Пенга–Робинсона (Peng-Robinson) (см. п. [1.2](#)) и эффективных алгоритмах моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем (см. п. [1.4](#)).

Уравнение состояния имеет большое количество настраиваемых параметров (критическое давление p_c и температура T_c , ацентрический фактор ω фракций группы C_{6+} , шифт-параметр компонент s , коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} и др.). Поэтому процесс построения адекватной термодинамической модели природных углеводородных систем не является простым и требует понимания и использования фундаментальных положений физической химии.

2.1. Существующие методы адаптации PVT-моделей и проблема их создания

Методики адаптации PVT-модели на основе уравнения состояния к экспериментальным данным начали появляться с 1980-х годов, и до сих пор нет общепринятого метода настройки математической модели на экспериментальные данные. Первыми алгоритм настройки уравнения состояния предложили Коатс (Coats) и Сمارт (Smart) в 1986 г. [87]. Они рекомендовали адаптировать PVT-модель следующим образом:

- разбить остаток на 4 фракции (например, используя метод гамма-распределения Витсона (см. п. [1.3.2](#));
- изменять коэффициент парного взаимодействия между метаном (C_1) и фракциями остатка;
- изменять константы Ω_a , Ω_b в уравнении состояния (формула (1.30)) для метана и тяжелых фракций.

Процедура настройки модели должна вестись итерационно, на каждом шаге результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными.

В 2000 г. Витсон [30] модифицировал метод адаптации Коатса и Смарта. Он предложил использовать вместо двухпараметрического уравнения состояния трехпараметрическое, а также вести настройку с помощью критических параметров фракций T_c , p_c вместо коэффициентов Ω_a , Ω_b .

В 1989 году Педерсен и др. [88] предложили альтернативный подход к адаптации PVT-модели:

- давление насыщение (начала конденсации) p_{sat} предлагалось настраивать с помощью изменения молекулярной массы фракции остатка M (в пределах 10%);

- плотность жидкой фазы - настраивать путем изменения значений шифт-параметра тяжелых фракций s ;

- изменять критические параметры T_c , p_c и ацентрический фактор ω тяжелых фракций. При этом значения критических параметров и ацентрического фактора с увеличением молекулярной массы компонент должны изменяться монотонно;

- если необходимо, то следует изменять и коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} между метаном и тяжелыми фракциями.

В 1999 году Кристенсен (Christensen) [89] модифицировал методику Педерсен, предложив для определения критических параметров и ацентрического фактора фракций использовать корреляцию Педерсен (см. [Приложение Б](#)) и при необходимости - изменять коэффициенты в корреляции Педерсен.

В 2005 году Аль-Месхари (Al-Meshari) и МакКейном [90] была предложена еще одна методика для настройки PVT-модели на экспериментальные данные:

- разбить остаток на ряд фракций. Рассчитать их критические свойства с помощью корреляции Кэветта (Б.3 – Б.4), а ацентрический фактор - по корреляции Рирази – Аль-Саххаф (Б.28);

- давление насыщения настраивать изменением молекулярной массы фракций остатка;

- группировать компоненты и фракции смеси в псевдокомпоненты;

- настраивать давление насыщения с использованием ацентрического фактора последней фракции;

- настраивать плотности фаз с помощью изменения шифт-параметров компонент и фракций.

Кроме вышеописанных методик, существует ряд других работ [91,92,93,94], в которых предлагаются алгоритмы построения PVT-моделей природных углеводородных систем (как пластовой нефти, так и газоконденсатных систем) и их настройки на результаты лабораторных исследований. В [92,93,95] основное внимание уделяется оценке представительности проб, а

настройка на результаты лабораторных исследований осуществляется изменением молекулярной массы группы C_{5+} , при этом не сохраняется потенциальное содержание группы C_{5+} в пластовом газе, и настройка ведется не на все ключевые параметры. В [94,96,97] упор делается на методику разбиения группы C_{N+} на псевдокомпоненты различными методами и определение их свойств (критические давление, температура, ацентрический фактор) на основе корреляций, но при этом не акцентируется, какие параметры уравнения состояния мы настраиваем и каким образом.

Следует отметить, что практически во всех работах методика адаптации термодинамической модели к экспериментальным данным не конкретизирована, и для ее применения на практике необходим опыт и творческий подход. Большое количество работ, начиная с 1980-х годов и до настоящего времени свидетельствует о большой актуальности данной темы.

Инженерный поэтапный подход к построению адекватной термодинамической модели пластовой нефти изложен в [98]. Авторы [98] разработали алгоритм последовательной адаптации PVT-модели к ключевым свойствам пластовой нефти: давлению насыщения, объемному коэффициенту при пластовых условиях, плотности сепарированной нефти, динамической вязкости пластовой нефти.

Для газоконденсатных систем создание подобного метода является более сложной задачей вследствие явления ретроградной конденсации и большей чувствительности углеводородной системы к изменению термобарических условий. Наиболее важным параметрам пластового газа, которые необходимо учитывать при проектировании, посвящена работа [99].

В данной главе рассматривается новый инженерный метод создания многокомпонентных PVT-моделей природных газоконденсатных смесей. Метод основывается на воспроизведении результатов промысловых измерений и базовых лабораторных термодинамических исследований представительных проб при математическом моделировании с использованием уравнения состояния.

2.2. Исходные данные и критерии их представительности

Для создания термодинамической модели пластовой углеводородной системы необходимы результаты лабораторных исследований, адаптация к которым позволит построить модель, адекватно описывающую свойства смеси в широком диапазоне изменения термобарических условий при разработке месторождения. Поэтому большое значение имеет качество проведения промысловых и лабораторных газоконденсатных исследований [100].

Напомним принципиальные условия для получения качественной информации о пластовой газоконденсатной системе.

Режим работы скважины. Согласно инструкции [101], перед началом исследования на газоконденсатность скважина должна работать не менее двух суток (иногда и дольше) для стабилизации термобарических параметров. Депрессия на пласт при газоконденсатных исследованиях не должна превышать 10-15% от пластового давления для насыщенных залежей и 20-25 % для недонасыщенных залежей (например, с аномально высоким пластовым давлением (АВПД)). При несоблюдении этих условий часть конденсата выпадет в призабойной зоне, и по содержанию C_{5+} поступающая в скважину смесь будет отличаться от пластового газа. Кроме того, скорость потока газа у башмака насосно-компрессорных труб (НКТ) должна быть не менее 2.5 м/с для полного выноса конденсата на поверхность.

Рекомбинированные сепараторные пробы. При промысловых газоконденсатных исследованиях отбираются, в основном, пробы газа сепарации и нестабильного конденсата. При рекомбинации сепараторных проб в лаборатории используется измеренная на промысле величина конденсатогазового фактора (КГФ). Конденсатогазовый фактор измеряется на промысле при термобарических условиях на сепараторе. Условия на сепараторе обычно отличаются от лабораторных, при которых происходит рекомбинация пластовой смеси, поэтому при рекомбинации пластовой системы вводят поправку к величине КГФ.

Если после приведения рекомбинированной пробы к пластовым термобарическим условиям образуется двухфазная газожидкостная система, то это может говорить о наличии нефтяной оторочки в пласте. В этом случае отдельно исследуются свойства жидкой углеводородной фазы (нефтяная оторочка) и газовой фазы (газовая шапка).

2.2.1. Ключевые параметры при настройке PVT-модели газоконденсатной смеси

При подсчете запасов стабильного конденсата и сухого газа используются данные о Z-факторе пластового газа и потенциальном содержании группы C_{5+} в пластовом газе. Также важное значение имеют величина КГФ при промысловых газоконденсатных исследованиях, плотность стабильного конденсата и динамика выпадения насыщенного конденсата при лабораторных исследованиях процесса истощения при постоянном объеме (CVD). Следует отметить, что наиболее важным участком кривой потерь насыщенного конденсата является диапазон от давления начала конденсации до давления забрасывания, которое для газоконденсатных месторождений обычно не ниже 3-4 МПа. Отмеченные параметры являются ключевыми при построении адекватной PVT-модели природной газоконденсатной системы.

2.2.2. Об особенностях формирования коэффициента извлечения конденсата в процессе истощения газоконденсатной залежи

Коснемся важного момента представления результатов исследования на истощение при постоянном объеме. Согласно требованиям государственной комиссии по запасам Российской

Федерации (ГКЗ РФ), при подсчете запасов утверждается величина коэффициента извлечения конденсата (КИК), соответствующая давлению в пласте 0.1013 МПа. Давление завершения разработки (давление забрасывания) составляет десятки бар, и вследствие этого утверждаемый ГКЗ РФ коэффициент извлечения конденсата при 0.1013 МПа значительно завышает реально достижимые величины КИК. Наряду с другими причинами, это является причиной недоразумений и необходимости пересмотра соответствующих показателей. Рекомендуется иметь зависимость КИК от давления, что позволит прогнозировать динамику КИК в соответствии со средним пластовым давлением. На рисунке 2.1, в качестве примера, представлена соответствующая зависимость для газоконденсатной смеси.

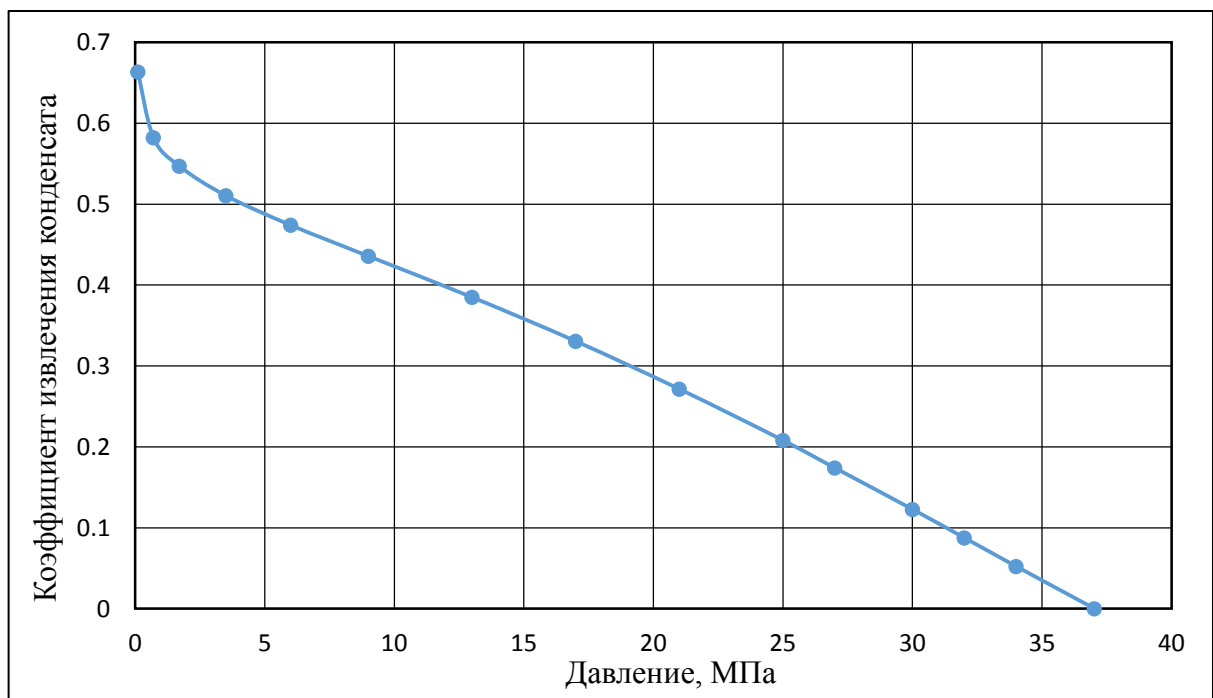


Рисунок 2.1. Зависимость коэффициента извлечения конденсата от величины пластового давления забрасывания в процессе разработки месторождения

2.3. Построение PVT-модели пластовой углеводородной газоконденсатной системы

Основой создания PVT-модели пластовой газоконденсатной системы являются данные о компонентном составе и результатах комплекса лабораторных исследований термодинамических и физико-химических свойств пластовой системы и стабильного конденсата, которые приводятся в технических отчетах (см. п.1.3).

Компонентный состав систем природных углеводородов варьируется в широком диапазоне от месторождения к месторождению. При определении состава углеводородных систем в лаборатории количество компонент, на которые разбивается углеводородная смесь, определяется разрешающей способностью хроматографа. Не так давно лабораторные отчёты о

компонентном составе пластовой углеводородной системы обрывались на группе C_{6+} (гексаны и тяжелее) [66] или C_{7+} , что, в отличие от нефтяной системы, недостаточно для построения адекватной PVT-модели газоконденсатной пластовой смеси. В современных технических отчетах об исследованиях природных углеводородных систем компонентный состав представлен разбиением до группы C_{36+} и выше, что облегчает процесс адаптации PVT-модели к экспериментальным данным.

Практика показывает, что для адекватного моделирования основных физических свойств газоконденсатных углеводородных смесей при проектировании разработки необходимо учитывать компонентный состав до группы C_{N+} , при котором ее доля составляет не более 1÷2 %, в зависимости от желаемой точности моделирования. Основное, на что влияет учет тяжелых фракций при моделировании – это корректное воспроизведение как давления начала ретроградной конденсации пластового газа, так и динамики выпадения конденсата при давлениях, близких к давлению начала конденсации. Пример влияния разбиения фракции остатка на псевдофракции показан на рисунке 2.2 (результаты моделирования исследования на истощение при постоянном объеме).

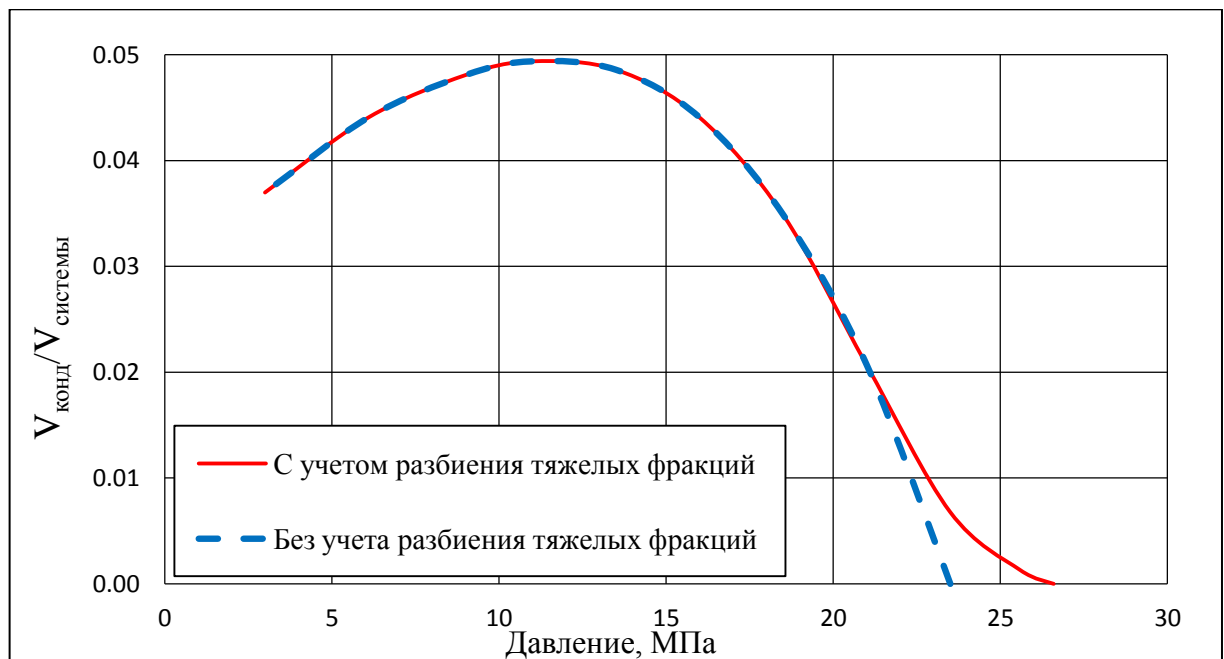


Рисунок 2.2. Влияние учета разбиения тяжелых фракций на корректную настройку на кривую потерь насыщенного конденсата

Если в отчете представлен компонентный состав до группы C_{N+} , доля которой не более 1% мол., то можно использовать приведенный в отчете компонентный состав. Если мольная доля последней фракции превышает 1%, то целесообразно производить ее разбиение на псевдофракции для более корректного моделирования поведения газоконденсатной пластовой системы. Отметим, что, если мольные доли каждой из остальных фракций (не последней) в

компонентном составе менее 0.1 %, то для более быстрой и корректной работы PVT-модели их рекомендуется группировать в псевдофракции с соблюдением монотонности изменения мольной доли по мере увеличения молекулярной массы.

Для определения свойств последней фракции необходимо инициализировать ее молекулярную массу. В случае отсутствия в технических отчетах молекулярной массы группы C_{N+} , ее можно вычислить с использованием молекулярной массы, например, стабильного конденсата. Молекулярная масса последней фракции рассчитывается следующим образом:

$$M_{C_{n+}} = \frac{M_{\text{ст.конд.}} - \sum_{i=1}^{n-1} x_i M_i}{x_{C_{n+}}}, \quad (2.1)$$

где $M_{C_{n+}}$, $x_{C_{n+}}$ - молекулярная масса и мольная доля последней фракции C_{N+} ; $M_{\text{ст.конд.}}$ - молекулярная масса стабильного конденсата; M_i , x_i - молекулярная масса и мольная доля i -ой компоненты.

Для разбиения группы C_{N+} существует несколько способов, они основаны как на использовании математических методов, так и - результатов лабораторных исследований. Если в технических отчетах присутствуют данные о разгонке конденсата, то стоит использовать методику, изложенную в [91]. Из математических подходов самым популярным является метод, предложенный Витсоном [46,30] (см. п.1.3.2). Метод является достаточно гибким для решения практических задач и основан на предположении, что распределение мольных долей фракций в группе C_{N+} описывается гамма-распределением. Возможно комплексное использование указанных методов.

2.3.1. Критические параметры фракций

Кроме сложности определения мольных долей тяжёлых фракций, существенной неопределённостью обладают величины их свойств, необходимые для моделирования с применением уравнения состояния (критическое давление p_c , критическая температура T_c , ацентрический фактор ω и др.). Свойства фракций группы C_{6+} оказывают существенное влияние как на PVT-свойства конденсата, так и всей углеводородной системы в целом. При их определении часто используют корреляции (см. [Приложение Б](#)), которые связывают значения критических свойств фракций группы C_{6+} с их плотностью, молекулярной массой и температурой кипения. В отсутствие экспериментальных данных плотность и молекулярную массу фракции обычно определяют по их зависимости от средней температуры кипения по данным Катца и Фирузабади (см. [Приложение А](#)) [39,30].

Автором предлагается подход к определению критического давления, отличающийся от общепринятого.

2.3.1.1. Определение критического давления с использованием уравнения состояния

Обычно по корреляциям определяют все свойства фракций, используемые в уравнении состояния (критическое давление p_c , критическая температура T_c , ацентрический фактор ω). Это, строго говоря, является неверным, так как в таком случае система уравнений, состоящая из:

- уравнения состояния для отдельной фракции при стандартных условиях;
- уравнения для критической температуры;
- уравнения для критического давления;
- уравнения для ацентрического фактора

является переопределенной (3 переменных и 4 уравнения). При определении критической температуры и критического давления с помощью корреляций мы пользуемся заданной величиной плотности фракции. Но далее, решая уравнение состояния, мы рассчитываем плотность фракции при стандартных условиях с использованием T_c , p_c , и она не будет совпадать с плотностью, которую мы использовали для нахождения этих критических параметров.

Поэтому используется метод более корректного определения свойств фракций. В данном методе критическая температура и ацентрический фактор определяются из корреляций (Kesler-Lee, Cavet, Pedersen, Edmister или др.), а критическое давление определяется из решения уравнения состояния, записанного для стандартных условий, при которых плотность фракции нам известна. Выделяются два варианта:

1. Корреляция для ацентрического фактора не зависит от критического давления (например, Riazi и Al-Sahhaf (Б.28) [102] или Могоуласа – Тассиоса (Б.27)). Тогда нахождение критического давления сводится к решению кубического уравнения. Запишем систему уравнений, состоящую из уравнения состояния Пенга – Робинсона (1), корреляции Кеслера – Ли для критической температуры (2), корреляции Риази и Аль-Саххаф для ацентрического фактора (3).

$$\begin{cases} p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} & (1) \\ T_c = \left(615.06 + 1459.8\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + \frac{(1.5128-10.5699\gamma)10^5}{T_b} \right) & (2) , \\ \omega = -(0.3 - e^{-6.252+3.64457*M^{0.1}}) & (3) \end{cases} \quad (2.2)$$

где p – атмосферное давление, равное 101325 Па; T – температура в стандартных условиях, равная 293.15 К.

Тогда, если подставить в первое уравнение системы (2.2) выражения для параметров a , b (1.30) и мольного объема $v = M/\rho$ и преобразовать его, то получим кубическое уравнение относительно критического давления p_c :

$$p_c^3 + \frac{pBv-2RTB+A}{pv^2-RTv} p_c^2 - \frac{3pBv+B^2RT-AB}{pv^3-RTv^2} p_c + \frac{pB^3}{pv^3-RTv^2} = 0, \quad (2.3)$$

где $A = 0.45724R^2T_c^2$, $B = 0.0778RT_c$.

Данное уравнение (2.3) можно решить аналитически с помощью формулы Кардано [36], так как все параметры уравнения можно определить независимо от критического давления через известные величины. При этом есть ограничения на значения давления p_c :

а. Ограничение снизу. При любых термобарических условиях для кубических уравнений Ван-дер-Ваальсового типа должно соблюдаться неравенство:

$$v - b > 0. \quad (2.4)$$

Преобразовав его в соответствии с (1.30) и определением для v , получим:

$$p_c > \frac{0.0778RT_cp}{M}. \quad (2.5)$$

б. Ограничение сверху следует из физических соображений. Так как данный метод используется для определения критического давления фракций C_{6+} , то критическое давление не должно превышать значения для н-пентана.

$$p_c < 3.37 \text{ МПа}. \quad (2.6)$$

2. Корреляция для ацентрического фактора зависит от критического давления. Например, корреляция Эдмистера (Б.24):

$$\omega = 3 \frac{\lg\left(\frac{p_c}{14.7}\right)}{7\left(\frac{T_c}{T_b}-1\right)} - 1. \quad (2.7)$$

В таком случае необходимо решать систему из двух уравнений, состоящую из уравнения состояния и уравнения для ацентрического фактора. Такую систему просто решить с помощью метода Ньютона или деления отрезка пополам. При этом в качестве начального приближения можно воспользоваться одной из корреляций для критического давления, например, Кеслера-Ли.

Следует отметить, что правильное определение критического давления значительно влияет как на расчет плотности жидкой фазы, так и - на корректное определение давления максимальной конденсации газоконденсатной системы при моделировании процесса CVD.

Для уравнения состояния Пенга – Робинсона, используя таблицу Катца и Фирузабади (см. [Приложение А](#)), можно построить однозначную зависимость между критической температурой и критическим давлением для фракций. На рисунке 2.3 приведено сравнение получившейся зависимости для метода, описанного выше, и – при использовании наиболее популярных корреляций для определения критического давления.

Из рисунка 2.3 видно, что критическое давление, определенное с помощью корреляций, весьма сильно отличается от критического давления, определенного при использовании уравнения состояния. Это приводит к неправильному моделированию PVT-свойств

газоконденсатной смеси в целом. Поскольку в программных комплексах, например, PVTi компании Schlumberger, по умолчанию значения критических параметров тяжелых фракций определяются по таблице Катца и Фирузабади и корреляции Кеслера - Ли, то для корректного моделирования PVT-свойств природных углеводородных систем критическое давление фракций C_{6+} следует определять не по корреляциям, а с использованием уравнения состояния, как описано выше.

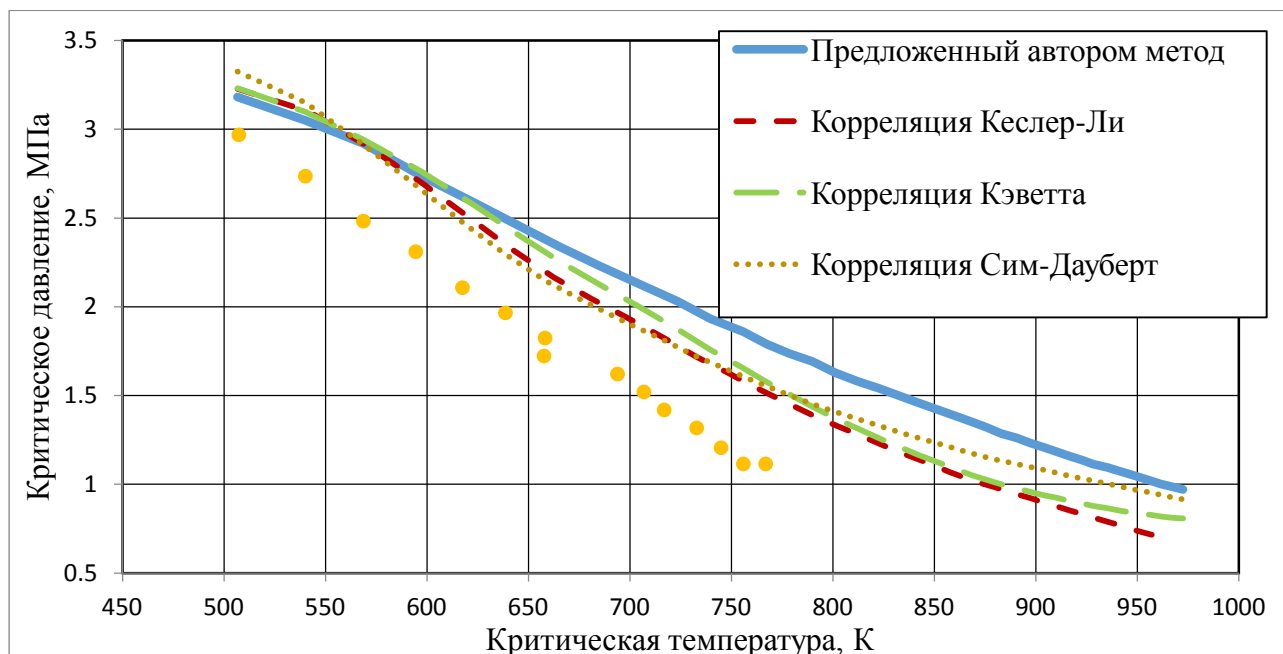


Рисунок 2.3. Зависимость между критическим давлением и критической температурой фракций, определенных различными методами

Автором предлагается, в качестве первого приближения, вычислять критическую температуру по корреляции Кеслера – Ли, а ацентрический фактор по корреляции Риази и Аль-Саххаф. В случае отсутствия экспериментальных данных для определения температуры кипения и плотности фракций рекомендуется пользоваться зависимостями от молекулярной массы из таблицы Катца и Фирузабади.

Определив компонентный состав смеси, а также необходимые свойства всех компонент, мы построили PVT-модель углеводородной системы. Но данная модель, скорее всего, не будет удовлетворительно описывать свойства реальной природной газоконденсатной смеси вследствие сложности ее состава и поэтому возникает необходимость уточнения свойств фракций.

2.4. Адаптация термодинамической модели к экспериментальным данным

Для адаптации построенной термодинамической модели к результатам лабораторных исследований предлагается инженерный метод, состоящий из последовательной настройки на ключевые свойства углеводородной смеси:

1. Воспроизводим потенциальное содержание группы C_{5+} в пластовом газе, уточняя молекулярную массу остатка C_{N+} . Поскольку

$$P_{C_{5+}} = \frac{\sum_{i=0}^n z_{C_{5+i}} M_{C_{5+i}}}{0.02404 \cdot (1 - z_{C_{5+}})}, \quad (2.8)$$

то молекулярная масса будет однозначно определяться:

$$M_{C_{N+}} = \frac{0.02404 \cdot (1 - z_{C_{5+}}) \cdot P_{C_{5+}} - \sum_{i=0}^{n-1} z_{C_{5+i}} M_{C_{5+i}}}{z_{C_{N+}}}. \quad (2.9)$$

Здесь $z_{C_{5+i}}$, $M_{C_{5+i}}$ - мольная доля и молекулярная масса i -ой фракции группы C_{5+} в пластовом газе; N - количество компонент в группе C_{5+} ; $P_{C_{5+}}$ - потенциальное содержание группы C_{5+} в пластовом газе, г/м³ сухого газа.

Если молекулярная масса последней фракции (C_{N+}) получилась меньше, чем молекулярная масса предпоследней фракции (C_{N-1}), то необходимо сгруппировать фракции C_{N-1} и C_{N+} и вычислить молекулярную массу для объединенной псевдофракции по вышеприведенной формуле для настройки на потенциальное содержание группы C_{5+} в пластовом газе.

2. Если мольная доля остатка (группы C_{N+}) больше 2%, то разбиваем остаток (используя результаты лабораторных отчетов или математически (см. п. [1.3.2](#)) таким образом, чтобы мольная доля последней компоненты в разбиении не превышала 1 %.

3. Рассчитываем критическую температуру, критическое давление и ацентрический фактор всех фракций группы C_{6+} методом, описанным выше (п. [2.3.1](#)).

4. Выполняем настройку на кривую потерь насыщенного конденсата, полученную из лабораторного исследования CVD. В качестве параметров, с помощью которых будет проведена настройка, выбираем шифт-параметр s и критическую температуру T_c группы C_{N+} (если эту группу разбили на какое-то число псевдокомпонент, то возможно производить настройку изменением критической температуры и шифт-параметра всех псевдокомпонент), а также - коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} между метаном и C_{N+} (или всеми псевдокомпонентами разбиения группы C_{N+}). Критическое давление p_c и ацентрический фактор ω при изменении критической температуры пересчитываем с использованием уравнения состояния (см. п. [2.3.1](#)).

Наиболее важным отрезком кривой, на который необходимо настроиться, является участок от начала конденсации и до давления забрасывания.

Настройку выполняем следующим методом:

а. Настраиваем плотность стабильного конденсата с помощью шифт-параметра группы C_{N+} (последней фракции). Если рассчитанная плотность стабильного конденсата меньше экспериментальной, то увеличиваем значение шифт-параметра s .

б. Изменением критической температуры фракции C_{N+} настраиваем (желательно использовать графическое представление) количество выпавшего конденсата в диапазоне давлений, при которых идет процесс ретроградной конденсации. Если расчетная кривая оказывается выше экспериментальной, то следует уменьшать критическую температуру группы C_{N+} . И в соответствии с изменённой критической температурой пересчитываем критическое давление и ацентрический фактор фракции.

с. Настраиваем количество выпавшего конденсата вблизи давления начала конденсации с помощью коэффициента парного взаимодействия метана и фракции C_{N+} (увеличение коэффициента приводит к увеличению давления начала конденсации).

Пункты 4а, 4б, 4с выполняем последовательно, итерационно, пока не достигнем желаемой точности настройки на кривую потерь насыщенного конденсата.

Влияние параметров на кривую пластовых потерь насыщенного конденсата приведено на рисунке 2.4.

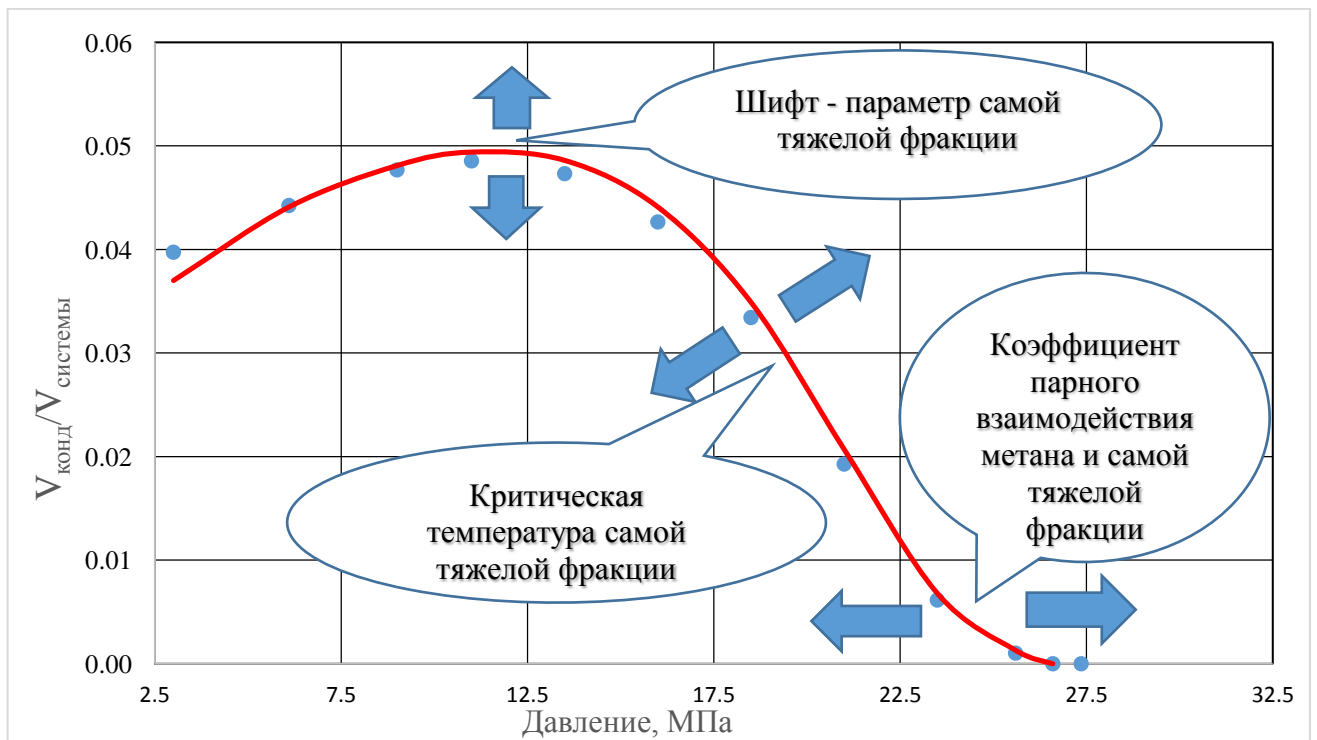


Рисунок 2.4. Влияние параметров уравнения состояния на кривую пластовых потерь насыщенного конденсата

5. Опять настраиваем плотность стабильного конденсата изменением шифт - параметра группы C_{N+} (последней фракции). С увеличением значения шифт-параметра плотность стабильного конденсата растет.

6. Расчетную величину КГФ настраиваем с использованием шифт - параметров газовых компонент C_2 - C_4 (этана, пропана, бутана). Уменьшение их шифт-параметров ведет к

увеличению КГФ. При этом плотность стабильного конденсата будет немного меняться, и ее следует подстраивать через шифт-параметр фракции C_{N+} соответственно.

7. Настраиваем Z-фактор пластового газа при пластовых условиях, используя шифт-параметр метана. Увеличивая шифт-параметр, мы уменьшаем Z-фактор и наоборот.

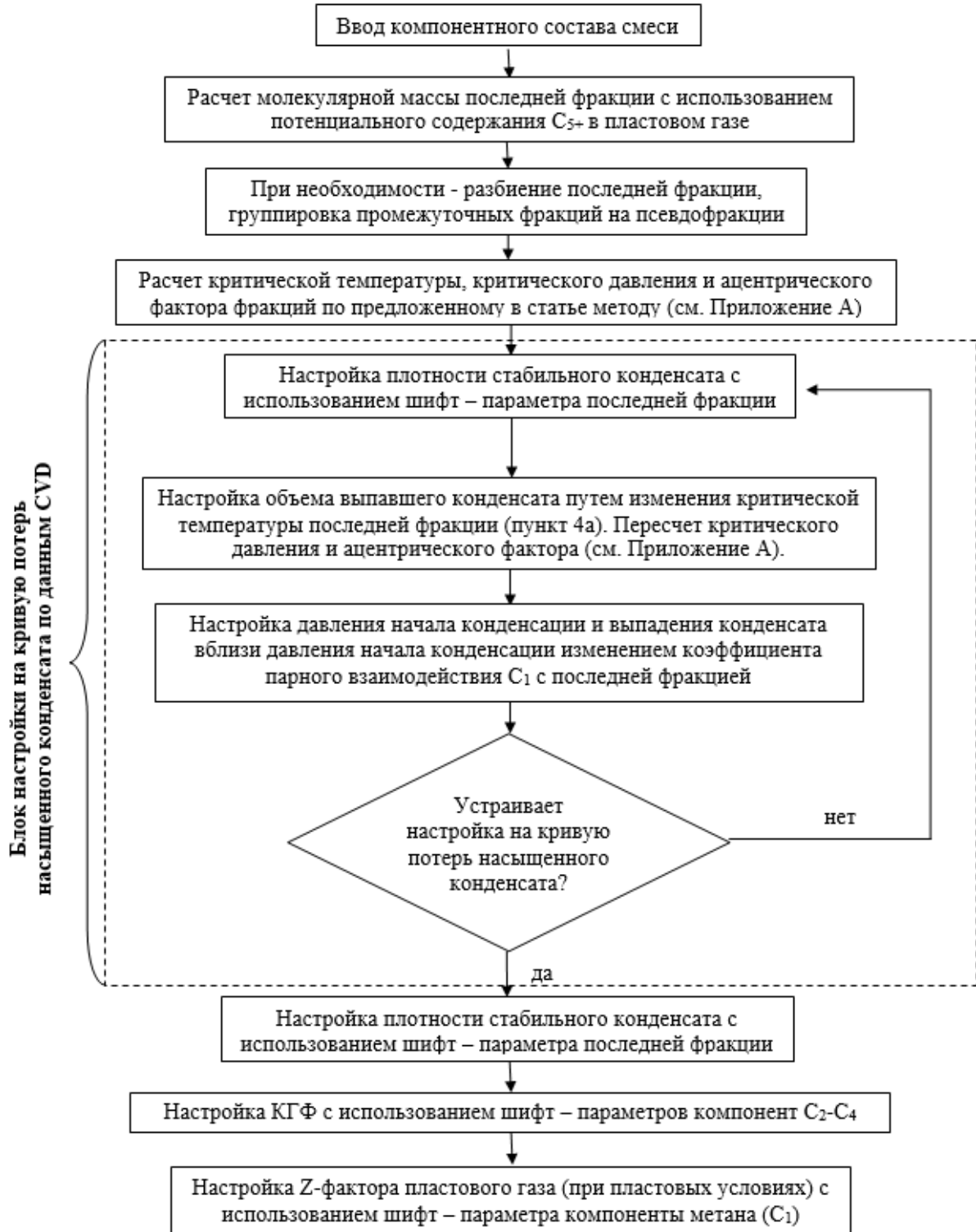


Рисунок 2.5. Схема настройки PVT-модели на экспериментальные данные

Настройку на кривую насыщенных потерь и свойства газоконденсатной системы возможно делать и автоматически (например, с помощью опции регрессионного анализа).

Следует отметить, что настройка на кривую потерь насыщенного конденсата требует опыта, в отличие от настройки на ключевые свойства в пластовых и стандартных условиях, которые имеют однозначное соответствие с настраиваемыми параметрами.

Схематически методика адаптации термодинамической модели газоконденсатной системы на экспериментальные данные показана на рисунке 2.5.

Таким образом, метод позволяет настроиться на следующие ключевые параметры газоконденсатных исследований:

- начальное содержание конденсата в пластовом газе;
- Z-фактор пластового газа;
- конденсатогазовый фактор при газоконденсатных исследованиях;
- плотность стабильного конденсата;
- давление начала ретроградной конденсации;
- результаты исследования на истощение при постоянном объеме (CVD).

2.5. Примеры создания PVT-моделей газоконденсатных смесей

Газоконденсатные пластовые смеси по содержанию стабильного конденсата (C_{5+}) подразделяют на следующие группы [103]:

- низкоконденсатные – до 25 г/м^3 ;
- среднеконденсатные – от 25 до 100 г/м^3 ;
- высококонденсатные – от 100 до 500 г/м^3 ;
- уникальноконденсатные – более 500 г/м^3 .

Для низкоконденсатных залежей газоконденсатные исследования (ГКИ) не проводятся, а оценку коэффициента извлечения конденсата (КИК) осуществляют по корреляциям или графическим зависимостям [104].

Чем больше C_{5+} в пластовой газоконденсатной смеси, тем больше в ней содержится тяжелых фракций, свойства которых трудно определить. Поэтому при повышении содержания конденсата в пластовой системе возрастают трудности создания адекватной PVT-модели.

Рассмотрим примеры настройки PVT-моделей для смесей с различным содержанием стабильного конденсата (C_{5+}). ГКИ по этим месторождениям проводились в разное время, и поэтому в технических отчетах содержится разный объем информации о компонентном составе и результатах экспериментов.

Для всех смесей с использованием предложенного выше алгоритма PVT-модели с высокой точностью адаптированы к основным свойствам газоконденсатных систем (погрешность составила менее 1%), в том числе к кривым потерь насыщенного конденсата при CVD.

Основные свойства газоконденсатных смесей приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Свойства газоконденсатных смесей с различным содержанием группы C₅₊.

Смесь Параметры	№1	№2	№3	№4	№5
Пластовая температура, °С	55.45	86	110	107.9	88
Пластовое давление, МПа	25.7	27.4	61.2	65.4	57.3
Давление начала конденсации, МПа	23.3	26.6	42.8	50.5	50.9
Температура сепарации, °С	-29	21	30	12	30
Давление сепарации, МПа	3.303	3.58	5.5	4.51	6.0
Z –фактор при пластовых условиях	0,88	0,89	1.12	1,48	1,34
Потенциальное содержание стабильного конденсата (C ₅₊) в пластовом газе, г/ст.м ³ сухого газа	75.4	231	269	430	645
Конденсатогазовый фактор, см ³ /м ³	144	465	506	761	1200
Плотность стабильного конденсата, кг/м ³	729.6	755.8	805	793	810.5
Молекулярная масса стабильного конденсата	108	130	157	159	165

1. Среднеконденсатная смесь с потенциальным содержанием C₅₊ - 75.4 г/м³ сухого газа (смесь №1).

В техническом отчете приведен следующий состав пластового газа, % мол.: N₂ – 0.005, CO₂ – 0.136, C₁ – 92.077, C₂ – 4.080, C₃ – 1.420, iC₄ – 0.285, nC₄ – 0.382, C₅ – 0.258, C₆ – 0.194, C₇ – 0.260, C₈ – 0.422, C₉ – 0.161, C₁₀ – 0.109, C₁₁₊ - 0.211. Так как мольная доля группы C₁₁₊ меньше 1%, то не будем разбивать группу на псевдофракции.

Экспериментальные данные о потерях насыщенного конденсата показаны на рисунке 2.6 точками.

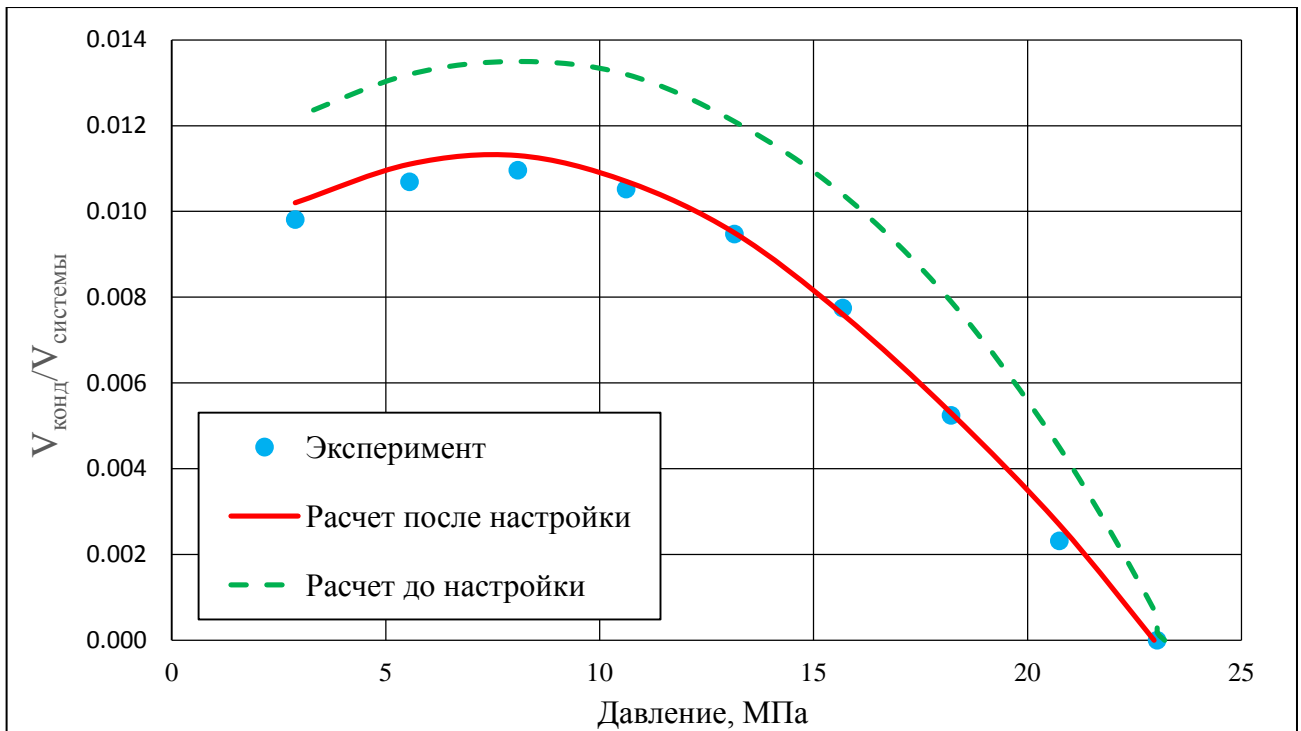


Рисунок 2.6. Смесь №1. $P_{C_{5+}}=75.4$ г/м³ сухого газа. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD.

2. Высококонденсатная смесь с потенциальным содержанием C_{5+} - 231 г/м³ сухого газа (смесь №2).

В техническом отчете приведен следующий состав пластового газа, % мол.: N_2 – 0.734, CO_2 – 0.413, C_1 – 79.745, C_2 – 7.135, C_3 – 4.885, iC_4 – 1.187, nC_4 – 1.165, C_5 – 0.988, C_6 – 0.499, C_7 – 1.152, C_8 – 0.577, C_9 – 0.391, C_{10} – 0.276, C_{11+} - 0.853. Мольная доля C_{11+} близка к 1%, и на кривой пластовых потерь насыщенного конденсата (рисунок 2.7) выделяется зона вблизи давления начала конденсации, в которой конденсат выпадает очень плавно. При настройке PVT-модели на кривую потерь насыщенного конденсата с приведенным выше компонентным составом не удалось точно настроиться на давление начала конденсации. Его расчетная величина оказалась ниже, чем экспериментальное значение.

В таких случаях для одновременной настройки на давление начала конденсации и кривую потерь насыщенного конденсата необходимо, чтобы мольная доля последней фракции в PVT-модели была не более 0.1%. Поэтому математически, с помощью метода гамма - распределения Витсона (см. п. 1.3.2) фракция C_{11+} была разбита на пять псевдофракций таким образом, чтобы мольная доля последней фракции оказалась менее 0.1%. После разбиения псевдофракции имели следующие мольные доли, % мол: $1C_{11+}$ - 0.514, $2C_{11+}$ - 0.170, $3C_{11+}$ - 0.104, $4C_{11+}$ - 0.046, $5C_{11+}$ - 0.020. Свойства псевдофракций были рассчитаны с использованием метода, изложенного в п. 2.3.1.

Экспериментальные данные о потерях насыщенного конденсата показаны на рисунке 2.7 точками.

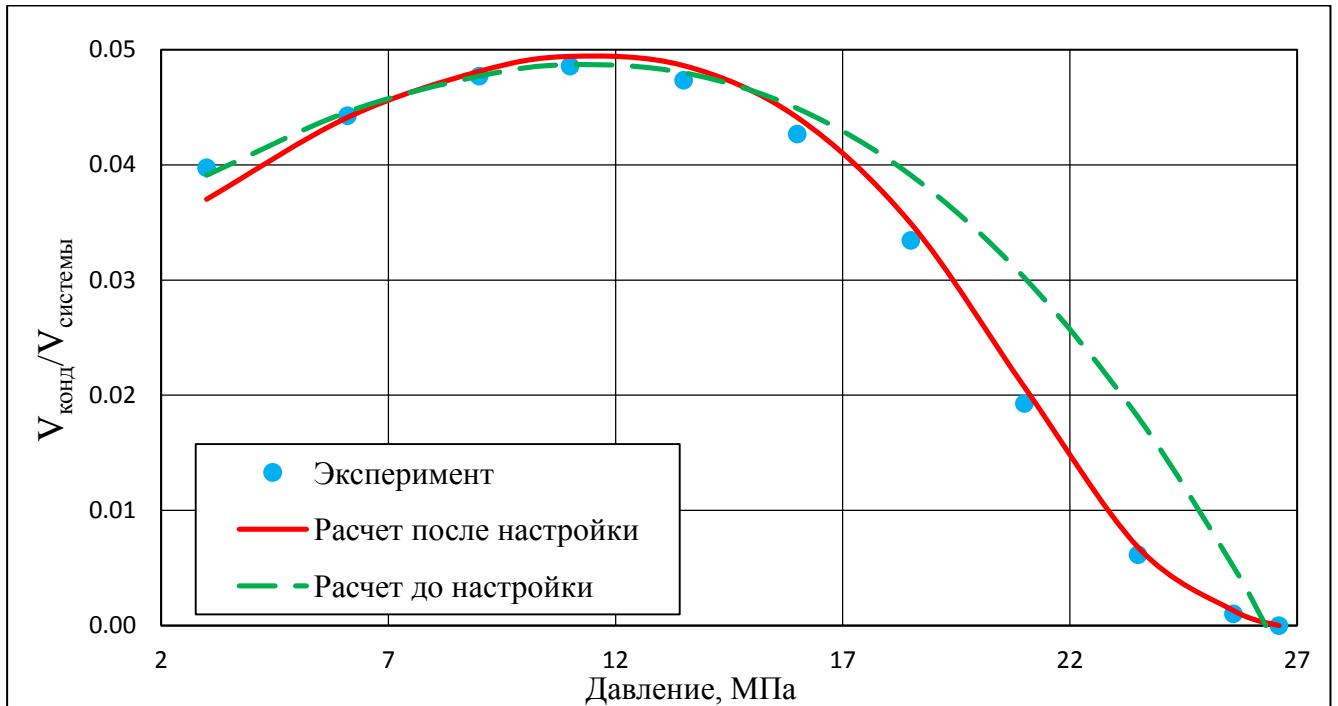


Рисунок 2.7. Смесь №2. $P_{C_{5+}}=231 \text{ г/м}^3$ сухого газа. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD.

3. Высококонденсатная смесь с потенциальным содержанием C_{5+} - 269 г/м^3 сухого газа и высоким содержанием сероводорода (смесь №3)

В техническом отчете приведен следующий состав пластового газа, % мол.: N_2 – 0.22, CO_2 – 13.34, H_2S – 25.77, C_1 – 52.34, C_2 – 2.19, C_3 – 0.98, iC_4 – 0.29, nC_4 – 0.56, iC_5 – 0.34, nC_5 – 0.29, C_6 – 0.52, C_{7+} – 3.16. Мольная доля C_{7+} больше 2%, поэтому фракция остатка C_{7+} была математически с применением метода гамма-распределения (см. п.1.3.2) разбита на псевдофракций. После разбиения псевдофракции имели следующие мольные доли, % мол.: $1C_{7+}$ - 1.500, $2C_{7+}$ - 0.696, $3C_{7+}$ - 0.323, $4C_{7+}$ - 0.488, $5C_{7+}$ - 0.153. Свойства псевдофракций были рассчитаны с использованием метода, изложенного в п. 2.3.1.

Так как многокомпонентная смесь №3 содержит в своем составе большое количество сероводорода и диоксида углерода, а также по причине того, что отсутствуют экспериментальные данные о разгонке стабильного конденсата (а мольная доля остатка более 3%), до настройки PVT-модели на экспериментальные данные, погрешность расчета была очень велика (см. рисунок 2.8). По этой причине в процессе настройки PVT-модели пришлось изменять критическую температуру (пересчитывать критического давление и ацентрический фактор по п. 2.3.1), шифт-параметры и коэффициенты парного взаимодействия для всех псевдофракций.

Экспериментальные данные о потерях насыщенного конденсата, а также результаты расчета PVT-модели до и после настройки показаны на рисунке 2.8.

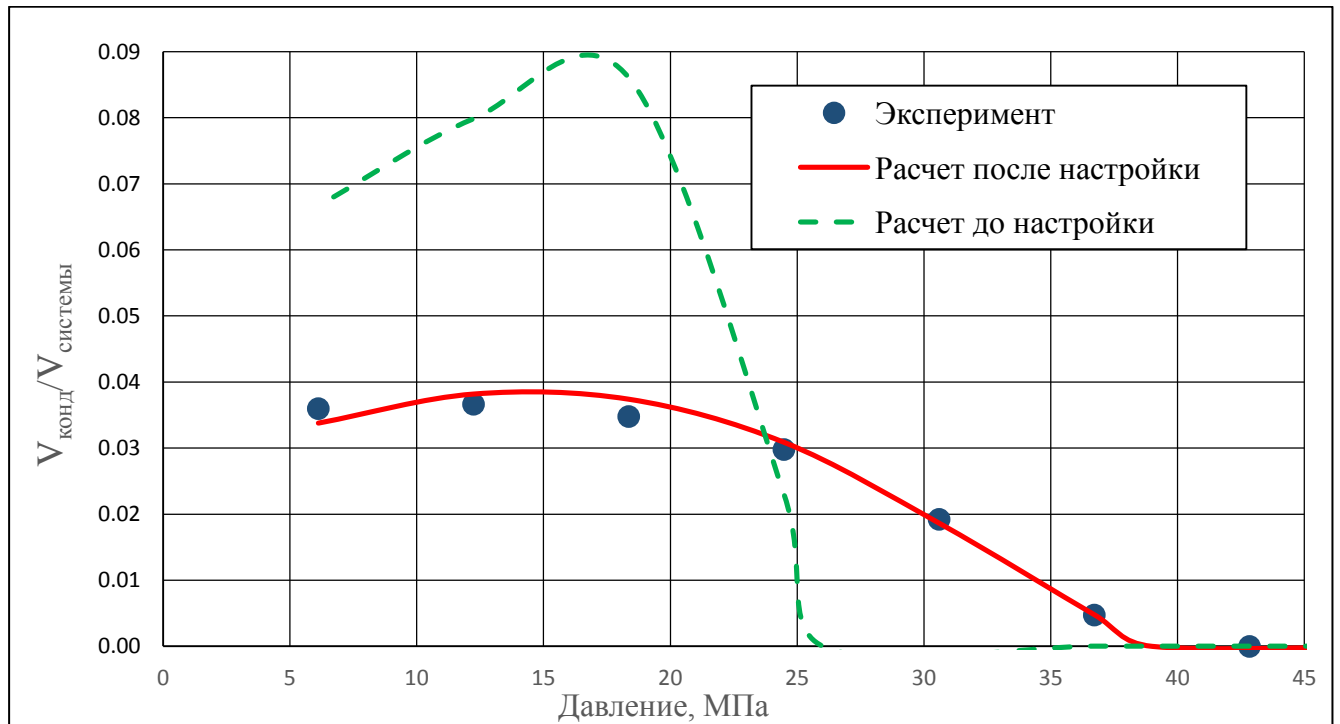


Рисунок 2.8. Смесь №3. $P_{C_{5+}}=269 \text{ г/м}^3$ сухого газа. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD.

4. Высококонденсатная смесь с потенциальным содержанием C_{5+} - 430 г/м^3 сухого газа (смесь №4).

В техническом отчете приведен следующий состав пластового газа, % мол.: N_2 – 0.2547, CO_2 – 0.5439, C_1 – 78.8134, C_2 – 7.6822, C_3 – 4.0576, iC_4 – 0.9422, nC_4 – 1.3089, iC_5 – 0.4548, C_6 – 0.4302, C_7 – 0.7444, C_8 – 0.9133, C_9 – 0.5261, C_{10} – 0.4443, C_{11} – 0.3063, C_{12} – 0.235, C_{13} – 0.2078, C_{14} – 0.1802, C_{15} – 0.1745, C_{16} – 0.1662, C_{17} – 0.1164, C_{18} – 0.1333, C_{19} – 0.1002, C_{20} – 0.0749, C_{21} – 0.0762, C_{22} – 0.0679, C_{23} – 0.0453, C_{24} – 0.0539, C_{25} – 0.0479, C_{26} – 0.0439, C_{27} – 0.0348, C_{28} – 0.0351, C_{29} – 0.0294, C_{30} – 0.0308, C_{31} – 0.0208, C_{32} – 0.0203, C_{33} – 0.0174, C_{35} – 0.0129, C_{36+} – 0.1068. Отметим, что мольные доли некоторых тяжелых фракций меньше 0.1% мол. Использование при моделировании тяжелых фракций с мольной долей менее 0.1% мол. рекомендуется только для последней (максимум нескольких) фракции (остатка) с целью корректного воспроизведения ретроградной конденсации при давлениях, близких к давлению начала конденсации. Ряд тяжелых фракций были сгруппированы таким образом, что мольные доли образованных псевдофракций стали более 0.1%. В результате были сгруппированы фракции C_{11} - C_{12} , C_{13} - C_{14} , C_{15} - C_{18} , C_{19} - C_{22} , C_{23} - C_{28} , C_{29} - C_{35} .

Экспериментальные данные о потерях насыщенного конденсата показаны на рисунке 2.9 точками.

В начале поэтапной настройки на основе предложенного выше алгоритма рассчитывалась молекулярная масса фракции C_{36+} с использованием лабораторных данных о потенциальном содержании группы C_{5+} . Оказалось, что молекулярная масса фракции C_{36+} меньше молекулярной массы предыдущей фракции. Для того, чтобы модель была физичной и при этом воспроизводила потенциальное содержание C_{5+} пластового газа, последние две фракции были объединены.

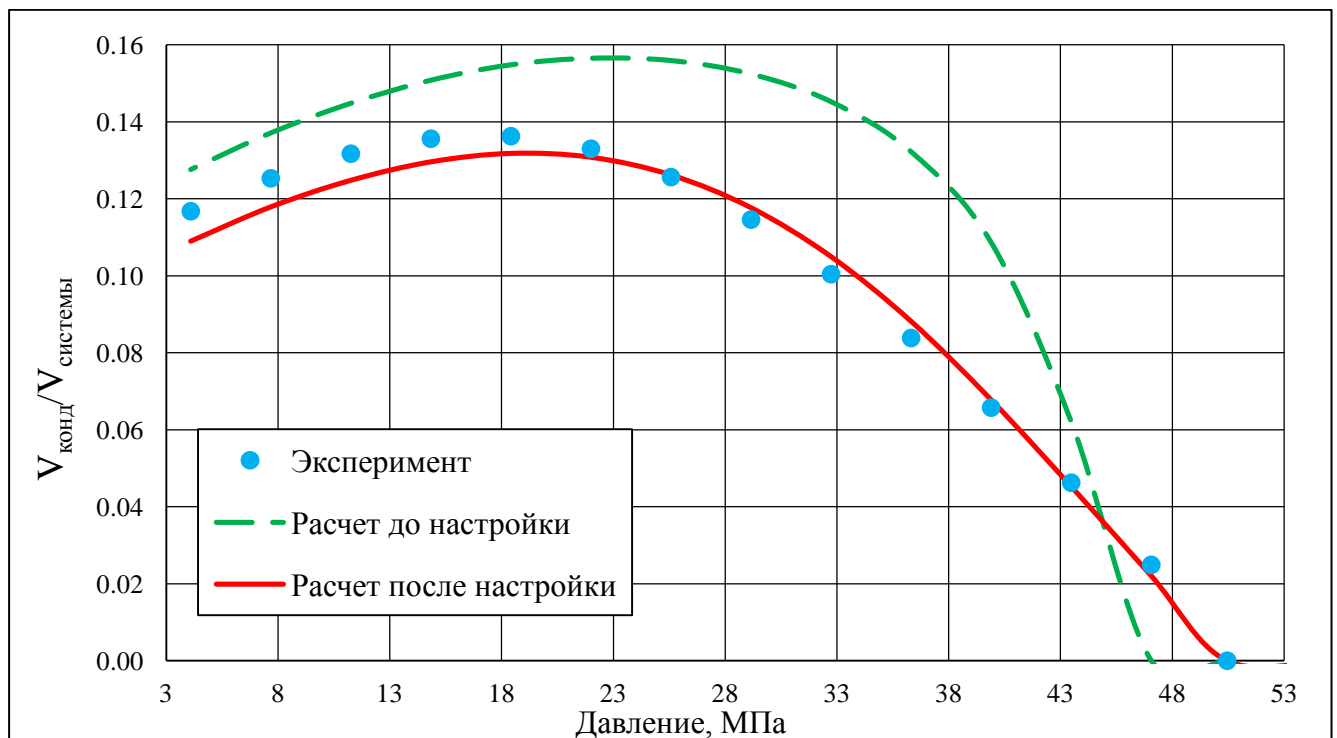


Рисунок 2.9. Смесь №4. $P_{C_{5+}}=430$ г/м³ сухого газа. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD.

5. Уникальноконденсатная смесь с потенциальным содержанием C_{5+} - 645 г/м³ сухого газа (смесь №5).

В техническом отчете приведен следующий состав пластового газа, % мол.: N_2 – 0.81, CO_2 – 5.46, H_2S – 3.21, C_1 – 70.06, C_2 – 6.08, C_3 – 2.72, iC_4 – 0.66, nC_4 – 1.32, C_5 – 1.92, C_6 – 1, C_{7+} – 6,76. Подчеркнем, что корректно смоделировать поведение газоконденсатной смеси с таким большим содержанием конденсата невозможно без разбиения группы C_{7+} на псевдофракции. Разбиение производилось согласно данным о разгонке по Энглеру стабильного конденсата. С методикой разбиения на фракции с помощью данных о разгонке по Энглеру можно ознакомиться в [1]. Данные по разгонке приведены в таблице 2.2.

Состав пластового газа после разбиения на фракции с использованием разгонки по Энглеру следующий, % мол.: $N_2 - 0.81$, $CO_2 - 5.46$, $H_2S - 3.21$, $C_1 - 70.06$, $C_2 - 6.08$, $C_3 - 2.72$, $iC_4 - 0.66$, $nC_4 - 1.32$, $C_5 - 1.65$, $C_6 - 0.56$, $1C_{7+} - 1.29$, $2C_{7+} - 1.06$, $3C_{7+} - 0.97$, $4C_{7+} - 0.87$, $5C_{7+} - 0.75$, $6C_{7+} - 0.63$, $7C_{7+} - 0.53$, $8C_{7+} - 1.36$. Мольная доля последней фракции превышает 1%, но как видно из кривой пластовых потерь насыщенного конденсата (рисунок 2.10), процесс ретроградной конденсации при давлениях близких к давлению начала конденсации очень интенсивный. Поэтому дополнительно проводить математическое разбиение наиболее тяжелой фракции на псевдофракции нет необходимости.

Таблица 2.2 Данные разгонки по Энглеру для смеси №5

Процент выкипания, % об.	Начало кипения	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
Температура, °С	65	105	130	155	190	239	285	340

*Потери – 1%

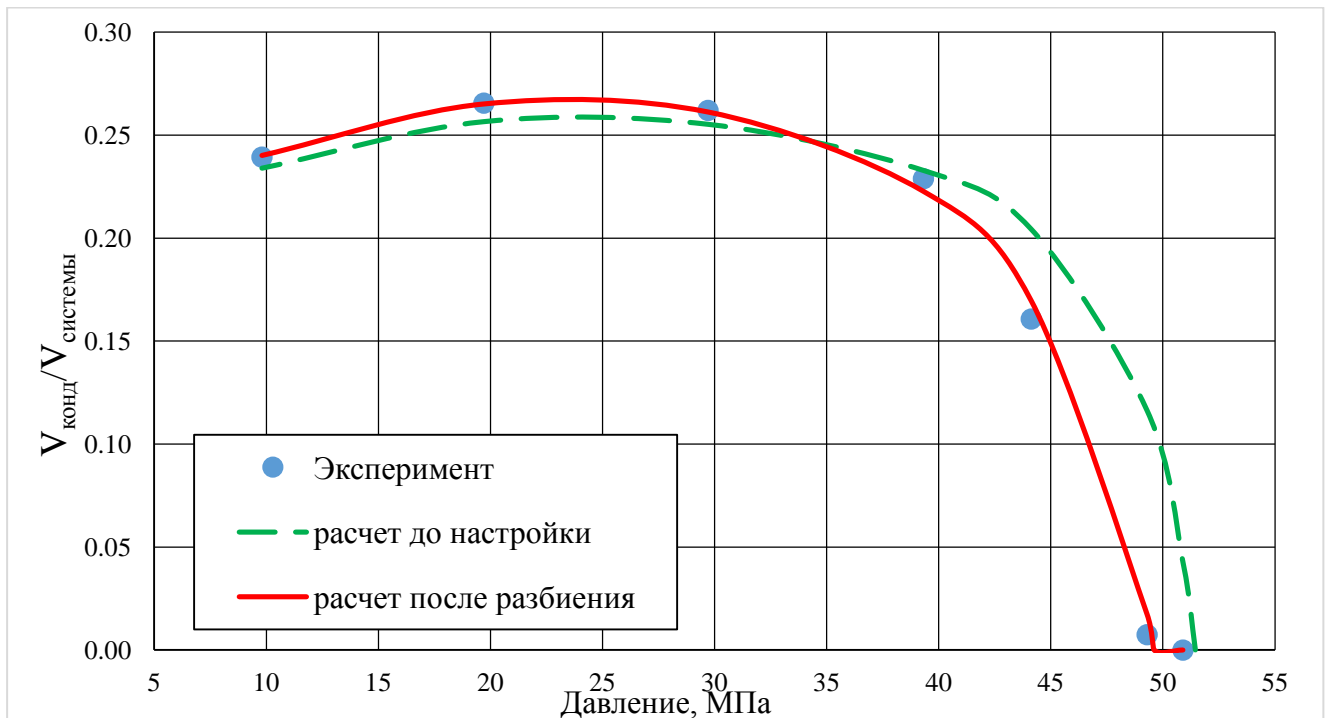


Рисунок 2.10. Смесь №5. $P_{C_{5+}}=645$ г/м³ сухого газа. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD.

2.6. Формирование зависимостей PVT-свойств газоконденсатной смеси от давления для моделирования разработки месторождений

PVT-модели, создаваемые на основе предлагаемого в главе метода, дают надежную информацию о свойствах пластовой углеводородной системы как для гидродинамического

моделирования разработки залежей с использованием модели многокомпонентной фильтрации, так и с применением псевдобинарных моделей с учетом растворимости конденсата в газовой фазе («black oil» с опцией «wet gas»). Рассмотрим особенности подготовки данных для дальнейшего их использования в гидродинамическом моделировании:

2.6.1. Модель многокомпонентной фильтрации

При использовании PVT-модели в композиционном моделировании процесса разработки месторождений большое значение имеет количество компонент в модели пластовой смеси, так как от этого зависит скорость расчета процесса разработки. Поэтому перед тем, как использовать созданную на основе предлагаемого метода PVT-модель, ее нужно модифицировать, сократив количество компонент в смеси посредством группировки. Методы группировки компонент описаны в [1,90].

Далее приведены несколько рекомендаций по правилам группировки компонент:

–«Газовые» (CO_2 , N_2 , H_2S , C_1 - C_4) и «нефтяные» (C_5 и тяжелее) компоненты нельзя группировать друг с другом, т.к. это может повлиять на перераспределение газожидкостного равновесия в системе;

–Газовые компонентные лучше объединять следующим образом: N_2 - C_1 , CO_2 - H_2S - C_2 , C_3 - C_4 ;

–Если планируется закачка газа (например, CO_2), то данный компонент не рекомендуется объединять с остальными;

–Тяжелые компоненты рекомендуется объединять таким образом, чтобы закономерность распределения мольной доли от молекулярной массы компонент сохранялась. Для более точного моделирования ретроградных процессов вблизи давления начала конденсации несколько последних фракций не следует объединять.

После объединения компонент в псевдокомпоненты рекомендуется проверить, насколько точно модифицированная PVT-модель воспроизводит основные свойства газоконденсатной смеси. Если необходимо, то модель уточняется с помощью описанной выше методики.

На примере Смеси №2 (см. п. 2.5) показано возможное объединение ее компонент. В результате группировки получен следующий компонентный состав смеси, % мол.: N_2+C_1 – 80.479, CO_2+C_2 – 7.548, C_3+C_4 – 7.237, C_5+C_6 – 1.487, $\text{C}_7+\text{C}_8+\text{C}_9+\text{C}_{10}$ – 2.396, $\text{C}_{11}+\text{C}_{12}+\text{C}_{13}+\text{C}_{14}$ – 0.6122, $\text{C}_{15}+\text{C}_{16}+\text{C}_{17}$ – 0.1206, C_{18+} – 0.1202 (всего 8 компонент). После объединения компонент свойства смеси изменились незначительно и были адаптированы с помощью предлагаемой в данной статье методики. На рисунке 2.10 показана кривая потеря насыщенного конденсата до и после группировки компонент.

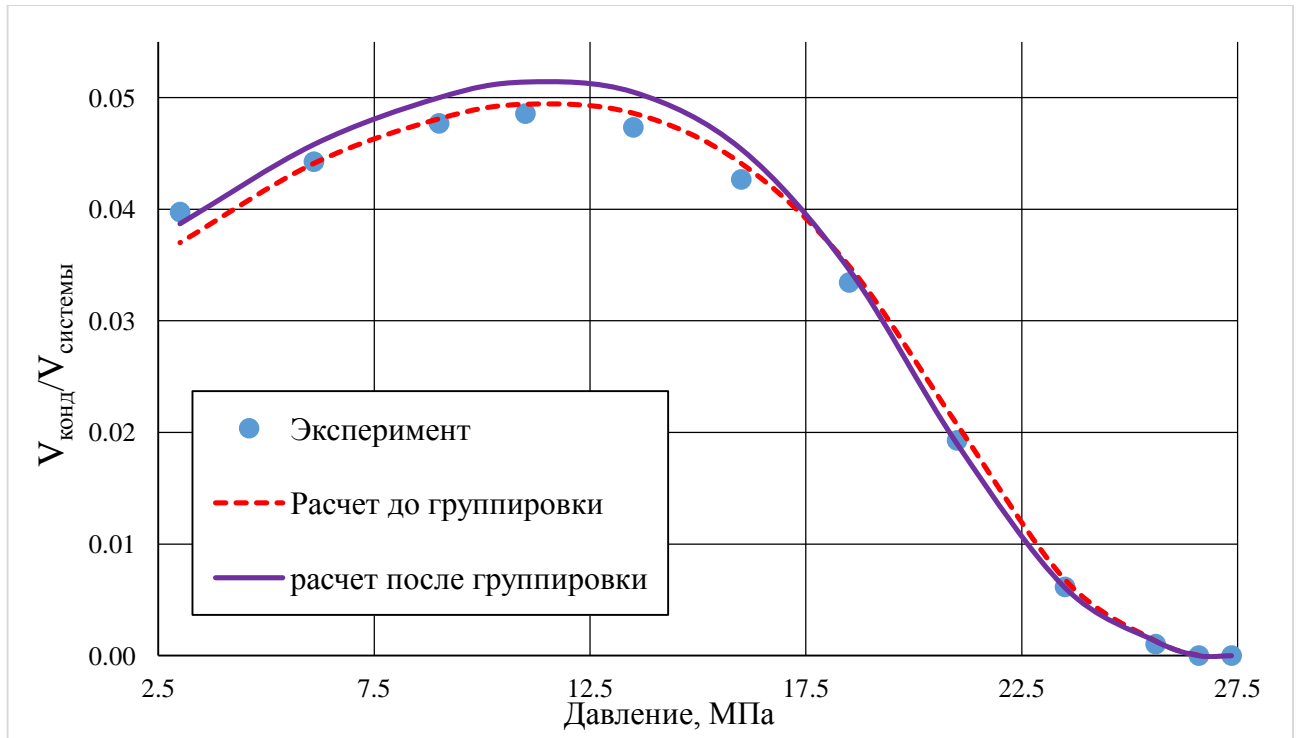


Рисунок 2.10. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам CVD, посчитанная в модели с и без группировки компонент.

2.6.2. Модель «Black oil» с опцией «wet gas» (псевдобинарная модель с учетом растворимости конденсата в газовой фазе)

Адекватная многокомпонентная PVT-модель газоконденсатной системы может быть эффективно использована для формирования зависимостей от давления PVT-свойств природной углеводородной системы при проектировании процесса разработки месторождений с помощью метода «Black oil + wet gas».

Поскольку модель «black oil + wet gas» основана на концепции псевдобинарной смеси, то помимо идентификации подсчетных параметров создание многокомпонентной модели пластового газа обеспечивает возможность получения зависимостей свойств пластовой углеводородной смеси в более широком диапазоне давлений. Это необходимо для адекватного описания процессов, происходящих при разработке месторождений.

Для создания требуемых зависимостей комплексно используются данные процесса CVD при пластовой температуре и схема промысловой сепарации, при которой из газовой фазы в жидкую (конденсат) перейдут практически все фракции группы C_{5+} . Для этого на одной из ступеней сепарации температура должна быть не выше -25 . Такой подход позволяет правильно воспроизводить добычу стабильного конденсата.

Получение требуемых зависимостей от давления реализовано в современных компьютерных симуляторах (например, Eclipse, VIP, MORE, PVTsim). Значения свойств

газовой и жидкой фаз определяются моделированием ступенчатой сепарации на каждом шаге процесса CVD пластовой газоконденсатной смеси.

Для реализации метода требуется использование адекватной многокомпонентной термодинамической модели пластовой газоконденсатной системы изучаемого объекта разработки. Алгоритм создания таких моделей описан выше (см. п. [2.4](#)).

Выводы к ГЛАВЕ 2

1. Предложен эффективный метод создания многокомпонентной модели пластовой газоконденсатной смеси, не требующий применения процедуры регрессионного анализа для адекватного описания PVT-свойств при использовании уравнений состояния. Основой метода является последовательная идентификация параметров композиционной модели с целью точного воспроизведения основных результатов экспериментальных исследований представительных проб.

2. Созданный метод позволяет согласовать свойства пластовой газоконденсатной системы, используемые при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений.

3. Метод может эффективно использоваться для проектирования разработки месторождений как с применением композиционных моделей, так и типа «black oil + wet gas».

Результаты работы автора, описанные в ГЛАВЕ 2, опубликованы в следующих источниках [105,106,107,108,109].

ГЛАВА 3. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в поровом пространстве

Природная углеводородная газоконденсатная смесь контактирует в пласте с минерализованным водным раствором как в виде остаточной воды, так и - краевых и подстилающих вод. Вследствие этого углеводородная смесь содержит пары воды. Их концентрация в пластовом газе (влажносодержание) зависит от давления, температуры, компонентного состава смеси и минерализации воды [1,110].

Наличие минерализованного раствора воды в порах коллектора оказывает определенное влияние на фазовое поведение углеводородной системы и ее PVT-свойства на всех этапах разработки залежей и, следовательно, влияет на давление начала конденсации, давление максимальной конденсации, коэффициент извлечения конденсата и компонентоотдачу углеводородов [111,112]. Особую актуальность этот вопрос приобретает для газоконденсатных систем с высокой начальной пластовой температурой.

Вопрос о влиянии остаточной воды на PVT-свойства пластовой углеводородной системы рассматривается во многих источниках по разработке газоконденсатных месторождений [113,114]. В литературе приведены результаты экспериментальных исследований по определению влажносодержания газов как для бинарных систем «вода – газ» [115,116], так и для многокомпонентных систем [112,117]. Пример фазовой диаграммы природной газоконденсатной системы при наличии воды представлен на рисунке 3.1 [111]. Для расчета влажносодержания природных углеводородных систем разработаны эмпирические формулы, которые активно применяются в инженерной практике [118].

Математические методы учета наличия минерализованного водного раствора в многокомпонентной смеси при моделировании PVT-свойств природной углеводородной системы основаны на применении уравнений состояния [1,30,119,31] или коэффициентов активности [120,121,122].

Один из современных и удобных методов моделирования многофазного равновесия в системе «природная многокомпонентная углеводородная система – минерализованный раствор воды» при проектировании и мониторинге разработки газоконденсатных месторождений использует уравнение состояния и правила смешивания Хьюрона - Видаля (Huron – Vidal) [23,31]. Этот метод включен в специализированные PVT-симуляторы и основан на совместном применении уравнений состояния и коэффициентов активности.



Рисунок 3.1. Фазовая диаграмма системы «пластовая углеводородная газоконденсатная смесь – вода»[111]

3.1. Учет воды при моделировании фазового равновесия

Использование кубических уравнений состояния с классическим правилом смешивания основывается на предположении, что молекулы в каждой из фаз располагаются случайным образом. Это предположение неприменимо для воды или спиртов, растворенных в углеводородной фазе, так как их молекулы имеют полярную структуру. Традиционно для описания таких систем используются модели, основанные на коэффициентах активности, например, UNIQUAC [121] или UNIFAC [122]. Эти модели не применяются для моделирования парожидкостного равновесия в пластовых условиях, поскольку они работают лишь при низких давлениях. Вследствие этого для описания взаимодействия между молекулами воды и другими компонентами пластовой системы в широком диапазоне термобарических условий были разработаны различные методы, основанные на применении уравнения состояния (Сорейд (Soreide) и Витсон [30], Хьюрон и Видаль [23], Кабади (Kabadi) и Даннер (Danner)[24] и др.[25][26]).

3.1.1. Правило смешивания Huron - Vidal

Хьюрон и Видаль предложили метод расчета фазового равновесия в системах, содержащих воду [23], который подходит для моделирования парожидкостного равновесия в процессе проектирования разработки газоконденсатных залежей. Они совместили методы моделирования фазового равновесия, основанные на применении уравнения состояния и коэффициентов активности.

На основе non-random two liquids (NRTL) модели и с использованием кубического уравнения состояния Хьюрон и Видаль предложили вычислять энергию Гиббса следующим образом:

$$G_{\infty}^E = RT \sum_{i=1}^N z_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} B_j z_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N B_k z_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})}. \quad (3.1)$$

α_{ij} – параметр, который учитывает то, насколько мольная доля компоненты i , находящейся рядом с компонентой j , может отклоняться от средней величины мольной доли компоненты i в фазе (то есть данный параметр учитывает неслучайность распределения молекул в смеси. Если параметр α_{ij} равен нулю, то молекулы смеси располагаются в фазе равномерно); τ_{ij} – параметр правила смешивания, который определяется следующим образом:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \quad (3.2)$$

где g_{ij} – коэффициент взаимодействия между молекулами разных компонент, g_{jj} – коэффициент взаимодействия между молекулами одной компоненты. Таким образом, параметр τ_{ij} выражает разницу величины энергии взаимодействия компонент i и j между собой от величины энергии взаимодействия молекул компоненты j друг с другом.

Параметры τ_{ij} , α_{ij} определяются для различных компонент методом адаптации результатов моделирования к экспериментальным данным.

Хьюрон и Видаль предложили рассчитывать параметр A кубического уравнения состояния не по классическому правилу смешивания, а другим методом [23,31]:

$$A = B \left(\sum_{i=1}^N \left(z_i \frac{A_i}{B_i} \right) - \frac{G_{\infty}^E}{\lambda} \right), \quad (3.3)$$

где λ – константа, которая для уравнения состояния Пенга – Робинсона вычисляется по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} \right). \quad (3.4)$$

Коэффициент летучести i -ой компоненты в этом случае вычисляется из следующего равенства:

$$\ln(\varphi_i) = \ln \left(\frac{f_i}{z_i p} \right) = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{A_i}{B_i RT} - \frac{\ln \gamma_i}{\lambda} \right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right], \quad (3.5)$$

где γ_i – коэффициент активности i -ой компоненты, который вычисляется по формуле [23]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(G_{\infty}^E + \sum_{j=1}^N \frac{\partial G_{\infty}^E}{\partial z_j} (\delta_{ij} - z_j) \right) = \frac{1}{RT} \left(G_{\infty}^E - \sum_{j=1}^N \frac{\partial G_{\infty}^E}{\partial z_j} z_j + \frac{\partial G_{\infty}^E}{\partial z_i} \right) = \frac{1}{RT} \frac{\partial G_{\infty}^E}{\partial z_i}. \quad (3.6)$$

Если продифференцировать (3.1) по z_i , то мы получим выражение для расчета коэффициента активности i -ой компоненты:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G_{\infty}^E}{\partial z_i} = \frac{\sum_{j=1}^N z_j B_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N z_k B_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{z_j B_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^N z_k B_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N z_l \tau_{li} B_l \exp(-\alpha_{li} \tau_{li})}{\sum_{k=1}^N z_k B_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \right) \right] \quad (3.7)$$

Отметим, что вместо одного параметра для классического правила смешивания (коэффициента парного взаимодействия, k_{ij}), в правиле смешивания Хьюрон - Видаль используются два параметра: τ_{ij} , α_{ij} .

Значения параметров правила смешивания Хьюрон - Видаль были ранее определены для взаимодействия воды и метанола с легкими углеводородами (метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны), а также с – азотом, диоксидом углерода, сероводородом [31].

Специальные параметры τ_{ij} , α_{ij} правила смешивания Хьюрон - Видаль необходимо определять только для пар компонент, одна из которых является полярной (например: вода, спирты, соли). Для взаимодействия неполярных компонент между собой при этом используется классическое правило смешивания.

Правило Хьюрон - Видаль приводится к классическому правилу смешивания [23], если определить параметры α_{ij} , g_{ii} , g_{ij} следующим образом:

$$\alpha_{ij} = 0, g_{ii} = -\frac{A_i}{B_i RT} \lambda, g_{ij} = -2 \frac{\sqrt{B_i B_j}}{B_i + B_j} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ji}). \quad (3.8)$$

Отметим, что в этом заключается большое преимущество правила Хьюрон - Видаль.

Педерсен (Pedersen) и др.[123] в 2001 году предложили для вычисления коэффициентов g_{ji} , g_{ij} линейную зависимость от температуры:

$$g_{ij} - g_{jj} = (g'_{ij} - g'_{jj}) + T(g''_{ij} - g''_{jj}), \quad (3.9)$$

$$g_{ji} - g_{ii} = (g'_{ji} - g'_{ii}) + T(g''_{ji} - g''_{ii}). \quad (3.10)$$

Здесь i – это H_2O , j – N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , nC_4 . Коэффициенты g'_{ij} , g''_{ij} , g'_{ji} , g''_{ji} , g'_{ii} , g''_{ii} , g'_{jj} , g''_{jj} – константы.

В работе [31] были предложены значения параметров α_{ij} , τ_{ij} , τ_{ji} где i – это вода (H_2O) или метанол (CH_3OH), а j – N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , nC_4 , iC_5 , nC_5 , nC_6 .

Как известно, пластовая вода содержит в своем составе ряд различных солей: $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ и др. Применение трехпараметрического уравнения состояния Пенга – Робинсона с использованием правила смешивания Хьюрон - Видаль позволяет при расчете фазового равновесия в системе природная газоконденсатная смесь / остаточная вода учитывать наличие солей в минерализованном растворе воды. Значения параметров правила смешивания Хьюрон - Видаль для взаимодействия солей с остальными компонентами смеси были получены Педерсен [31], Заглоул (Zaghloul) [124].

3.1.2. Математическое моделирование трехфазного равновесия

Обычно при прогнозировании разработки газоконденсатного месторождения считают, что пластовая природная газоконденсатная смесь может находиться в одно- или двухфазном состоянии в зависимости от термобарических условий. Если мы будем рассматривать пластовую систему как совокупность газоконденсатной углеводородной смеси и минерализованного раствора воды, то такая система при определенных термобарических

условиях может находиться в состоянии трехфазного равновесия (паровая и две жидких фазы, см. рисунок 3.1).

Таким образом, при моделировании фазового равновесия в природных углеводородных газоконденсатных системах, содержащих воду, необходимо производить расчет трехфазного равновесия.

Методы моделирования двухфазного парожидкостного равновесия в природных углеводородных системах описаны в [главе 1](#). Каковы же особенности расчета трехфазного равновесия?

3.1.2.1. Постановка задачи

Заданы давление p , температура T и компонентный состав смеси z_i ($i=1, \dots, N$). Требуется определить мольные доли F_v, F_{L1} и F_{L2} , а также компонентные составы паровой y_i^V ($i=1, \dots, N$) и двух жидких x_i^{L1} ($i=1, \dots, N$) и x_i^{L2} ($i=1, \dots, N$) фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях. Таким образом, требуется определить значения $3N+3$ переменных. Соответствующая система из $3N+3$ уравнений имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} (f_{yi})_v - (f_{x_i})_{L1} = 0, \quad i = \overline{1, N} \\ (f_{x_i})_{L1} - (f_{x_i})_{L2} = 0, \quad i = \overline{1, N} \\ x_i^{L1} F_{L1} + x_i^{L2} F_{L2} + y_i^V F_v - z_i = 0, \quad i = \overline{1, N} \\ F_{L1} + F_{L2} + F_v = 1 \\ \sum_{i=1}^N y_i^V - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^N x_i^{L1} - 1 = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^N x_i^{L2} - 1 = 0 \end{array} \right., \quad (3.11)$$

В системе (3.11) первые $2N$ уравнений описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонент в сосуществующих паровой и жидких фазах (см. [1.1.2](#)). Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Затем - уравнения для мольных долей фаз и мольных долей компонент в одной из фаз.

3.1.2.2. Методы решения задачи

Для того, чтобы быть уверенным в правильном физическом решении задачи фазового равновесия, следует последовательно исследовать стабильность каждой из фаз, получаемых в процессе моделирования. Поэтому, для корректного расчета трехфазного равновесия в многокомпонентной системе, содержащей минерализованный раствор воды и газоконденсатную смесь, необходимо:

– Определить, стабильна ли исходная многокомпонентная система при заданных термобарических условиях. Для этого проводится анализ стабильности (см. п. [1.4.2](#)) для исходного компонентного состава, и если система нестабильна, то рассчитывается компонентный состав двух равновесных фаз (см. п. [1.4.3](#)), с использованием в качестве

начального приближения идеальных констант равновесия K_i компонент смеси формулы Вильсона (1.23);

- Проверить устойчивость полученных фаз с использованием анализа стабильности;
- Если хоть одна из двух фаз является нестабильной, то необходимо рассчитать компонентный состав трех равновесных фаз (3-phase flash test), то есть решить систему уравнений (3.11).

Рассмотрим алгоритм расчёта компонентных составов трех равновесных фаз с помощью метода последовательных приближений.

Для каждого компонента смеси должно выполняться уравнение материального баланса (3.12) (третье уравнение из (3.11)), связывающее мольную долю этого компонента в исходной смеси z_i и его концентраций в сосуществующих фазах ($y_i^V, x_i^{L1}, x_i^{L2}$) и доли фаз F_V, F_{L1}, F_{L2} .

$$z_i = y_i^V F_V + x_i^{L1} F_{L1} + x_i^{L2} (1 - F_V - F_{L1}), \quad i = \overline{1, N}. \quad (3.12)$$

Коэффициент распределения i -ого компонента между фазами иначе называют константой равновесия. При решении задачи трехфазного равновесия для каждого компонента вычисляют две константы равновесия. В качестве первой константы равновесия K_i^1 рекомендуется [76] использовать отношение мольных долей i -й компоненты в паровой и первой жидкой фазах, а в качестве второй константы равновесия K_i^2 – отношение мольных долей i -ой компоненты во второй и первой жидких фазах:

$$K_i^1 = \frac{y_i^V}{x_i^{L1}}, \quad K_i^2 = \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}}. \quad (3.13)$$

В качестве первого приближения для константы K_i^1 можно использовать распределение мольных долей i -й компоненты в фазах, полученных при расчете двухфазного равновесия; а для K_i^2 используются результаты анализа стабильности для нестабильной фазы, полученной при расчете двухфазного равновесия. Также в качестве первого приближения можно использоваться для K_i^1 формулу Вильсона (1.23), а для K_i^2 [76]:

$$K_i^2 = 10^6 \left(\frac{p_i^T c_i}{p_{ci} T} \right). \quad (3.14)$$

Для определения доли F_V, F_{L1}, F_{L2} каждой фазы в состоянии равновесия при известном начальном составе смеси и значениях констант равновесия необходимо решить систему из трех уравнений, которые получаются элементарными преобразованиями [1][31] из уравнений материального баланса (3.12):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i^1 - 1)}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} = 0 \\ \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i^2 - 1)}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} = 0 \\ F_V + F_{L1} + F_{L2} = 1 \end{cases} \quad (3.15)$$

Второе и третье уравнение из системы (3.15) являются аналогом уравнения Рэчфорда – Райса для трехфазного равновесия. После решения системы уравнений (3.15) относительно F_V , F_{L1} , F_{L2} рассчитываются мольные составы равновесных фаз:

$$\begin{cases} y_i^V = \frac{z_i K_i^1}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} \\ x_i^{L2} = \frac{z_i K_i^2}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} \\ x_i^{L1} = \frac{z_i}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} \end{cases} \quad (3.16)$$

Далее вычисляются летучести компонент сосуществующих фаз с использованием (3.5), и если летучести компонент не равны между собой с заданной точностью, то оцениваются новые значения констант равновесия и заново решается система (3.15). То есть, далее метод аналогичен расчету двухфазного равновесия (см. п. 1.4.3).

3.1.2.3. Алгоритм решения задачи

Общая схема алгоритма расчета трехфазного равновесия в многокомпонентной системе представлена на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2. Общая схема расчета трехфазного равновесия в многокомпонентной системе

Стоит отметить, что при решении задач двухфазного равновесия, уравнение Рэчфорда – Райса можно было однозначно решить методом деления отрезка пополам (метод бисекции) и получить решение в заданном диапазоне от 0 до 1. При решении задач многофазного равновесия применение метода Ньютона - Рафсона не всегда приводит к искомому решению системы уравнений (3.15), так как результат зависит от принятого начального приближения F_V , F_{L1} , F_{L2} и констант равновесия K_i^1 , K_i^2 . Поэтому получить решение в необходимом диапазоне

иногда проблематично. Причем сложность нахождения корректного решения с помощью метода Ньютона - Рафсона растет с увеличением количества компонент в системе.

Для оптимизации и автоматизации процесса поиска корней системы (3.15) предложено несколько математических методов, в числе которых метод оптимизации энергии Гиббса [75], метод глобальной оптимизации (метод туннелирования) [125], метод математического уменьшения количества переменных (Reduced method) [126]. Стоит отметить, что при моделировании фазового равновесия с использованием правила смешивания Хьюрона - Видалья метод искусственного (математического) уменьшения количества компонент в смеси при расчете параметров уравнения состояния и решения задачи фазового равновесия (Reduced method) использовать не получится, так как данный метод работает с коэффициентами парного взаимодействия, которые нет в правиле смешивания Хьюрона – Видалья.

3.2. Моделирование бинарных систем «вода – газ»

Для адекватного моделирования фазового равновесия в многокомпонентных системах, содержащих воду, необходимым условием является корректное описание парожидкостного равновесия бинарных смесей воды с остальными компонентами.

Растворимость тех или иных компонент в воде характеризуется их содержанием в водной фазе, находящейся в равновесии с паровой фазой. Соответственно, равновесная паровая фаза не может быть чистым газом, она должна быть насыщена парами воды. При умеренных температурах и повышенных давлениях содержание паров воды в паровой фазе очень мало, однако при высоких температурах оно бывает значительным.

По растворимости в воде легкие компоненты можно разбить на три группы [127].

К первой относятся неполярные газы с критической температурой значительно ниже 0 °С. Из газовых компонент, встречающихся в природных газоконденсатных системах – это азот, метан, водород и др. Газы, относящиеся к первой группе, характеризуются относительно низкой растворимостью (исключая высокие температуры).

Ко второй группе относятся неполярные газы с критической температурой выше 0 °С. Эти газы могут сжижаться при повышенных давлениях в области высоких температур ниже критической. К таким компонентам относятся этан, пропан и бутаны.

К третьей группе относятся хорошо растворимые в воде газы – сероводород и углекислый газ. Коэффициент абсорбции [127] этих газов при низких температурах намного выше, чем для предыдущих групп.

На основе экспериментальных данных о фазовом равновесии в бинарных системах, содержащих воду [128,129,130,131,132,133] ([Приложение Г](#)), авторами данной статьи были

получены значения параметров α_{ij} , $(g'_{ij} - g'_{jj})/R$, $(g''_{ij} - g''_{jj})/R$ правила смешивания Хьюрона - Видаля. Критерием служило воспроизведение доли воды в паровой фазе ее бинарных смесей с метаном, этаном, пропаном, н-бутаном, азотом, диоксидом углерода и сероводородом (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Значения параметров в правиле смешивания Хьюрона - Видаля для бинарных смесей «вода – второй компонент».

Второй компонент	$\frac{(g'_{12} - g'_{22})}{R}$ (К)	$\frac{(g''_{12} - g''_{22})}{R}$ (-)	$\frac{(g'_{21} - g'_{11})}{R}$ (К)	$\frac{(g''_{21} - g''_{11})}{R}$ (-)	α_{ij}
N ₂	-64.50	-1.05	3500	-1.00	0.08
CO ₂	-4127	8.90	5230	-8.00	0.03
H ₂ S	0.00	2.90	1250	-1.50	0.03
C ₁	-1500	11.00	4050	-5.20	0.16
C ₂	-804.3	-0.20	4280	-3.00	0.09
C ₃	-1584	-0.44	4750	-3.30	0.07
nC ₄	4968	-19.60	1567	5.70	0.06

Так как пластовые температуры для газоконденсатных месторождений обычно лежат в диапазоне от 50 °С до 150 °С, а давления – от 2,5 МПа до 70 МПа, то адаптация параметров правила смешивания Хьюрона - Видаля проводилась, прежде всего, к экспериментальным данным в этом диапазоне.

Для всех бинарных смесей относительная погрешность расчета влагосодержания паровой фазы в диапазоне температур от 50 до 150 °С и – давлений от 2,5 до 70 МПа не превышает 5 %. На рисунках 3.3 – 3.9 приведены результаты расчетов для бинарных смесей воды с метаном, этаном, пропаном, н-бутаном, азотом, сероводородом, диоксидом углерода соответственно. Экспериментальные данные приведены в [Приложении Г](#).

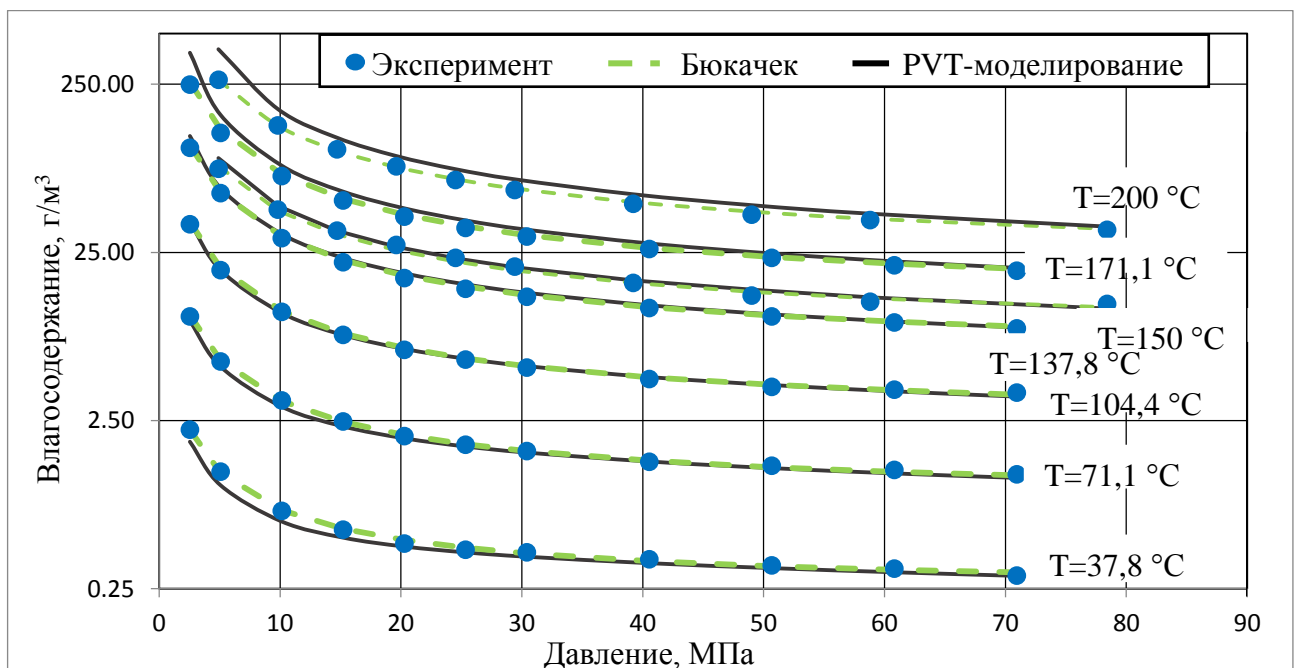


Рисунок 3.3. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «метан (C_1H_4) – вода (H_2O)». Экспериментальные данные [128][131].

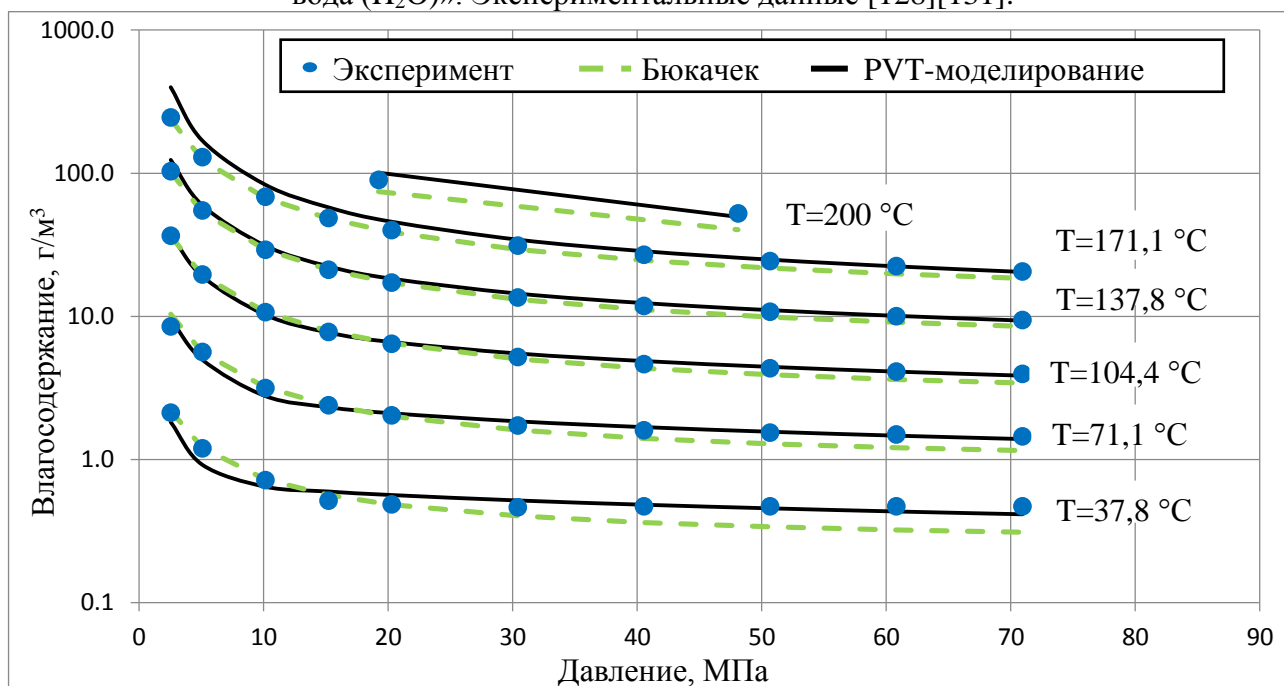


Рисунок 3.4. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «этан (C_2H_6) – вода (H_2O)». Экспериментальные данные [128][132].

При температуре свыше 200 °C погрешность увеличивается во всем диапазоне изменений давления. Для тяжелых фракций были использованы не зависящие от температуры параметры правила смешивания Хьюрона - Видала, полученные Педерсен [31] и Заглуолом [124].

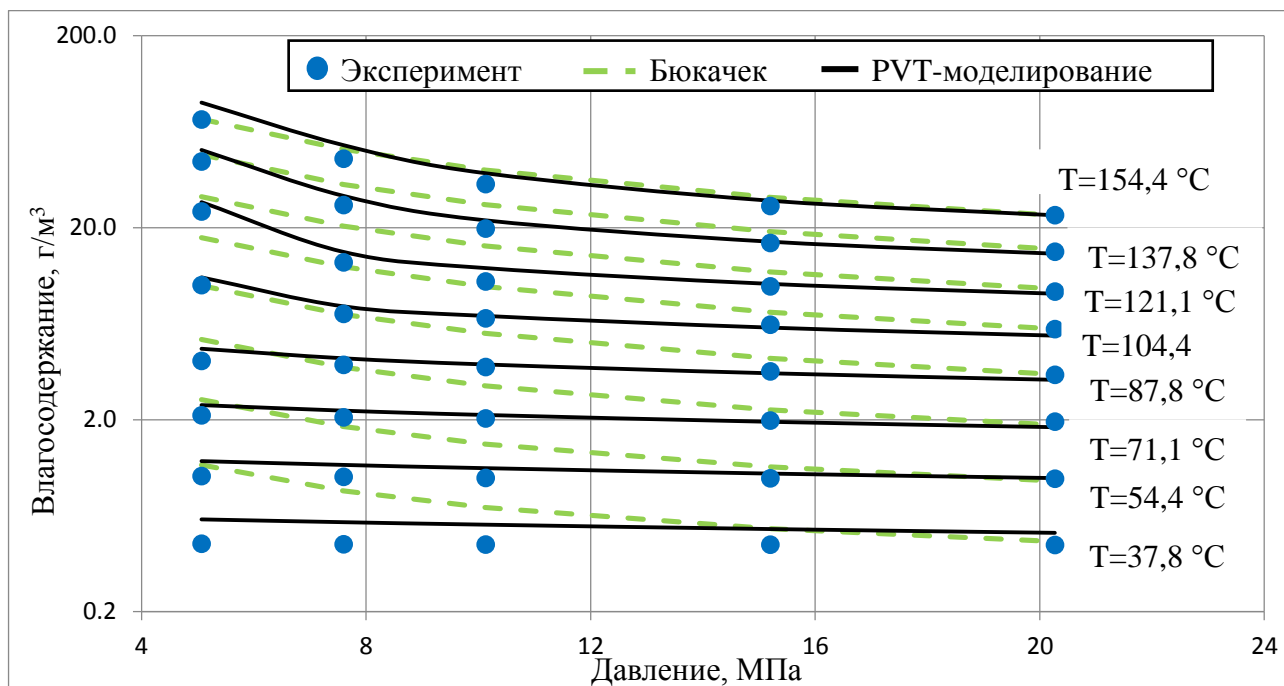


Рисунок 3.5. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «пропан (C_3H_8) – вода (H_2O)». Экспериментальные данные [128][133].

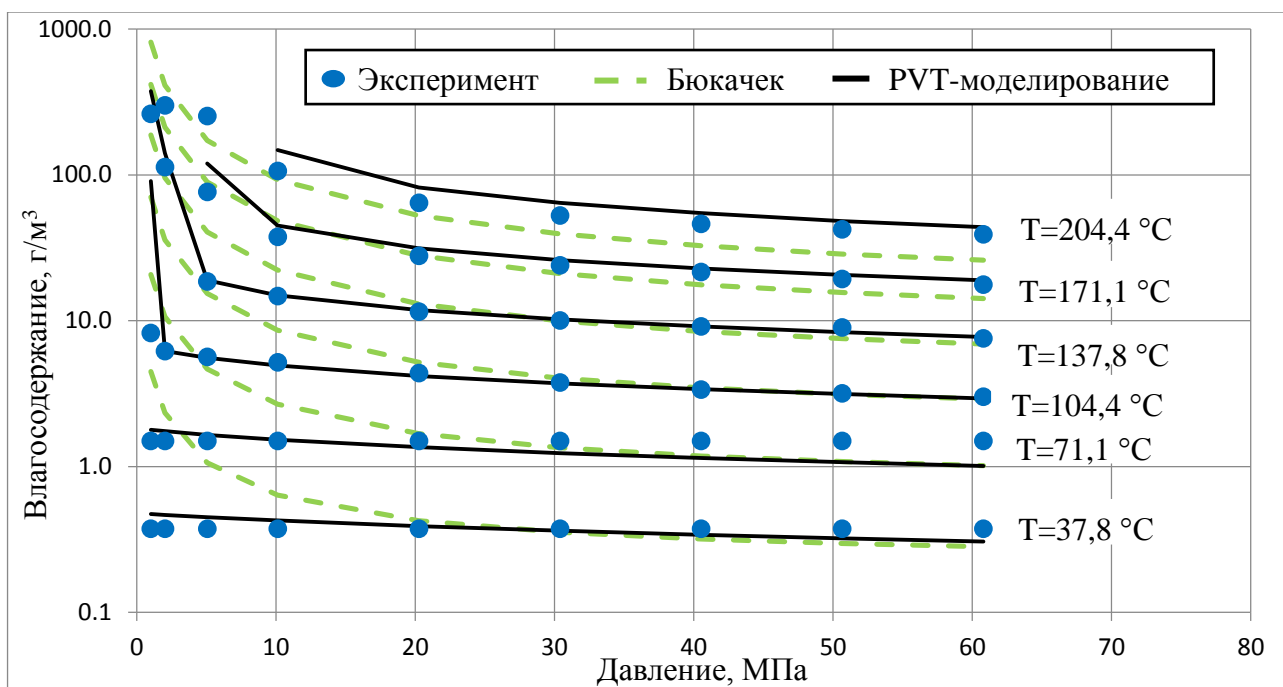


Рисунок 3.6. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «н-бутан (nC_4H_{10}) – вода (H_2O)». Экспериментальные данные [128].

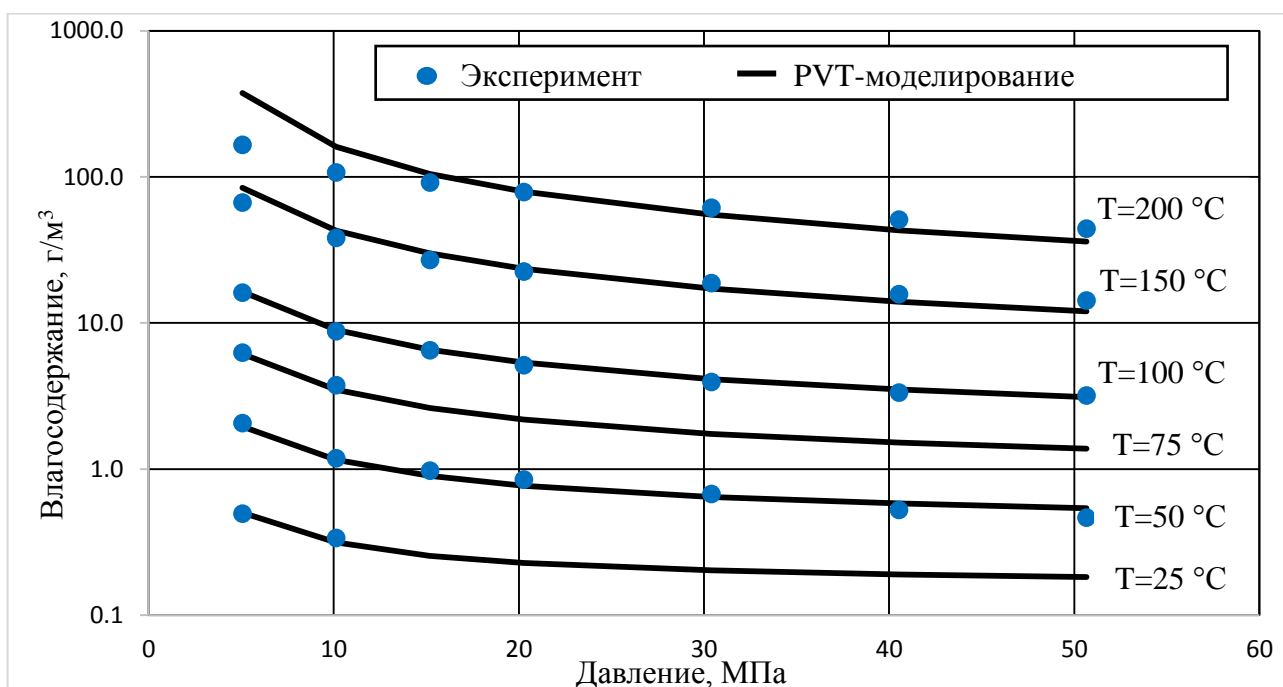


Рисунок 3.7. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «азот (N_2) – вода (H_2O)». Экспериментальные данные [129].

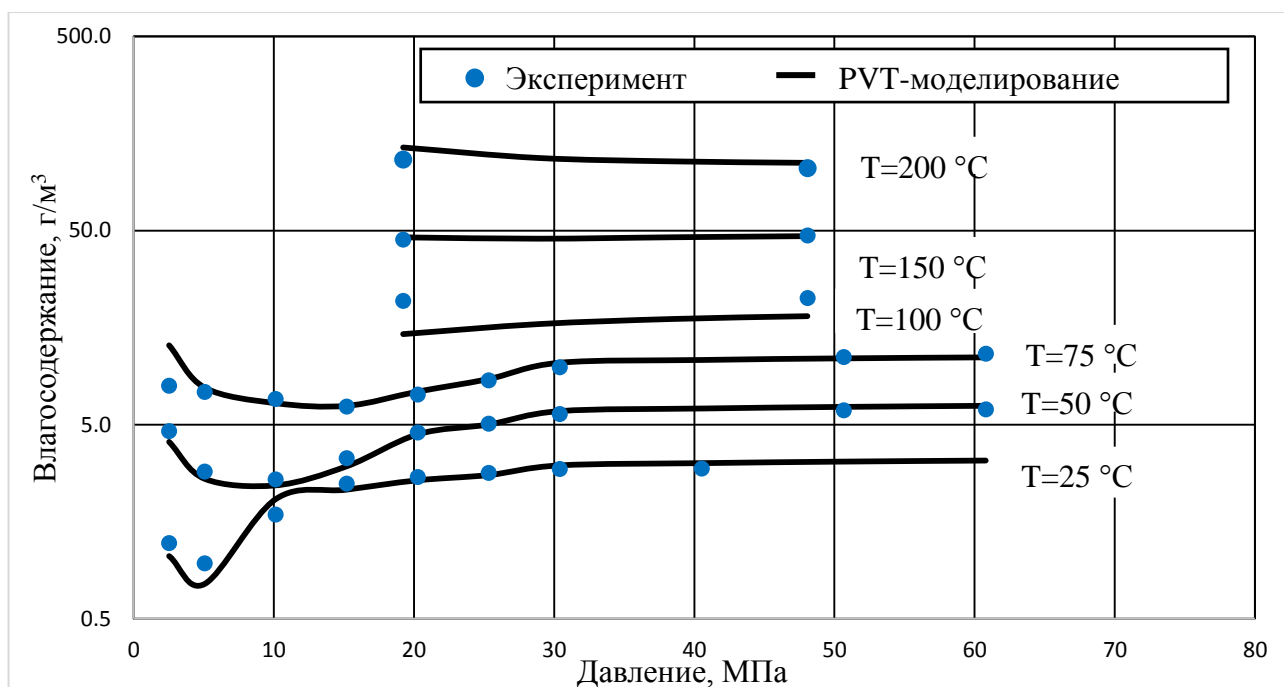


Рисунок 3.8. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «диоксид углерода(CO₂) – вода (H₂O)». Экспериментальные данные [128][130].

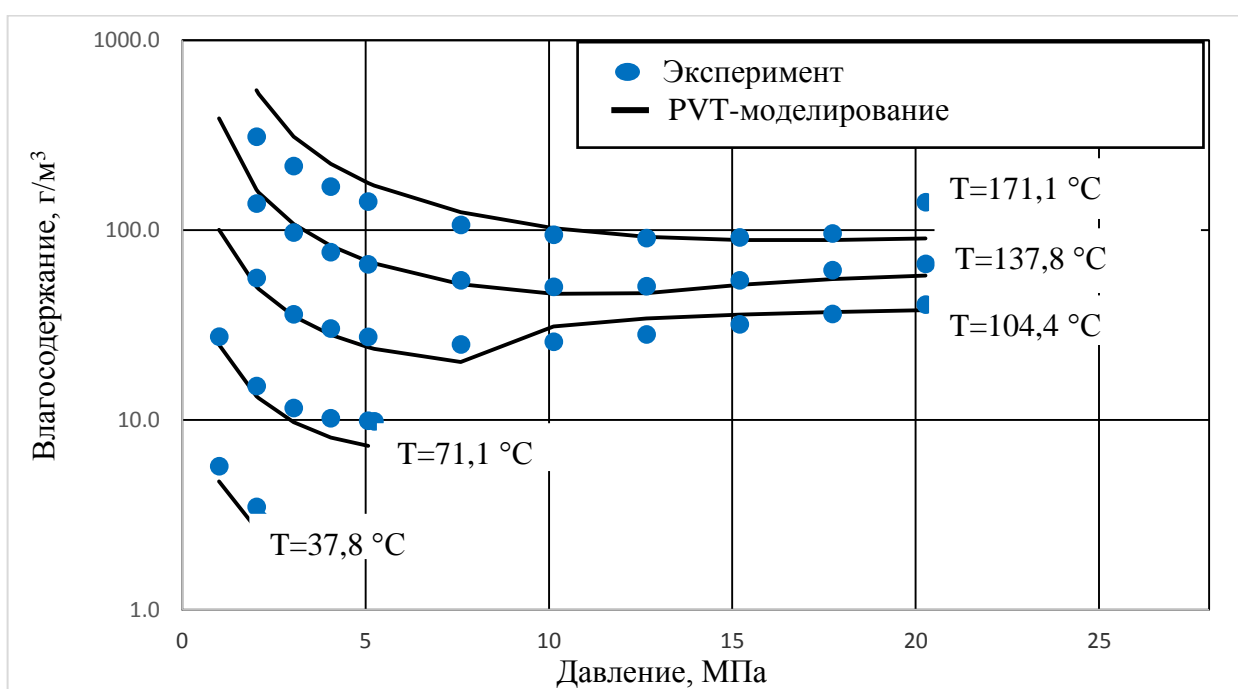


Рисунок 3.9. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной системы «сероводород (H₂S) – вода (H₂O)». Экспериментальные данные [128].

3.3. Инженерные методы расчета влагосодержания углеводородных систем

В инженерной практике для описания насыщенности паровой фазы водой используют величину W (влагосодержание), выражаемую в г/м³ (или кг/1000м³). Влагосодержание рассчитывается как частное от деления массы водяных паров на приведенный к стандартным

условиям объем газа, в котором содержатся эти пары воды. С повышением температуры влагосодержание газа возрастает, а с повышением давления – падает.

В настоящее время для оценки влагосодержания природных газов используют метод, предложенный Бюкачком в 1955 г [118]. В соответствии с этим методом, влагосодержание природного газа, имеющего относительную плотность 0.6 (напомним, что относительная плотность равна отношению плотности вещества к плотности воздуха) и находящегося в равновесии с жидкой дистиллированной водой, рассчитывается по формуле:

$$W_{0.6} = \left\{ \frac{p_{S,H_2O}(T)}{p} 47482 + 10^{\left(\frac{-1713.3}{T} + 6.694\right)} \right\} 0.016, \quad (3.17)$$

где p – рабочее давление; T – рабочая температура, К; $P_{S, H_2O}(T)$ - давление насыщенного пара H_2O при рабочей температуре T . Обратим внимание, что размерности давления упругости паров воды P_{S, H_2O} и рабочего давления p должны быть одинаковыми.

По формуле (3.17) влагосодержание рассчитывается в $г/м^3$ (или $кг/1000м^3$). Считается, что на основе формулы Бюкачека можно оценить влагосодержание метанового газа (с относительной плотностью 0.6) при давлениях до 69 МПа и температурах до 238 °С с погрешностью, не превышающей 5 % [1].

Значения давлений насыщенного пара дистиллированной воды при различных температурах приведены в таблице 3.2 [1].

Таблица 3.2. Значение давлений насыщенного пара дистиллированной воды

T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа
-40	0.1275×10^{-4}	30	0.4241×10^{-2}	76	0.04019	122	0.21144
-35	0.2256×10^{-4}	32	0.4753×10^{-2}	78	0.04365	124	0.22502
-30	0.3727×10^{-4}	34	0.5318×10^{-2}	80	0.04736	126	0.23932
-25	0.6276×10^{-4}	36	0.594×10^{-2}	82	0.05133	128	0.25434
-20	0.1027×10^{-3}	38	0.6624×10^{-2}	84	0.05558	130	0.27011
-15	0.1648×10^{-3}	40	0.7375×10^{-2}	86	0.06011	132	0.28668
-10	0.2599×10^{-3}	42	0.8198×10^{-2}	88	0.06495	134	0.3041
-5	0.4805×10^{-3}	44	0.9101×10^{-2}	90	0.07011	136	0.3322
0	0.6108×10^{-3}	46	0.010088	92	0.0756	138	0.3414
2	0.7054×10^{-3}	48	0.011163	94	0.08145	140	0.3614
4	0.8129×10^{-3}	50	0.012335	96	0.08767	142	0.3823
6	0.9347×10^{-3}	52	0.013612	98	0.09429	144	0.4042
8	0.1072×10^{-2}	54	0.015001	100	0.101325	146	0.4271
10	0.1227×10^{-2}	56	0.01651	102	0.10876	148	0.451
12	0.1402×10^{-2}	58	0.018146	104	0.11665	150	0.476

T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа	T, °C	P_{S, H_2O} , МПа
14	0.1597×10^{-2}	60	0.019917	106	0.12504	152	0.502
16	0.1817×10^{-2}	62	0.02184	108	0.1339	154	0.5293
18	0.2062×10^{-2}	64	0.02391	110	0.14326	156	0.5576
20	0.2337×10^{-2}	66	0.02615	112	0.15316	158	0.5872
22	0.2643×10^{-2}	68	0.02856	114	0.16361	160	0.618
24	0.2982×10^{-2}	70	0.03117	116	0.17464	162	0.6502
26	0.336×10^{-2}	72	0.03396	118	0.18628	164	0.6836
28	0.3779×10^{-2}	74	0.03696	120	0.19854	166	0.7183

Отметим, что влагосодержание газа, находящегося в равновесии с минерализованным раствором воды, уменьшается по мере роста концентрации солей в воде. Увеличение относительной плотности газа (или молекулярной массы) также приводит к уменьшению его влагосодержания.

Для природных газов применяют следующую формулу, позволяющую оценить влияние минерализацию контактирующей с газовой фазой воды и отличие относительной плотности газа от 0.6:

$$W = W_{0.6} c_s c_p . \quad (3.18)$$

Если соленость S минерализованной воды задается в % весовых, то:

$$c_s = \frac{W_{\text{рассол}}}{W_{\text{чистая вода}}} = 1 - 0.00492 * S - 0.00017672 * S^2, \quad (3.19)$$

а если соленость задана в г/м³ (мг/л), то:

$$c_s = 1 - (2.222 * 10^{-6}) * S , \quad (3.20)$$

$$c_p = 10^{-7} T^2 - 1.1 * 10^{-3} T \bar{\rho} - 0.079 \bar{\rho}^2 + 0.73 * 10^{-3} T + 0.156 \bar{\rho} + 0.927 , \quad (3.21)$$

где $\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_{\text{воздуха}}}$ – относительная плотность.

Несмотря на то, что пластовая вода является минерализованной, в паровой фазе соли не растворяются.

Стоит отметить, что корреляции (3.19) и (3.20) получены для легких углеводородных газов.

Наличие в составе газовых смесей большого количества диоксида углерода (CO₂) или сероводорода (H₂S) значительно влияет на повышение их влагосодержания при контакте с водной фазой. При содержании сероводорода или диоксида углерода в газовой смеси более 20%, влагосодержание смеси рассчитывается по правилу аддитивности [1], а влагосодержание диоксида углерода или сероводорода вычисляются по специализированным графикам [134].

Авторы провели сравнение результатов расчета влагосодержания газов с использованием формулы Бюкачека и моделирования парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния Пенга - Робинсона и правила смешивания Хьюрона - Видалья. Расхождение в результатах расчета влагосодержания метана (CH_4), находящегося в равновесии с водой, методом Бюкачека и методом, основанным на применении уравнения состояния, не превысила 5 % (рисунок 3.3) для давлений до 70 МПа и температур от 50 до 200 °С. С увеличением относительной плотности газа погрешность определения влагосодержания с помощью формулы Бюкачека возрастает, в отличие от использования метода моделирования с применением уравнения состояния и правила смешивания Хьюрон – Видаль (см. рисунки 3.4-3.6).

3.4. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе

Для определения PVT-свойств пластового флюида при проектировании разработки газоконденсатных месторождений проводят комплексное физическое и математическое моделирование контактной конденсации и исследования на истощение при постоянном объеме (constant volume depletion test, CVD). В результате этих исследований получают величину давления начала ретроградной конденсации, прогнозные данные о динамике ретроградной конденсации и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, о составе и свойствах добываемой смеси, о коэффициентах конденсато- и компонентоотдачи.

При этом стандартные CVD-тесты не учитывают наличие остаточной минерализованной воды в порах коллектора и, соответственно, не учитывают ее влияние на PVT-свойства пластовой углеводородной системы при разработке залежи. Ни в одном из современных PVT-симуляторов не реализован алгоритм расчета многофазного CVD, учитывающий наличие минерализованного раствора воды в пластовой системе. Поэтому вопрос о математическом моделировании многофазного CVD-теста пластовой углеводородной системы в присутствии воды и оценке изменения основных параметров газоконденсатной смеси в процессе разработки является актуальным.

В данной работе оценивается влияние минерализованного раствора воды на PVT-свойства природных газоконденсатных углеводородных систем различных месторождений России в процессе разработки с использованием математического моделирования, основанного на применении уравнения состояния Пенга-Робинсона и правила смешивания Хьюрона – Видалья, а также методов расчета многофазного равновесия.

Таблица 3.3. Компонентный состав газоконденсатных смесей.

Компонентный состав, % мол.	Смесь № 1	Смесь №3	Смесь №4
CO ₂	0,136	13,34	0,544
N ₂	0,005	0,22	0,255
H ₂ S	0	25,77	0
C ₁	92,077	52,34	78,813
C ₂	4,080	2,19	7,682
C ₃	1,420	0,98	4,058
iC ₄	0,285	0,29	0,942
nC ₄	0,382	0,56	1,309
iC ₅		0,34	0,455
nC ₅	0,258	0,29	0,43
C ₆	0,194	0,52	0,525
C ₇	0,26	3,16*	0,744
C ₈	0,422		0,913
C ₉	0,161		0,526
C ₁₀	0,109		0,444
C ₁₁₊	0,211		2,359

*Мольная доля C₇₊

В качестве примеров рассмотрим три природные газоконденсатные системы (смеси №1,3 и 4), описанные в [п. 2.5](#). Эти системы находятся в различных пластовых термобарических условиях и отличаются по содержанию стабильного конденсата (C₅₊) и сероводорода. С использованием алгоритма адаптации PVT-модели к экспериментальным данным, описанного в [главе 2](#), были созданы модели пластовых газоконденсатных углеводородных смесей, которые с высокой точностью воспроизводят основные PVT-свойства систем (погрешность составляет менее 1%), в том числе и кривые потерь насыщенного конденсата при CVD-тесте (рисунки 2.6, 2.8, 2.9). Компонентный состав и основные PVT-свойства углеводородных смесей приведены в таблице 3.3 (из технических отчетов) и 3.4 (Копия таблицы 2.1) соответственно.

Углеводородные смеси смешивались с минерализованным раствором воды (мольная доля NaCl в воде составляла 0.03) таким образом, что при пластовых условиях его объемная доля равнялась 10 % (мольная доля минерализованного раствора воды для смеси №1 – 0.4; для смеси №3 – 0.3; для смеси №4 – 0.33) и 40 % (мольная доля минерализованного раствора воды для смеси №1 – 0.8; для смеси №3 – 0.71; для смеси №4 – 0.75) соответственно.

Таблица 3.4. PVT-свойства газоконденсатных углеводородных смесей.

Параметры	Смесь №1	Смесь №3	Смесь №4
Пластовая температура, °C	55,45	110	107,9
Пластовое давление, МПа	25,72	61,2	65,4
Давление начала конденсации, МПа	23,02	42,84	50,5
Z –фактор при пластовых условиях	0,88	1,12	1,48
Потенциальное содержание конденсата (C ₅₊) в пластовом газе, г/ст. м ³ сухого газа	75,4	269	430
Конденсатогазовый фактор, см ³ /м ³	143,5	505,6	761
Температура в сепараторе, °C	-29	30	12
Давление в сепараторе, МПа	3,30	5,5	4,51
Плотность стабильного конденсата, кг/м ³	730	805	793
Молярная масса стабильного конденсата (C ₅₊), г/моль	108	157	159

Для углеводородных смесей рассчитывалось давление начала ретроградной конденсации, моделировался CVD-тест и оценивалось изменение основных PVT-параметров системы как в отсутствие минерализованного раствора воды, так и при его наличии.

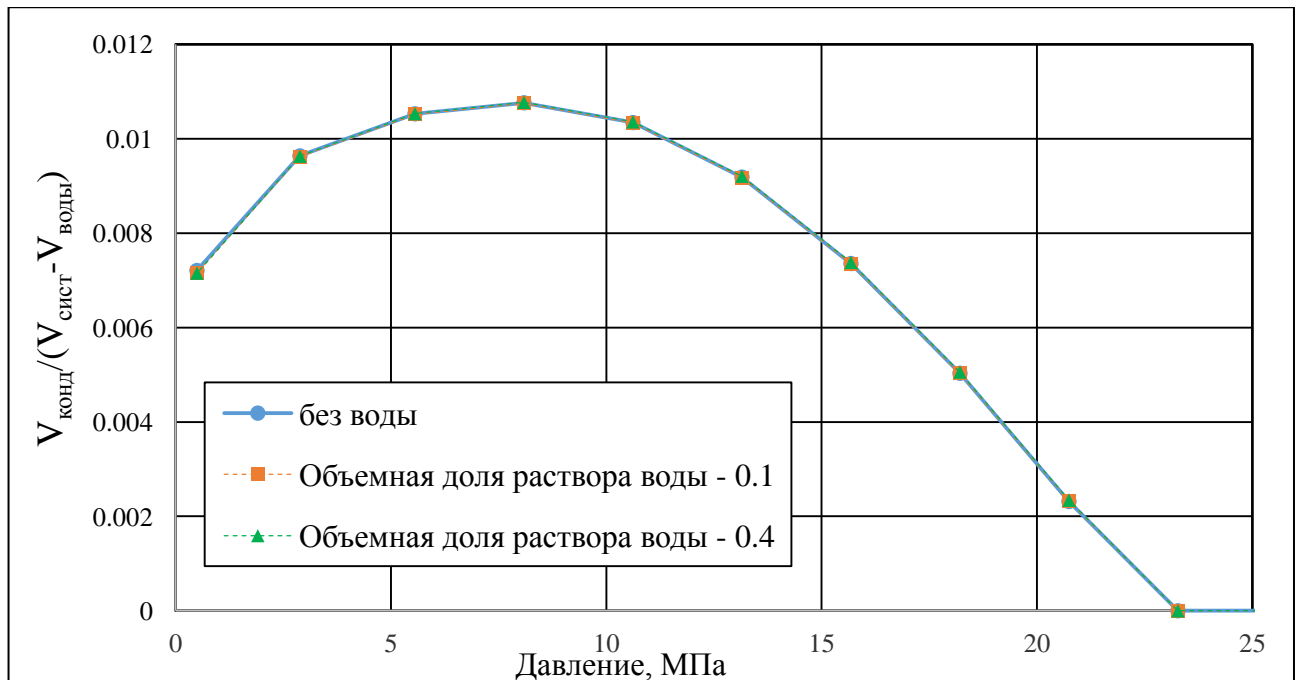


Рисунок 3.10. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам CVD-теста при различном содержании минерализованного раствора воды в системе для смеси №1.

Для смеси №1 влияние раствора воды на поведение системы незначительное (см. рисунок 3.10). При различном содержании минерализованного раствора воды в смеси №1 давление

начала конденсации оставалось практически неизменным, также не наблюдалось существенных изменений в объеме выпавшего конденсата при CVD-тесте.

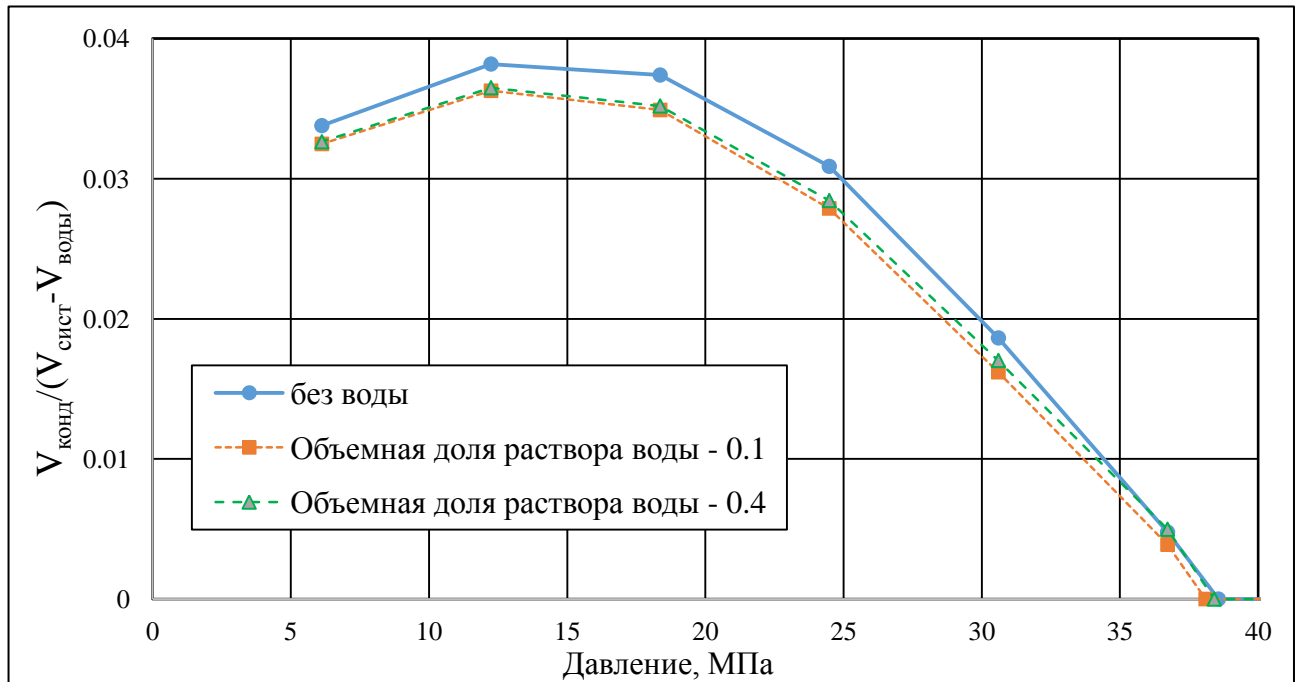


Рисунок 3.11. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам CVD-теста при различном содержании минерализованного раствора воды в системе для смеси №3.

На рисунке 3.11 видно, что при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси №3 понижается объем выпавшего конденсата при давлении максимальной конденсации и близких к нему, но при этом практически не изменяется давление начала ретроградной конденсации. Если в системе, не содержащей минерализованного раствора воды, при давлении максимальной конденсации относительный объем углеводородной жидкости составляет 0,0382, то при его наличии – 0,0363 (относительное отклонение - 5%). Это в первую очередь связано с присутствием в составе природной углеводородной смеси №3 большого количества сероводорода, который очень хорошо растворяется в воде, а также - с высокой пластовой температурой.

Как видно на рисунке 3.12, наличие минерализованного раствора воды в системе повышает значение давления начала ретроградной конденсации и увеличивает выпадение конденсата при близких к нему давлениях для смеси №4. Если в системе без воды давление начала конденсации составляет 48,54 МПа, то при объемной доле воды 10 % давление начала конденсации равняется 49,70 МПа, а при объемной доле воды 40 % – 49,73 МПа.

Различное влияние воды на смеси №1 и №4 в первую очередь связано с тем, что пластовая температура смеси №4 (107.9 °С) намного выше, чем у смеси №1 (55.45 °С).

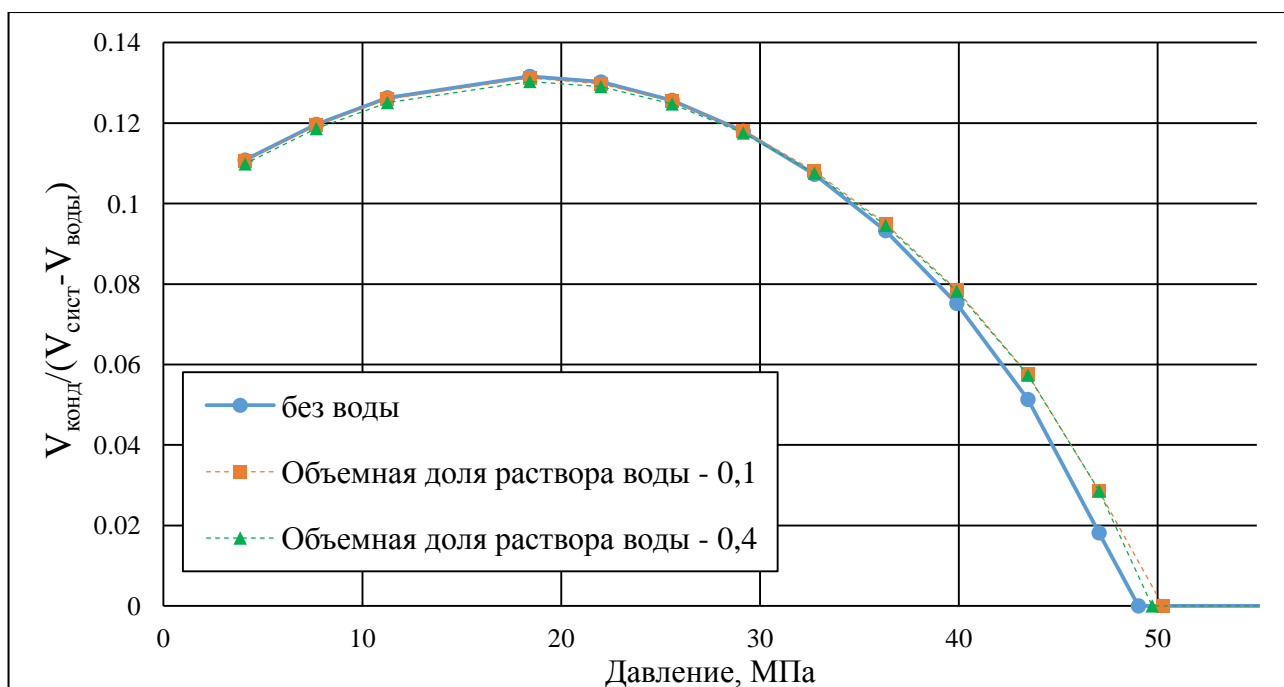


Рисунок 3.12. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам CVD-теста при различном содержании минерализованного раствора воды в системе для смеси №4.

Существует ряд экспериментальных работ [112,117], в которых оценивается влияние воды на поведение PVT-свойств пластовой системы в процессе разработки. В этих работах указывается на то, что наличие воды в системе влияет на поведение природной газоконденсатной системы различным образом. Степень влияния зависит от пластовых термобарических условий и состава пластовой смеси. Данные PVT-моделирования для природных газоконденсатных смесей, приведенные в данной статье, корреспондируются с результатами экспериментальных работ [112,117], что также подтверждает возможность применения предложенного метода математического моделирования для расчета PVT-свойств углеводородных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе.

Как видно из приведенных выше примеров, минерализованный раствор воды может влиять на поведение углеводородной системы различным образом в зависимости от пластовых термобарических условий и состава углеводородной системы (наличия сероводорода или диоксида углерода).

Авторами проведено сравнение результатов определения влагосодержания пластового газа для смесей №1, №3 и №4 при CVD-тесте. Влагосодержание рассчитывалось по результатам математического моделирования, основанного на использовании уравнения состояния Пенга - Робинсона и правила смешивания Хьюрона - Видалья, а также – использования метода Бюкачека с поправкой на соленость воды и плотность газа (рисунки 3.13, 3.14, 4.15). Для смеси №1 (рисунок 3.13) отклонение в расчете влагосодержания не превышает 10%, в то время как для смеси №4 (рисунок 3.15) при высоких давлениях отклонение достигает 30%. Это связано с тем,

что погрешность расчета влагосодержания методом Бюкачека при относительных плотностях газа равных и больше 1 увеличивается. То есть точность результатов расчета при использовании формулы Бюкачека снижается при уменьшении содержания метана в природном газе.

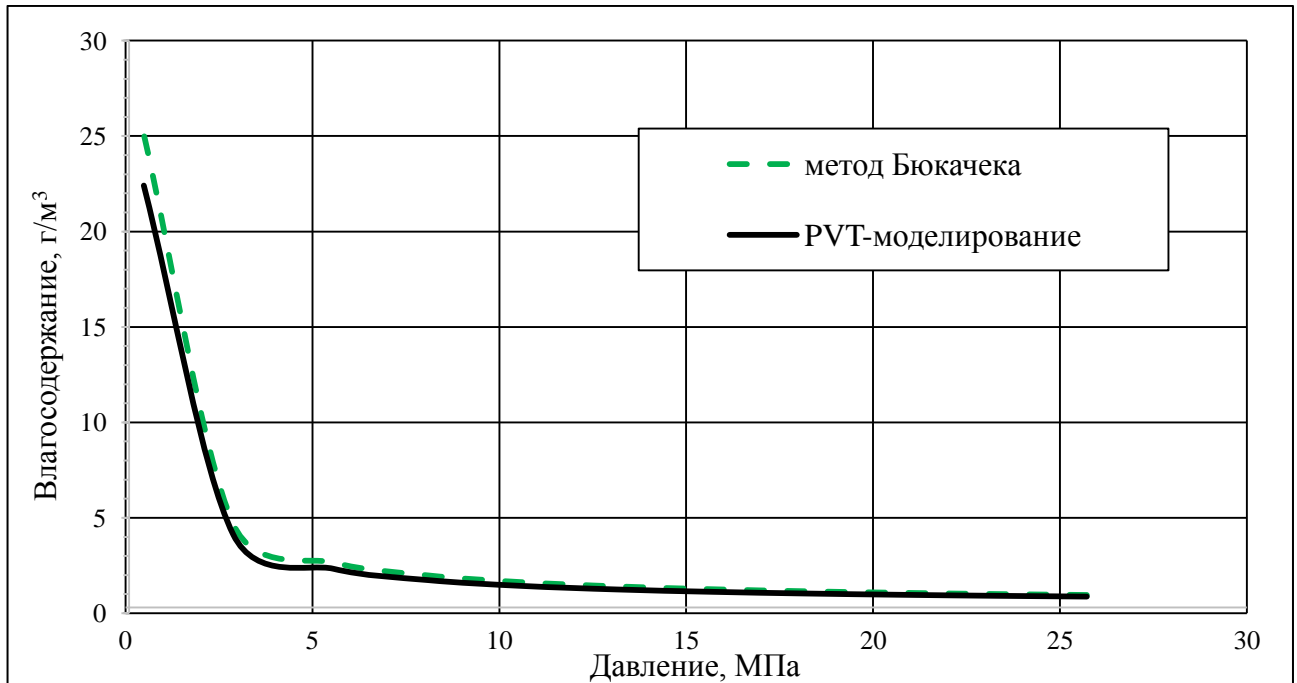


Рисунок 3.13. Влагосодержание пластового газа по результатам CVD-теста при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси №1.

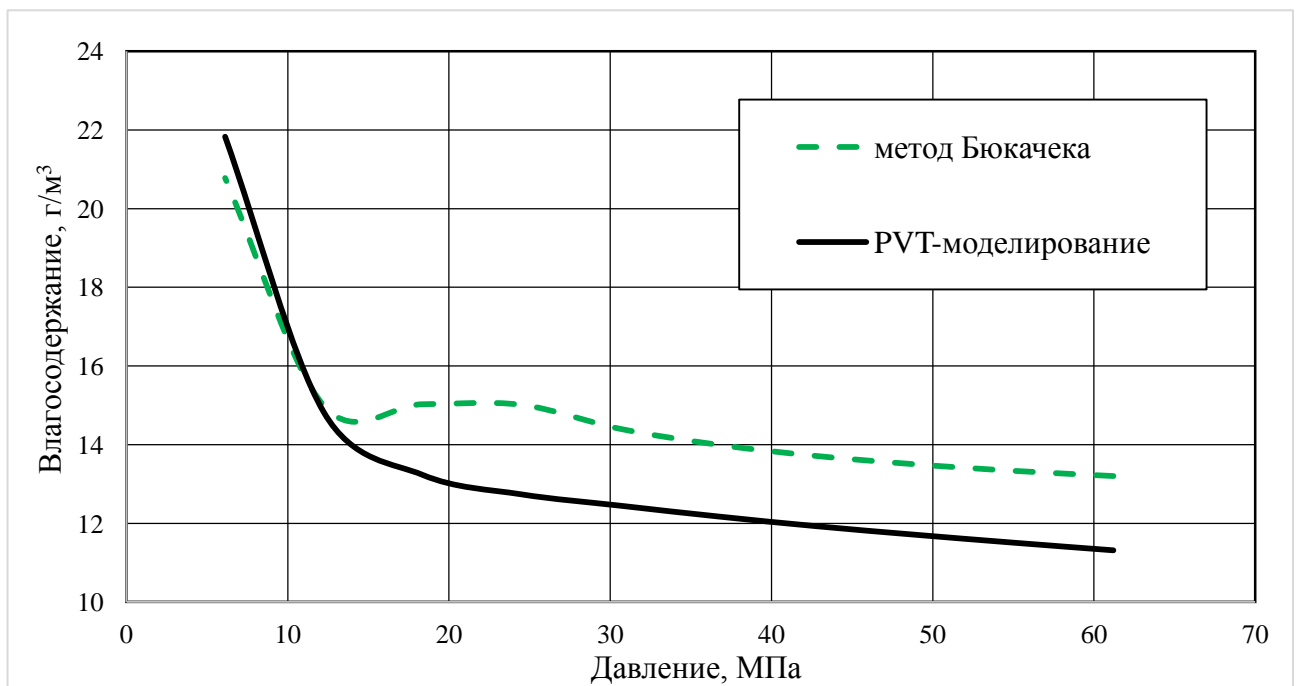


Рисунок 3.14. Влагосодержание пластового газа по результатам CVD-теста при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси №3.

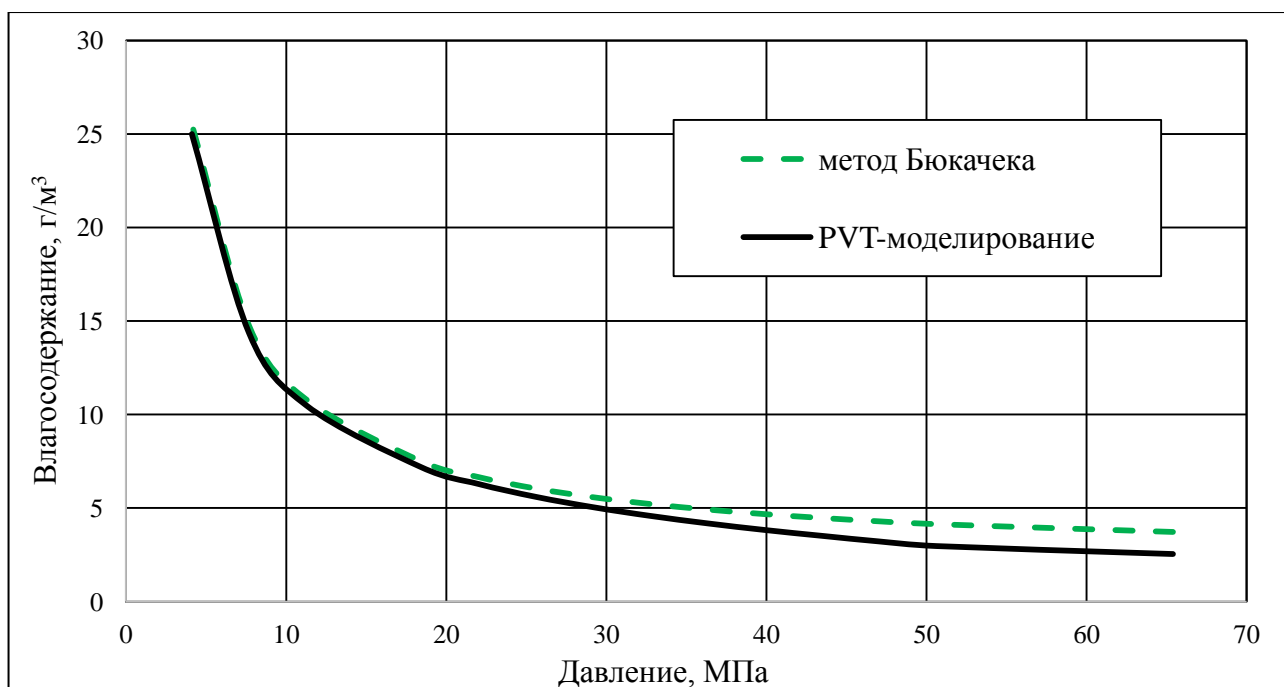


Рисунок 3.15. Влагосодержание пластового газа по результатам CVD-теста при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси №4.

Для расчета влагосодержания методом Бюкачека для смеси №3 использовалось правило аддитивности, так как мольная доля сероводорода в углеводородной системе превышала 20 %. Поскольку пластовые давление и температура для смеси №3 составляют 61.2 МПа и 110 °С соответственно, а на графических зависимостях влагосодержания сероводорода от давления, приведенных в [134], зависимости обрываются на 20 МПа и 48 °С, то для оценки влагосодержания при пластовой температуре и давлениях выше 20 МПа использовалось экспериментальное значение при 104,4 °С и 20 МПа, равное 40,4 г/см³ [128]. Сравнение результатов расчета влагосодержания пластовой смеси №3 различными методами при наличии минерализованного раствора воды в системе приведено на рисунке 3.14. Отклонение в результатах расчетов при давлениях выше 12 МПа составило более 15 %.

Выводы к ГЛАВЕ 3

Содержание остаточной воды в порах коллектора может влиять на PVT-свойства природной газоконденсатной системы в процессе разработки месторождения. Степень влияния зависит от компонентного состава газоконденсатной смеси и пластовых термобарических условий. При увеличении пластовой температуры изменение основных параметров системы становится более заметным. Это в первую очередь касается давления начала ретроградной конденсации и потерь насыщенного конденсата во всем диапазоне изменения давлений.

Описанный в статье метод моделирования, основанный на использовании трехпараметрического уравнения состояния Пенга - Робинсона и правила смешивания Хьюрона

- Видаля, может быть успешно использован для учета влияния минерализованного раствора воды, находящегося в порах коллектора, на PVT-свойства реальных газоконденсатных систем в процессе разработки месторождений. Использование правила смешивания Хьюрона - Видаля с предложенными в статье коэффициентами позволяет достоверно рассчитывать влагосодержание газоконденсатной смеси в широком диапазоне давлений и температур, а также - корректно моделировать трехфазное равновесие в газоконденсатных системах, содержащих минерализованный раствор воды.

Результаты работы автора, описанные в главе 3, опубликованы в следующих источниках [135,136,137,138,139].

ГЛАВА 4. Идентификации компонентного состава и PVT-свойств пластовых углеводородных флюидов двухфазных залежей при ограниченной исходной информации

В инженерной практике актуальной является задача создания PVT-моделей, адекватно воспроизводящих свойства природных углеводородных флюидов. Эти модели используются при проектировании и мониторинге процесса разработки с применением современных гидродинамических симуляторов, основанных как на моделях типа «black oil», так и – композиционных. Стоит отметить, что применение композиционных моделей особенно актуально при прогнозировании разработки месторождений с использованием газовых методов повышения углеводородоотдачи пластов.

Исходной информацией для построения термодинамических моделей пластовых углеводородных смесей являются результаты промысловых и лабораторных исследований их представительных проб. Для создания PVT-моделей, основанных на использовании уравнений состояния и фундаментальных принципов термодинамики многокомпонентных систем при расчете фазового равновесия, требуется знание компонентного состава пластовой смеси.

На практике приходится сталкиваться с ситуацией отсутствия данных о компонентном составе пластовой нефти, а в случае газоконденсатонефтяных залежей – отсутствия сведений о составе и свойствах газа газовой шапки, в том числе – о потенциальном содержании стабильного конденсата (C_{5+}).

Целью настоящей работы является описание научно-методического подхода для идентификации компонентного состава пластовой нефти и свободного газа газовой шапки, а также воспроизведение основных PVT-свойств пластовой нефти и оценка свойств газовой шапки 2-фазной залежи при ограниченной исходной информации.

4.1. Идентификация состава пластовой нефти

Обычно компонентный состав пластовой нефти известен из технических отчетов, содержащих результаты лабораторных PVT-исследований. Он рассчитывается численной рекомбинацией компонентного состава растворенного газа и сепарированной нефти. Такой расчет может быть проведен с использованием результатов однократного разгазирования (стандартной сепарации), либо – ступенчатой сепарации. Для подобных расчетов необходима информация как о компонентном составе растворенного газа и сепарированной нефти, так и о газовом факторе на ступенях сепарации и молекулярной массе сепарированной нефти. В случае отсутствия сведений о молекулярной массе её величина может быть оценена с помощью корреляций [43] или по таблице Катца и Фирузабади, расширенной Витсоном ([Приложение А](#)).

Формула для расчета состава пластовой нефти в общем случае выглядит следующим образом:

$$Z_i = \frac{\sum_{s=1}^k y_i^s \Gamma^s \frac{T_{ct}}{T^s} + x_i \frac{\nu_m}{M_{c.n.}} 10^6}{\sum_{s=1}^k \Gamma^s \frac{T_{ct}}{T^s} + \frac{\nu_m}{M_{c.n.}} 10^6}, \quad (4.1)$$

где z_i , x_i – мольные доли i -ой компоненты в пластовой и сепарированной нефти соответственно; y_i^s – мольная доля i -ой компоненты в составе газа сепарации на s -й ступени сепарации; T^s , Γ^s – температура (К) и газовый фактор ($\text{м}^3/\text{т}$) на s -й ступени сепарации; $M_{c.n.}$ – молярная масса сепарированной нефти, кг/кмоль; T_{ct} – температура при стандартных условиях, равная 293.15 К; ν_m – молярный объем газа при стандартных условиях, равный 0.02404 м^3 ; k – количество ступеней сепарации. В формуле (4.1) учитывается, что объем газа на ступени сепаратора измерен при температуре на этой ступени.

Для получения состава пластовой нефти по данным однократного разгазирования (стандартной сепарации) из (4.1) получаем следующее выражение:

$$Z_i = \frac{y_i \Gamma + x_i \frac{\nu_m}{M_{c.n.}} 10^6}{\Gamma + \frac{\nu_m}{M_{c.n.}} 10^6}, \quad (4.2)$$

где Γ – газосодержание пластовой нефти, определенное на основе однократного разгазирования, $\text{м}^3/\text{т}$; y_i – мольная доля i -ой компоненты газа сепарации при однократном разгазировании.

Отметим, что в случае отсутствия данных о газосодержании пластовой нефти, её величина может быть оценена по одной из корреляций, используемых в инженерной практике [140]. При этом ввиду того, что рассматривается 2-хфазная залежь, пластовая нефть предполагается предельно насыщенной (давление насыщения равно пластовому).

Рассмотрим случай восстановления состава пластовой нефти при отсутствии данных о компонентном составе сепарированной нефти.

4.1.1 Метод определения компонентного состава сепарированной нефти

Сепарированная нефть находится в термодинамическом равновесии с газом последней ступени сепарации (давление и температура соответствуют стандартным условиям: 0.1013 МПа и 20°C). Поскольку рабочее давление на ступени равно атмосферному, то распределение компонентов между паровой и жидкой фазами подчиняется закону Рауля (см. п. 1.1.5):

$$y_i p = x_i p_{si}(T) \quad (4.3)$$

где p – рабочее давление, равное 0.101325 МПа; p_{si} – давление насыщенного пара (МПа) чистой i -ой компоненты при рабочей температуре T , равной 20 °С.

Давление насыщенных паров i -ой компоненты смеси можно рассчитать по формуле Вильсона (1.23), и в этом случае мольная доля i -ой компоненты сепарированной нефти определяется следующим образом:

$$x_i = y_i \frac{p}{p_{ci} \exp \left[5,373(1+\omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]}, \quad (4.4)$$

где y_i – мольная доля i -ой компоненты газа, выделившегося на последней ступени сепарации; p_{ci} , T_{ci} , ω_i – критическое давление (МПа), критическая температура (К) и ацентрический фактор i -ой компоненты; p , T – рабочие давление (МПа) и температура (К) соответственно.

Обычно газ сепарации содержит углеводородные компоненты до гексанов (C_6) включительно и не содержит более тяжелых углеводородных компонент (C_7 и выше) соответственно. Поэтому в сепарированной нефти можно рассчитать мольные доли всех неуглеводородных компонент и углеводородных компонент до C_6 по формуле (4.4), а мольная доля остатка (C_{7+}) определяется исходя из того, что сумма мольных долей всех компонент фазы равняется 1.

4.1.2 Проверка метода идентификации состава дегазированной нефти

Проиллюстрируем возможность применения предложенного выше метода определения компонентного состава сепарированной нефти по данным о компонентном составе газа последней ступени сепарации. Для этого приведем сравнение результатов расчета компонентного состава сепарированной нефти по формуле (4.4) с данными лабораторных исследований по определению компонентного состава сепарированной нефти хроматографическим методом для месторождений ОАО «Газпром нефть» (таблицы 4.1, 4.2).

Таблица 4.1. Сравнение результатов расчета компонентного состава сепарированной нефти с экспериментальными данными для смеси №1.

Компоненты	Газ сепарации последней ступени (эксперимент)	Сепарированная нефть		
		Расчет, % мол.	Эксперимент, % мол.	Отклонение, % мол.
N ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	0.081	0.001	0.000	0.001
C ₁	17.267	0.057	0.089	0.032
C ₂	45.280	1.203	1.507	0.304
C ₃	29.687	3.575	3.776	0.201
iC ₄	1.786	0.602	0.568	0.034
nC ₄	2.775	1.355	1.310	0.045
iC ₅	0.631	0.918	0.784	0.134
nC ₅	0.985	1.693	1.665	0.028
C ₆	0.837	4.637	4.725	0.088
C ₇₊	0.670	85.959	85.576	0.383

Таблица 4.2. Сравнение результатов расчета компонентного состава сепарированной нефти с экспериментальными данными для смеси №2.

Компоненты	Газ сепарации последней ступени (эксперимент)	Сепарированная нефть		
		Расчет, % мол.	Эксперимент, % мол.	Отклонение, % мол.
N ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	1.044	0.019	0.000	0.019
C ₁	4.621	0.015	0.038	0.023
C ₂	31.628	0.840	1.036	0.196
C ₃	47.370	5.704	5.950	0.246
iC ₄	4.431	1.494	1.392	0.102
nC ₄	7.353	3.591	3.466	0.135
iC ₅	0.910	1.324	1.139	0.185
nC ₅	1.470	2.526	2.515	0.011
C ₆	0.878	4.864	5.104	0.240
C ₇₊	0.295	79.623	79.360	0.263

По результатам сравнения результатов лабораторных исследований и результатов расчетов по формуле (4.4) (см. Таблицы 4.1, 4.2) можно сделать вывод, что предложенный метод по определению компонентного состава сепарированной нефти может использоваться на практике при отсутствии результатов лабораторных исследований.

4.1.3 Пример идентификации компонентного состава пластовой нефти при неполной исходной информации

В качестве примера рассмотрим применение описанного выше метода для идентификации компонентного состава пластовой нефти одного из газоконденсатонефтяных месторождений. По результатам 2-хступенчатой сепарации пластовой нефти при известных термобарических условиях на ступенях имеется информация о компонентном составе газа и газовом факторе на каждой ступени сепарации, а также – о плотности сепарированной нефти (таблицы 4.3).

Вначале по формуле (4.4) рассчитываем компонентный состав сепарированной нефти x_i с использованием данных о компонентном составе газа, выделившегося на 2-й ступени сепарации y_i^2 . При этом необходимые свойства чистых компонент, входящих в состав газа сепарации, известны и приведены в литературе [1] или специализированных программных комплексах.

Затем рассчитываем молекулярную массу сепарированной нефти на основе данных о величине её плотности и используя таблицу Катца и Фирузабади или корреляции.

Далее вычисляем величину молекулярной массы остатка ($M_{C_{7+}}$), применяя правило аддитивности:

$$M_{C_{7+}} = \frac{M_{с.н.} - \sum_{i=1}^{N-1} x_i M_i}{x_{C_{7+}}}, \quad (4.5)$$

где M_i – молекулярная масса i -ой компоненты; $x_{C_{7+}}$ – мольная доля остатка (C_{7+}); N – количество компонент смеси.

На основе данных о молекулярной массе фракции C_{7+} , можно вычислить ее критические свойства с использованием корреляций (например, Кеслера – Ли) ([Приложение Б](#)).

Далее по формуле (4.1) на основе данных о молекулярной массе сепарированной нефти, газовом факторе и данных о температуре на ступенях сепарации, а также компонентном составе растворенного газа по результатам 2-хступенчатого разгазирования численной рекомбинацией рассчитывается состав пластовой нефти (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Результаты определения компонентного состава сепарированной и пластовой нефти на основе данных о 2-хступенчатой сепарации.

<i>Компонент</i>	<i>Растворенный газ</i>		<i>Сепарированная нефть, x_i</i>	<i>Пластовая нефть, z_i</i>
	<i>1-я ступень ($P^1=2,1$ МПа, $T^1=40$ °C), y_i^1</i>	<i>2-я ступень ($P^2=0,1013$ МПа, $T^2=20$ °C), y_i^2</i>		
N_2	4,96	1,15	0,00	3,74
CO_2	40,20	49,48	0,88	32,48
C_1	47,70	17,46	0,06	36,28
C_2	2,77	18,24	0,48	3,06
C_3	2,54	7,50	0,9	2,45
iC_4	0,33	1,02	0,34	0,37
nC_4	0,86	3,08	1,50	1,10
iC_5	0,20	0,64	0,93	0,37
nC_5	0,26	0,80	1,37	0,52
C_6	0,18	0,63	3,49	0,89
C_{7+}	0,00	0,00	90,03	18,74
Газовый фактор, $м^3/м^3$	314,5	21,1	0,0	335,6
Молярная масса, кг/кмоль	29,86	37,65	224,6*	70,8
Плотность, кг/м ³	1,26	1,59	844,2	604,0

*рассчитана с использованием таблицы Katz - Firoozabadi

4.2. Воспроизведение PVT-свойств пластовой нефти

На основе идентифицированного компонентного состава пластовой нефти была создана её pVT-модель, которая настраивалась на воспроизведение результатов экспериментальных исследований. Для корректного воспроизведения результатов дифференциального разгазирования пластовой нефти фракция C_{7+} была разбита на 5 псевдокомпонент с помощью

метода гамма-распределения (см. [п.1.3.2](#)). Основой для адаптации PVT-модели являлась поэтапная процедура, описанная в [141]. Используя данную процедуру, можно с высокой точностью воспроизвести значения подсчетных параметров (газосодержание и объемный коэффициент пластовой нефти, плотность сепарированной нефти), а также давление насыщения и вязкости нефти при пластовой температуре.

После настройки 15-компонентной модели пластовой нефти для практического использования при композиционном моделировании процесса разработки была проведена группировка компонент (CO_2 , C_1+N_2 , C_2-C_4 , C_5-C_{10} , C_{11+}). Компонент CO_2 не группировался с другими, так как предполагалась его закачка в пласт для повышения углеводородаотдачи. В результате для проектирования разработки была получена 5-компонентная модель. Как видно из таблицы 4.4, погрешность расчета не превысила 5 % для основных PVT-свойств системы.

Таблица 4.4. Сравнение экспериментальных и расчетных значений PVT-свойств пластовой нефти

<i>Параметр</i>	<i>Ед. изм.</i>	<i>Эксперимент</i>	<i>Расчет</i>	<i>Отклонение, %</i>
Пластовая температура	°С	144,42		
Пластовое давление	МПа	37,02		
Давление насыщения	МПа	37,02	37,02	0,00
Газосодержание: -2-хступенчатое разгазирование при 40 °С -дифференциальное разгазирование при пластовой температуре	$\text{м}^3/\text{м}^3$	335,6 417,6	332,7 427,2	0,86 2,30
Объемный коэффициент: -2-хступенчатое разгазирование при 40 С -дифференциальное разгазирование при пластовой температуре		2,060 2,525	2,060 2,447	0,00 3,09
Плотность дегазированной нефти: -2-хступенчатое разгазирование при 40 С -дифференциальное разгазирование при пластовой температуре	$\text{кг}/\text{м}^3$	844,2 854,2	844,2 860,9	0,00 0,78
Плотность растворенного газа: -2-хступенчатое разгазирование при 40 С -дифференциальное разгазирование при пластовой температуре	$\text{кг}/\text{м}^3$	1,281 1,397	1,292 1,382	0,86 1,07
Динамическая вязкость нефти при пластовых условиях	мПа*с	0,483	0,483	0,00

4.3. Свободный газ (газовая шапка)

Для оценки компонентного состава пластового газа газовой шапки использованы фундаментальные физические положения о том, что на газонефтяном контакте (ГНК) пластовая

нефть и свободный газ находятся в термодинамическом равновесии, и поэтому давление насыщения пластовой нефти и давление начала ретроградной конденсации пластового газа равны пластовому давлению.

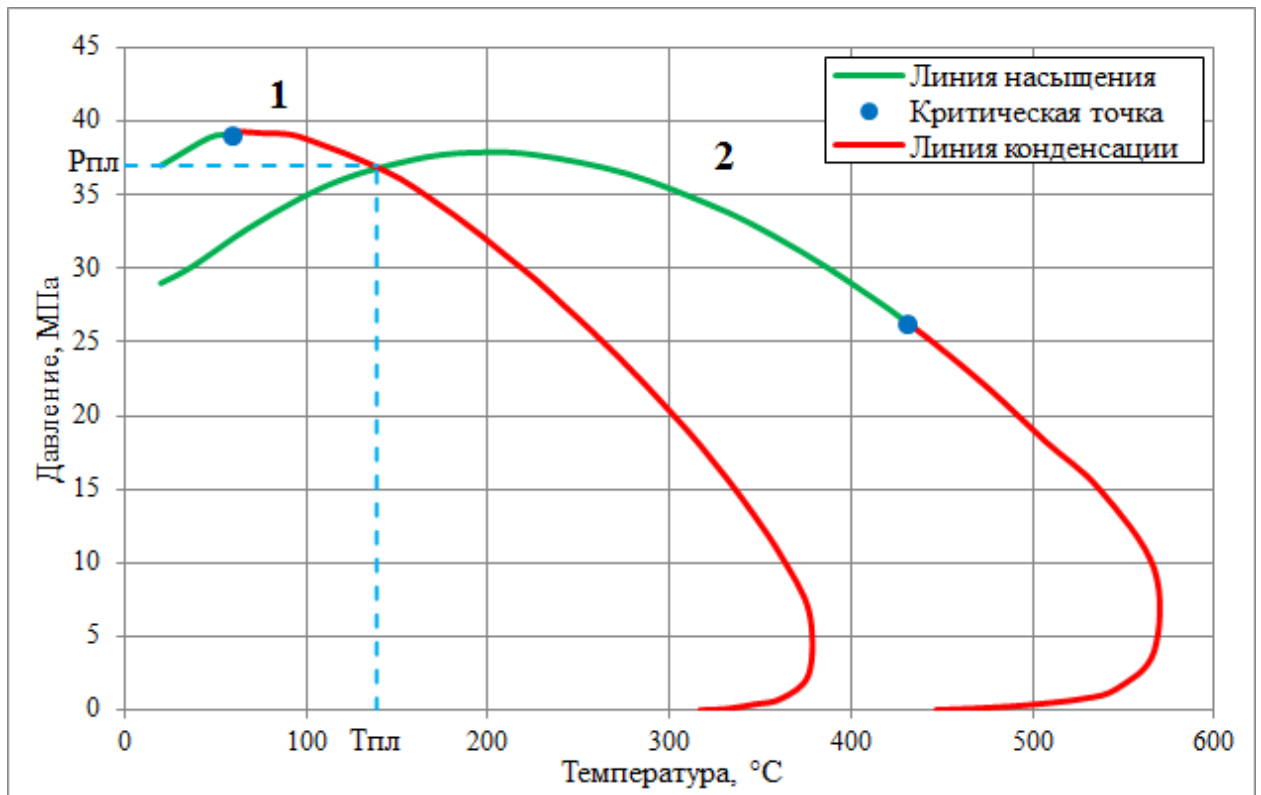


Рисунок 4.1. Фазовые диаграммы свободного газа (1) и пластовой нефти (2) двухфазной залежи

В качестве искомого состава свободного газа приняты результаты расчета равновесной газовой фазы при решении задачи определения давления насыщения пластовой нефти при пластовой температуре с использованием её 15-компонентной PVT-модели. В результате, получен следующий компонентный состав пластового газа, % мол.: $N_2 - 5,39$; $CO_2 - 36,42$; $C_1 - 47,04$; $C_2 - 2,98$; $C_3 - 2,08$; $iC_4 - 0,28$; $nC_4 - 0,79$; $iC_5 - 0,24$; $nC_5 - 0,33$; $C_6 - 0,50$; $C_7-C_{10} - 2,11$; $C_{11}-C_{14} - 1,15$; $C_{15}-C_{22} - 0,55$; $C_{23}-C_{32} - 0,11$; $C_{33+} - 0,03$. На рисунке 4.1 представлены фазовые диаграммы газа газовой шапки и пластовой нефти. Точка пересечения фазовых диаграмм соответствует пластовым термобарическим условиям.

Приведенный состав равновесного газа применен для оценки, с помощью термодинамической модели, основных PVT-свойств пластовой газоконденсатной системы (свободного газа) (таблице 4.5).

На основе применения созданной PVT-модели газоконденсатной смеси газовой шапки двухфазной залежи при моделировании процесса истощения при постоянном объеме (CVD-тест) были получены зависимости от пластового давления потенциального содержания стабильного конденсата (C_{5+}) в пластовом газе (рисунок 4.2), потерь насыщенного конденсата (рисунок 4.3) и коэффициента извлечения конденсата (КИК) (рисунок 4.4).

Таблица 4.5. Свойства свободного газа двухфазной залежи

<i>Параметр</i>	<i>Ед. изм.</i>	<i>Значение</i>
Давление начала ретроградной конденсации	МПа	37.02
Z-фактор при пластовых условиях		0.992
Потенциальное содержание стабильного конденсат (C ₅₊)	г/м ³ сухого газа	316.9
Конденсатогазовый фактор при P=4,1 МПа и T=30 °С	см ³ /м ³	378.3
Плотность стабильного конденсата	кг/м ³	799.5
Молярная масса стабильного конденсата	кг/кмоль	146.9

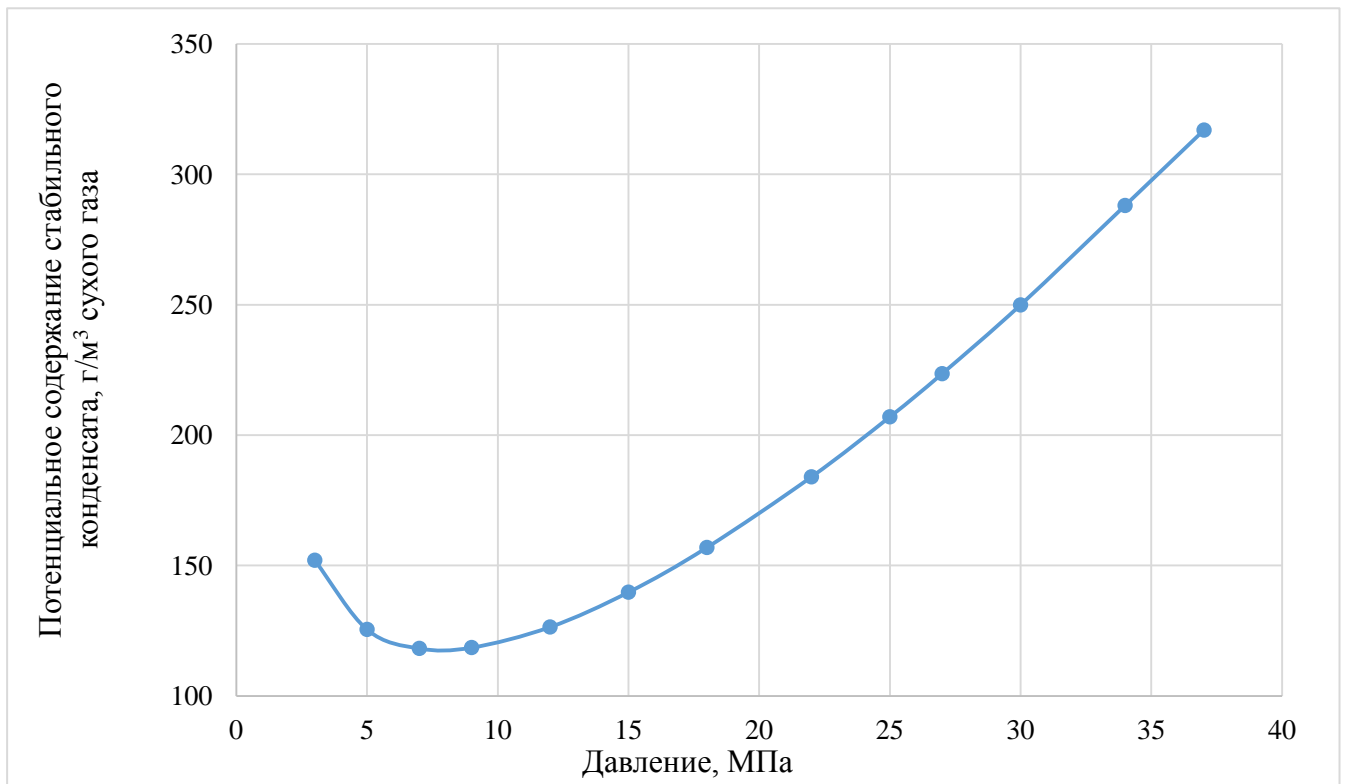


Рисунок 4.2. Зависимость потенциального содержания стабильного конденсата (C₅₊) в пластовом газе газовой шапки от давления

Для использования pVT-модели пластовой газоконденсатной смеси газовой шапки двухфазной залежи при композиционном моделировании была проведена группировка компонент (N₂-C₁, CO₂, C₂-C₄, C₅-C₁₀, C₁₁-C₁₄, C₁₅-C₃₂, C₃₃₊). Полученная 7-компонентная pVT-модель была адаптирована к результатам расчета 15-компонентной pVT-модели с использованием алгоритма, описанного в [108].

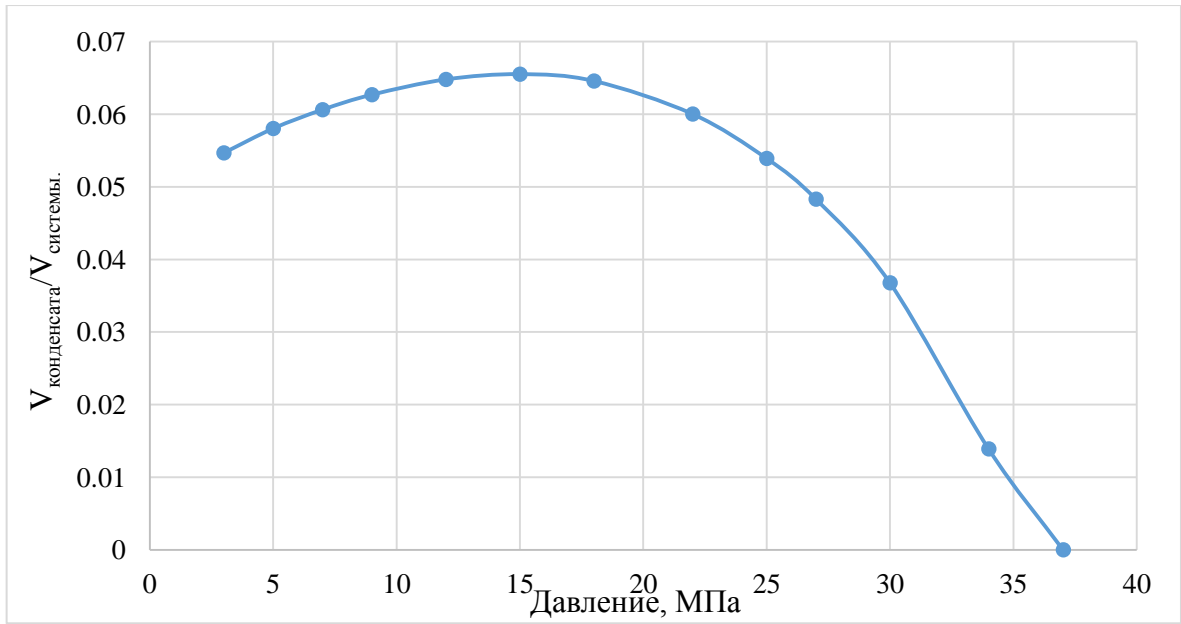


Рисунок 4.3. Кривая потерь насыщенного конденсата по результатам PVT-моделирования для пластового газа газовой шапки

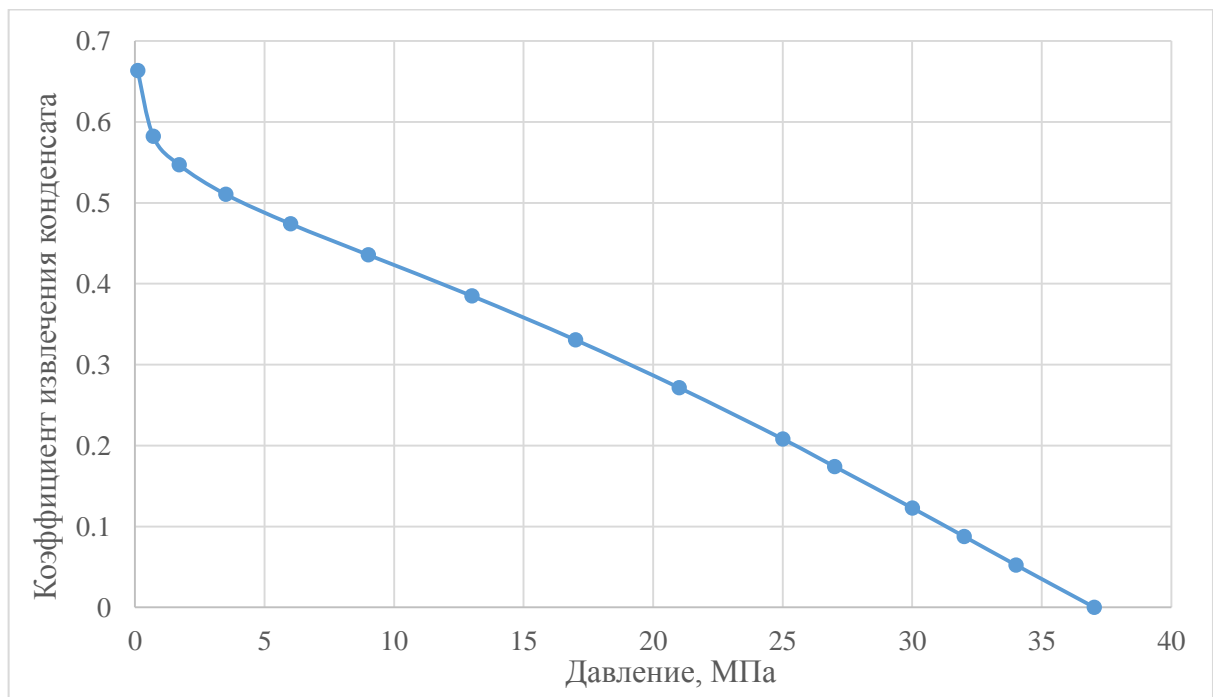


Рисунок 4.4. Динамика коэффициента извлечения конденсата от давления для пластового газа газовой шапки

Выводы к ГЛАВЕ 4

1. Предложенный метод позволяет при ограниченной исходной информации о pVT-свойствах пластовой нефти двухфазной залежи восстановить её компонентный состав и построить адекватную pVT-модель.

2. На основе термодинамического моделирования с использованием адекватной модели пластовой нефти 2-фазной залежи возможно идентифицировать компонентный состав и оценить PVT-свойства свободного газа.

3. PVT-модели пластовой нефти и свободного газа могут быть эффективно применены для гидродинамического моделирования процесса разработки как с использованием композиционной модели, так и – модели типа «Black oil».

4. Разработанный метод основан на фундаментальных положениях термодинамики многокомпонентных систем и может служить надежной теоретической основой не только для проектирования и мониторинга разработки залежей, но и – определения подсчетных параметров пластовых углеводородных флюидов при неполной исходной информации.

Результаты работы автора, описанные в главе 4, опубликованы в [142].

Основные результаты работы

1. Проведено исследование влияния параметров математической модели на величины основных PVT-свойств (давление начала ретроградной конденсации, динамика пластовых потерь насыщенного конденсата от давления, конденсатогазовый фактор, плотность стабильного конденсата, Z-фактор пластового газа и другие) пластовой газоконденсатной системы. Проанализированы существующие подходы к созданию и адаптации многокомпонентных PVT-моделей природных газоконденсатных смесей.

2. Разработан и апробирован инженерный поэтапный метод построения адекватной PVT-модели пластовой газоконденсатной смеси, корректно описывающий основные результаты лабораторных и промысловых газоконденсатных исследований.

3. Создан метод подготовки PVT-данных для решения задач проектирования разработки залежей природных газоконденсатных систем с использованием гидродинамических симуляторов как на основе модели типа «black oil + wet gas», так и – композиционной.

4. Реализован метод моделирования трехфазного равновесия в многокомпонентных углеводородных системах, содержащих воду, основанный на применении правила смешивания Хьюрона – Видаля и трехпараметрического уравнения состояния Пенга-Робинсона.

5. Получены новые значения параметров правила смешивания Хьюрона-Видаля путем адаптации к экспериментальным данным результатов моделирования фазового равновесия в бинарных смесях воды с углеводородными и неуглеводородными компонентами, входящими в состав природных газоконденсатных смесей.

6. Создан метод математического моделирования процесса исследования на истощение при постоянном объеме (CVD-теста), учитывающего возможность трехфазного равновесия. Осуществлена его апробация на природных газоконденсатных системах. Проведено сравнение результатов моделирования процесса CVD, осуществленного с учетом и без учета наличия минерализованного раствора воды в системе.

7. Разработан алгоритм идентификации компонентного состава пластовой нефти при ограниченной исходной информации и проведена его апробация для реальных месторождений.

Список литературы

1. Брусиловский, А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа/ А.И. Брусиловский. - Москва: Издательский дом "Грааль", 2002. - 575 с.
2. Герасимов, Я.И. Курс физической химии/ Я.И. Герасимов. - Москва: Издательство "Химия", 1964. - 626 с.
3. Гуревич, Г.Р. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей/ Г.Р. Гуревич, А.И. Брусиловский. - М.:Недра. - 1984. - 264 с.
4. Wilson, G.M. A Modified Redlich-Kwong Equation of state, Application to General Physical Data Calculations/ G.M. Wilson// paper 15c presented at the AIChE Natl. Meeting, Ohio. - 1969.
5. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Том II. Термодинамика и молекулярная физика/ Д.В. Сивухин. - Москва: Физматлит, 2005. - 544 с.
6. Redlich, O. On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions./ O. Redlich, J.N.S. Kwong// Chem. Rev. - 1949. - P. 233.
7. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibria Correlated by Means of a Modified Redlich - Kwong Equation of State/ G.M. Wilson// Advances in Cryogenic Engineering. - Vol. 9. - 1964. - P. 168.
8. Prausnitz, J.H. Computer calculations for high pressure vapor-liquid equilibria/ J.H. Prausnitz, P.Z. Chue. - N.-Y.:Prentice Hall Inc., 1968. - 239 p.
9. Soave, G.S. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong equation of state/ G.S. Soave// Chem. Eng. Sci. - 1972. - V.27. - P. 1197.
10. Soave, G.S. Application of a cubic equation of state to vapor-liquid equilibria of systems containing polar compounds/ G.S. Soave// Chem. E. Symposium series. - 1979. - V.56. - P.1.2.
11. Peng, D.Y. A new Two-Constant Equation of state/ D.Y. Peng, D.B. Robinson// Ind. Eng. Chem. Fundam. - 1976. - V.15. - P. 59.
12. Peneloux, A. A consistent volume correction for Redlich - Kwong - Soave volumes/ A. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze// Fluid Phase Equilibria. - 1982. - V. 8. - P. 7.
13. Martin, J.J. Cubic equation of state - which?/ J.J. Martin// Ind. Eng. Chem. Fundam. - 1979. - V. 18. - P. 81.
14. Jhavery, B.S. Three-parameter modification of the Peng - Robinson equation of state to improve volumetric predictions/ B.S. Jhavery, G.K. Youngren// SPE Reservoir Engineering. - 1988. - V. 3. - P. 1033.
15. Баталин, О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов/ О. Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. - М: Недра, 1992. - 272 с.
16. Harmens, A. Three-parameter Cubic Equation of State for Normal Substances/ A. Harmens, H. Knapp// Ind. Eng. Fundam. - 1980. - V.19. - P. 291.
17. Schmidt, G. A modified Van der Waals equation of state/ G. Schmidt, H. Wenzel // Chem. Eng.

- Sci. - 1980. - V. 35. - P. 1503.
18. Donohue, M.D. The perturbed-hard-chain theory. Extensions and applications/ M.D. Donohue, P. Vimalchand// Fluid Phase Equilibria. - 1988. - V. 40. - P. 185.
 19. Chapman, W.G. Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites/ W.G. Chapman, G. Jackson, K.E. Gubbins// Mol. Phys. - 1988. - V. 65. - P. 1057.
 20. Chapman, W.G. New reference equation of state for associating liquids/ W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz// Ind. Eng. Chem. - 1990. - V.29. - P. 1809.
 21. Gross, J. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on perturbation theory for chain molecules/ J. Gross, G. Sadowski// Ind. Eng. Chem. Res. - 2001.- V. 40. - P. 1244.
 22. Soreide, I. Peng-Robinson Prediction for Hydrocarbons, CO₂, N₂ and H₂S with Pure Water and NaCl-Brines/ I. Soreide, C.H. Whitson// Fluid Phase Equilibria. - 1992. - V.77. - P. 217.
 23. Huron, M.J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing vapor-liquid Equilibria of Strongly non ideal Mixtures/ M.J. Huron, J. Vidal// Fluid Phase Equilibria. - 1979. - V. 3. - P. 255.
 24. Kabadi, V.N. A modified Soave-Redlich-Kwong equation of state for water - hydrocarbon phase equilibria/ V.N. Kabadi, R.P. Danner// Ind. Eng. Process Des. Dev. - 1985. - V. 24. - pp. 537-541.
 25. Panagiotopoulos, A.Z. New mixing rule for cubic equation of state for polar, asymmetric systems/ A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid// ACS Symposium series 300. - 1986. - P. 571.
 26. Jessen, K. The Soave-Redlich-Kwong equation of state used on polar mixtures/ K. Jessen, R. Hurrta// B.Sc.Thesis. - 1994.
 27. Li, Y.-K. Phase Equilibrium of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equations of State and Henry's Law/ Y.-K. Li, L.X. Nghiem// Cdn. J. Chem. Eng. - 1986.
 28. Michel, S. Mutual Solubilities of Water and Hydrocarbons From an Equation of State. Need for an Unconventional Mixing Rule/ S. Michel, H.H. Hooper// Fluid Phase Equilibria. - 1989.- V.45. - P. 173.
 29. Harvey, A.H. Thermodynamics of High-Pressures Aqueous Systems Containing Gases and Salts/ A.H. Harvey, J.M. Prausnitz// AIChE J. - 1989. - V.4. - P. 635.
 30. Whitson, C.H. Phase behavior/ C.H. Whitson, M.R. Brule. - Monograph volume, Texas: SPE Henry L. Doherty series, 2000. - 235 p.
 31. Pedersen, K.S. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids/ Pedersen K.S., P.L. Christensen. - N.Y.: CRC Press, 2007. - 407 p.
 32. Ahmed, T. Equations of State and PVT Analysis/ T. Ahmed. - Houston:Gulf Publishing Company, 2007. - 557 p.
 33. Danesh, A. PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids/ Ali Danesh. - Elsevier S&T Books, 1998. - 388 p.

34. Wei, Y.S. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria/ Y.S. Wei, R.J. Sadus// *AIChE J.* - 2000. - V. 46. - P. 169.
35. Pitzer, K.S. Volumetric and thermodynamic properties of fluids. I., Theoretical basis and virial coefficients/ K.S. Pitzer// *J. Am. Chem. Soc.* 77. - 1955. - P. 3427.
36. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров/ Г. Корн, Т. Корню - М.: Наука, 1968. — 47 с.
37. ОСТ 153-39.2-048-2003 Нефть. Типовое исследование пластовых флюидов и сепарированных нефтей. - М: Минэнерго РФ, ВНИИнефть, 2003 - 36 с.
38. *Petroleum Engineering Handbook* - Richardson, TX, USA: SPE, 1987. - 1823 p.
39. Katz, D.L. Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients/ D.L. Katz, A. Firoozabadi// *JPT.* - 1978. -V.11. - P. 1649.
40. Kesler, M.G. Improve Predictions of Enthalpy of Fractions/ M.G. Kesler, B.I. Lee// *Hydro. Proc.* - 1976. - V.55. - P. 153.
41. Lee, B.I. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States/ B.I. Lee, M.G. Kesler// *AICh J.* - 1975. - V. 21. - P. 510.
42. Soreide, I. Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids From a Cubic Equation of State: Dr. Ing. dissertation/ I. Soreide. - Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, 1989.
43. Schneider, D.F. Select the Right Hydrocarbon Molecular Weight Correlation/ Donald F. Schneider// *Stratus Engineering*, 1998. - 21 p.
44. Watson, K.M. Characterization of Petroleum Fractions/ K.M. Watson, E.F. Nelson, G.B. Murphy// *Ind. Eng. Chem.* - 1935. - V.27. - P.1460.
45. Watson, K.M. Improved Methods for Approximating Critical and Thermal properties of petroleum// K.M. Watson, E.F. Nelson// *Ind. Eng. Chem.* - 1933. - V.8. - P. 880.
46. Whitson, C.H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions/ C.H. Whitson// *SPEJ.* - 1983. - P. 683.
47. Roess, L.C. Determination of critical temperature and pressure of petroleum fractions by a flow model/ L.C. Roess// *J. Pet. Tech.* - 1936. - V.22. - P. 665.
48. Riazi, M.R. Simplify Property Predictions/ M.R. Riazi, T.E. Daubert// *Hydro. Proc.* 60 - 1980. - P. 115.
49. Cavett, R.H. Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria/ R.H. Cavett// *Proc. 27th API Meeting, San Francisco.* - 1962. - P. 351.
50. Twu, C. An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weight of Petroleum and Coal-tar Liquids/ C. Twu// *Fluid phase equilibria.* - 1984. - V.16. - P. 137.
51. Ahmed, T. A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fractions/ T.

- Ahmed, G. Cady, A. Story// SPE-14266. - 1985. - 12 p.
52. Winn, F.W. Physical Properties by Nomogram/ W.F. Winn// Pet. Refiner. - 1957. - V.36. - P. 157.
 53. Pedersen, K.S. Characterization of Gas Condensate Mixture/ K.S. Pedersen, P. Thomassen, A. Fredenslund// AIChE spring National Meeting. - 1988.
 54. Willman, B. Prediction of Dew Points of Semicontinuous NATural Gas and Petroleum Mixtures/ B. Willman, A. Teja// Ind. Eng. and Chem. Res. - 1987. - V. 5. - P. 948.
 55. Sim, W.J. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures/ W.J. Sim, T.E. Daubert// Ind. Eng. Chem. - 1980. - V. 3. - P. 380.
 56. Edmister, W.C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4: Compressibility Factors and Equation of State/ W.C. Edmister// Pet. Ref. - 1958. - V.37. - p. 173.
 57. Riazi, M.R. Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils/ M.R. Riazi, T.A. Al-Sahhaf// Fluid Phase Equilibria. - 1996. - V.117. - P. 217.
 58. Rodriguez, I. An Approach for Characterization and Lumping of Plus Fractions of Heavy Oil/ I. Rodriguez, A.A. Hamouda// SPE-117446. - 2008. - 20 p.
 59. Whitson, C.H. Effect of C7+ Properties on Equation-of-State Predictions/ Curtis H. Whitson// SPE J. - 1984. - P. 685.
 60. Al-Meshari, A. A. An Accurate Set of Correlations for Calculating Critical Properties and Acentric Factors for Single Carbon Number Groups/ Ali A. Al-Meshari, Asudi Aramco, W.D. McCain// SPE-106338. - 2006. - 13 p.
 61. Guo, T.M. A New Three Parameter Cubic Equation of State for Reservoir Fluids - Part II. Application to Reservoir Crude Oils/ T.M. Guo, L. Du// SPE - 1937. - 1989 - 31 p.
 62. Фатеев, Д.Г. Исследование фазовых переходов газоконденсатных смесей в условиях аномально высокого пластового давления: - дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 25.00.17/ Фатеев Дмитрий Георгиевич. - Тюмень, 2015. - 131 с.
 63. Chue, P.L. Vapor-Liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures/ P.L. Chue, J.M. Prausnitz// AIChE. - 1967. - V.13. - P. 1099.
 64. Fender, B.E.F. Second virial coefficients of argon, krypton, and argon-krypton mixtures at low temperatures/ B.E.F. Fender, G.D. Halsey Jr.// J. Chem phys. - 1962. - V.36. - P. 1881.
 65. Tsonopoulos, C. Equations of state in engineering and research/ C. Tsonopoulos// Adv. Chem. Ser. - 1979. - V.182. - P. 143.
 66. Зотов, Г.А. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин/ Зотов Г.А., Алиев З.С. - М:"Недра", 1980. - 301 с.
 67. Schlumberger. PVT-report for a black oil/ Lucky Offshore oil company. - Houston Texas: Oilphase DBR. - 2003. - 38 p.
 68. Schlumberger. PVT-report for a Gas Condensate/ Lucky Offshore oil company. - Houston Texas:

- Oilphase-DBR. - 2003. - 31 p.
69. Whitson, C.H. C7+ Characterization of Related Equilibrium Fluids using the Gamma Distribution/ C.H. Whitson, T.F. Andersen, I. Soreide// *Advances in Thermodynamics*. - 1989. - V.1. - P. 35.
 70. Abramowitz, M. Handbook of mathematical functions/ M. Abramowitz, I.A. Stegun. - N.-Y.:Dover Publications Inc., 1970. - 923 p.
 71. Намиот, А.Ю. Различие свойств нефти в пределах нефтяносной залежи/ А.Ю. Намиот// *Исследования в области физики пласта*. Тр. ВНИИ. - 1954. - №3. - С. 41.
 72. Намиот, А.Ю. Влияние коллектора на давление насыщения нефтей/ А.Ю. Намиот// *Проблемы разработки нефтяных и нефтегазовых месторождений*. Тр. ВНИИ. - 1983. - № 83. - С. 18.
 73. Пешкин, М.А. Изменение компонентного состава газа истощающихся месторождений/ М.А. Пешкин, Р.М. Тер-Саркисов, М.Ю. Славская// *Газовая промышленность*. - 1981. - № 11. - С. 30.
 74. Sigmund, P.M. Retrograde condensation in porous media// *SPE Journal*. - 1973. - V.2. - P. 93.
 75. Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation/ M.L. Michelsen// *Fluid Phase Equilibria*. - 1982. - # 9. - p. 21.
 76. Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability/ M.L. Michelsen// *Fluid Phase Equilibria*. - 1982. - # 9. - p.1.
 77. Michelsen, M.L. Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects/ M.L. Michelsen, J. Mollerup. - Denmark: Tie-Line Publications, 2007. - 382 p.
 78. Baker, L.E. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria/ L.E. Baker, A.C. Pierce, K.D. Luks// *SPE J*. - 1982. - AIME. - P. 731.
 79. Nghiem, L.X. A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State/ L.X. Nghiem, K. Aziz// *SPE J*. - 1983. - V.23. - P. 521.
 80. Trangenstein, J.A. Minimization of Gibbs Energy in Compositional Reservoir Simulation/ J.A. Trangenstein// *Chem. Eng. Sci*. - 1985. - #12. - p. 2847.
 81. Rachford, H.H. Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium/ H.H. Rachford, J.D. Rice// *JPT*. - 1952. - #19. - p. 195.
 82. Li, Y.-K. The Development of a General Phase Envelope Construction Algorithm for Reservoir Fluid Studies/ Y.-K. Li, L.X. Nghiem// *SPE-11198*. - 1982. - 16 p.
 83. Whitson, C.H. The Negative Flash/ C.H. Whitson, M.L. Michelsen// *Fluid Phase Equilibria*. - 1989. - #53. - p. 51.
 84. Young, L. Equation of state compositional Modeling on Vector Processors/ L. Young// *JPT*. - 1991. - V.2. - P. 107.

85. Michelsen, M.L. Saturation Pressure Calculations/ M.L. Michelsen// Fluid Phase Equilibria. - 1985. - #23. - p.181.
86. Овезов А.А., Островская Т.Д., Старосельский В.И., and Юшкин В.В. Методическое руководство по подсчету балансовых и извлекаемых запасов конденсата, этана, пропана, бутанов, неуглеводородных компонентов, определению их потенциального содержания в пластовом газе, учету добычи конденсата и компонентнов природного газа. - Москва: ВНИИГАЗ, 1990.
87. Coats, K.H. Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data/ K.H. Coats, G.T. Smart// SPERE. - 1986. - V.5. - P. 277.
88. Pedersen, K.S. Properties of Oils and Natural Gases/ K.S. Pedersen, A. Fredenslund, P. Thomassen. - Denmark: Petroleum Geology and Engineering, 1989. - 252 p.
89. Christensen, P.L. Regression to Experimental PVT Data/ P.L. Christensen// Journal of Canadian Petroleum Technology. - 1999. - V. 38. - P. 1.
90. Al-Meshari, A.A. New Strategic Method to Tune Equation-of-State for Compositional Simulation/ A.A. Al-Meshari, W.D. McCain// SPE-106332. - 2005. - 13 p.
91. Брусиловский, А.И. Методология применения кубических уравнений состояния для моделирования природных газоконденсатных смесей/ А.И. Брусиловский// Газовая промышленность. - 2004. - №4. - С. 16.
92. Ефимов, А.Д. Адаптационная схема создания адекватных моделей газоконденсатных систем (на примере ачимовских отложений Уренгойского НГКМ)/ А.Д. Ефимов, Д.К. Токарев, Д.Г. Фатеев, А.Г. Козубовский// Территория Нефтегаз. - 2012. - №12. - С. 46.
93. Щебетов, А.В. Оценка качества и моделирования газоконденсатных исследований в условиях неопределенности исходных данных/ А.В. Щебетов, М.В. Галкин// Газовая промышленность. - 2009. - №9. - С. 40.
94. Aguilar Zurita, R.A. An efficient tuning strategy to calibrate cubic EOS for compositional simulation/ Rafael A. Aguilar Zurite, W.D. McCain// SPE-77382. - 2002.
95. Schebetov, A. Quality Check of Gas-Condensate PVT Studies and EOS Modeling under Input Data Uncertainty/ A. Schebetov, A. Rimoldi, M. Piana. - SPE-133258. - 2010.
96. Hosein, R. Extended analysis for gas condensate systems/ Raffie Hosein, W.D. McCain// SPE Reservoir Evaluation and Engineering. - 2009. - P. 163.
97. Joergensen, M. Optimization of pseudo-component selection for compositional studies of reservoir fluids/ M. Joergensen, E.H. Stenby// SPE- 30789. - 1995. - 11 p.
98. Брусиловский, А.И. Новый метод системного обоснования свойств пластовых нефтей при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений/ А.И. Брусиловский, А.Н. Нугаева// SPE-117391. - 2008. - 11 с.
99. Whitson, C.H. Gas condensate PVT - What's really important and Why?/ C.H. Whitson, T.Y. Fevang// presented at the IBC conference "Optimization of gas condensate fields", London. -

- 1999.
100. Sampling Petroleum Reservoir Fluids. - Washington: API Recommended Practice 44, Second Edition, 2003. - 49 p.
 101. Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин. Часть I - М.: ООО "Газпром экспо", 2011. - 235 с.
 102. Fahim, F.A. Fundamentals of Petroleum Refining/ F.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf. - Oxford, UK: Elsevier, 2009. - 516 p.
 103. Пороскун, В.И. Принципы классификации и учета запасов и ресурсов/ В.И. Пороскун, Г.А. Габриэлянц, Ю.А. Подтуркин, А.А. Гутман, А.А. Герт///Информационно-аналитический бюллетень: прил. к журналу «Недропользование XXI век». - Москва: НП НАЭН, 2007. - 40 с.
 104. Руководство по исследованию природных газоконденсатных систем с целью подсчета балансовых и извлекаемых запасов компонентов природного газа, проектирование, анализ и контроля за разработкой месторождений ОАО "Газпром". - М.:Р Газпром, 2009. - 39 с.
 105. Ющенко, Т.С. Методика автоматизированного создания термодинамических моделей газоконденсатных пластовых углеводородных систем на основе кубического уравнения состояния/ Т.С. Ющенко// Труды МФТИ. - 2014. - Том 6, №3(23). - С. 154.
 106. Ющенко, Т.С. Методика создания адекватной PVT-модели природной газоконденсатной смеси/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// Газовая промышленность. - 2015. - №1. - С. 46.
 107. Ющенко, Т.С. Эффективный метод построения и адаптации PVT-моделей пластовых флюидов газоконденсатных месторождений и газовых шапок двухфазных залежей/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// Нефтяное хозяйство. - 2015. - №1. - С. 56.
 108. Ющенко, Т.С. Эффективный инженерный метод создания адекватной PVT-модели природной газоконденсатной смеси с использованием уравнения состояния/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// статья SPE 171238-RU. - Москва. - 2014.
 109. Ющенко, Т.С. Новый инженерный метод создания PVT-модели природной конденсатной смеси/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// Вести газовой науки. - 2015. - №4(24). - С. 14.
 110. Гиматудинов, Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта/ Ш.К. Гиматудинов. - Москва: Издательство "Недра", 1971. - 312 с.
 111. Lindeloff, N. Phase Envelope Calculations for hydrocarbon - Water Mixtures/ N. Lindeloff, M.L. Michelsen// SPE Journal. - 2003. - V.9. - P. 298.
 112. Радченко, В.В. Особенности фазовых переходов углеводородных систем в присутствии воды, находящихся в различных термобарических условиях: дисс.. канд. техн. наук: 05.15.05/ Радченко Валерия Владимировна. - М., 2000. - 164 с.
 113. Мирзаджанзаде, А.Х. Разработка газоконденсатных месторождений/ А.Х. Мирзаджанзаде, А.Г. Дурмишьян, А.Г. Ковалев, Т.А. Аллахвердиев. - Москва: Издательство "Недра", 1967. - 356 с.

114. Тер-Саркисов, Р.М. Разработка месторождений природных газов/ Р.М. Тер-Саркисов. - Москва: Издательство "Недра", 1990. - 659 с.
115. Гриценко, А.И. Исследование влияния воды на фазовые превращения газоконденсатных смесей/ А.И. Гриценко// Газовое дело. - 1964. - №4. - С. 3.
116. Лапшин, В.И. Аналитическая и экспериментальная оценка влагоемкости природных газов и влияния конденсационной воды на фазовые характеристики/ В.И. Лапшин, А.Н. Волков, И.М. Шафиев, А.Д. Люгай, А.А. Константинов// Вести газовой науки. - 2013. - №1. - С. 27.
117. Краснова, Е.И. Исследование влияния геолого-физических особенностей залежей на конденсатоотдачу в процессе разработки месторождений углеводородного сырья: дисс.. канд. техн. наук: 25.00.17/ Краснова Екатерина Ивановна. - Тюмень, 2014. - 118 с.
118. Bukacek, R.F. Equilibrium Moisture Content of Natural Gases/ R.F. Bukacek// Institute of Gas Technology, Research Bulletin. - 1955. - 19 p.
119. Enick, R.M. Four-phase Flash Equilibrium Calculations Using The Peng-Robinson Equation of State and a Mixing Rule for Assymetric Systems/ R.M. Enick, G.D. Holder, R. Mohamed// SPE-14148. - 1987. - 8 p.
120. Комиссаров, Ю.А. Предсказание фазового равновесия многокомпонентных систем пар - жидкость и жидкость - жидкость с помощью моделей ЮНИФАК и АСОГ/ Ю.А. Комиссаров, Дам Кунг Шанг// Вестник ТГТУ. - 2012. - №1. - С. 18.
121. Abrams, D.S. Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for The Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems/ D.S. Abrams, J.M. Prausnitz// AIChE J. - 1975. - V. 21(1). - P. 116.
122. Fredenslund, A. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures// AIChE J. - 1975. - Vol. 21. - p.1086.
123. Pedersen, K.S. Mutual Solubility of Water and Reservoir Fluid at High Temperatures and Pressures: Experimental and Simulated Data/ K.S. Pedersen, J. Milner, C.P. Rasmussen// Fluid Phase Equilibria. - 2001. - V. 189. - P. 85.
124. Zaghoul J.S. Multiphase Analysis of Three-Phase (Gas-Condensate-Water) Flow in Pipes/ J.S. Zaghoul// A Thesis in Petroleum and Natural Gas Engineering. - 2006. - 344 p.
125. Nichita, D.V. Multiphase Equilibria Calculation by Direct Minimization of Gibbs Free Energy with a Global Optimization Method/ D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna// Computers and Chemical Engineering. - 2002. - V. 26. - P. 1703.
126. Nichita, V.D. Multiphase Equilibrium Calculation Using Reduced Variables/ V.D. Nichita, D. Broseta, J-C. Hemptinne// SPE-89439. - 2004.
127. Намиот, А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти/ А.Ю. Намиот. - Москва: Издательство "Недра", 1976. - 183 с.
128. Намиот, А.Ю. Растворимость газов в воде под давлением/ А.Ю. Намиот, М.М. Бондарева. - Москва: Гостопттехиздат. - 1963. - 145 с.

129. Масленникова, В.Я. Растворимость воды в сжатом азоте/ В.Я. Масленникова, Н.А. Вдовина, Д.С. Циклис// Журнал физической химии. - 1971. - XLV вып. 9. - с. 2384.
130. Todheide, K. Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve in System Kohlendioxid - Wasser bis zu Drucken von 3500 bar/ K. Todheide, E.U. Franck// Zeitschrift für Physicalische Chemie. - 1963. - Bd. 37, Heft 3/6. - S. 387.
131. Султанов, Р.Г. Влагосодержание метана при высоких температурах и давлениях/ Р.Г. Султанов, В.Г. Скрипка, А.Ю. Намиот// Газовая промышленность. - 1971. - №4. - С. 6.
132. Danneil, A. Verdampfungsgleichgewichte und Kritische Kurven in den Systemen Athan/Wasser und n.Butan/Wasser bei hohen Drucken/ A. Danneil, K. Todheide, E.U. Franck// Chemie Ingenieur Technik. - 1967. - Bd. 39, Heft13. - S. 816.
133. Kobayashi, R. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Hydrocarbon - Water Systems/ R. Kobayashi, D.L. Katz// Ind. Eng. - 1953. - V.45. -P. 440.
134. Гриценко, А.И. Руководство по исследованию скважин/ А.И. Гриценко, З.С. Алиев, О.М. Ермилов, В.В. Ремизов, Г.А. Зотов. - Москва: Наука, 1995. - 70 с.
135. Ющенко, Т.С. Исследование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом остаточной воды в пористой среде/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// Газовая промышленность. - 2015. - №7. - С. 84.
136. Ющенко, Т.С. Математическое моделирование трехфазного равновесия в природных газоконденсатных системах при наличии минерализованного раствора воды/ Т.С. Ющенко// Труды МФТИ. - 2015. - том 7, №2(26). - С 70.
137. Yushchenko, T.S. Mathematical modeling of gas-condensate mixture PVT-properties including presence of brine in reservoir/ T.S. Yushchenko, A.I. Brusilovsky// Fluid Phase Equilibria. - 2016. - V. 409. - P. 37.
138. Ющенко, Т.С. Математическое моделирование PVT-свойств газоконденсатных систем, контактирующих с остаточной водой в пористой среде/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// Вести газовой науки. - 2015. - №4(24). - С. 38.
139. Ющенко, Т.С. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе/ Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский// SPE-176628-RU -.2015.
140. Хасанов, М.М. Методика расчета газосодержания пластовой нефти при давлении ниже давления насыщения/ М.М. Хасанов, А.И. Брусиловский, Р.А. Хабибулин, А.И. Одегов, Д.А. Серебрякова// Нефтяное хозяйство. - 2014. - №12. - С. 56.
141. Брусиловский, А.И. Рациональный подход к формированию моделей пластовых нефтей для гидродинамических расчетов при проектировании и мониторинге разработки месторождений/ А.И. Брусиловский, А.Н. Нугаева, И.Е. Хватова// Вестник ЦКР Роснедра.- 2009.-№4.-С.48.
142. Брусиловский А.И. Научно-методический подход к идентификации компонентного состава и pVT-свойств пластовых углеводородных флюидов двухфазных залежей при

ограниченной исходной информации / А.И. Брусиловский, Т.С. Ющенко // Газовая промышленность. - 2015. - №11. - С.- 73.

143. Nokay, R. Estimate Petrochemical Properties/ R. Nokay// Chem Eng. - 1959. - Oct. - p.147.
144. Standing, M.B. Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems/ M.B. Standing. - Dallas: Society of Petroleum Engineers, 1977. - 150 p.
145. Matthews, T. High Pressure Gas Measurement/ T. Matthews, C. Roland, D. Katz//Proceedings of the Natural Gas Associations of America (NGAA). - 1942.
146. Watansiri, S. Correlations for Estimating Critical Constants, Acentric Factor, and Dipole Moment for undefined Coal-Fluid Fractons/ S. Watansiri, V.H. Owens, K.E. Starling// Ind. Eng. Chem. - 1985. - V.24. - P. 294.
147. Magoulas, S. Predictions of Phase Behavior of Ht-HP Reservoir Fluids/ S. Magoulas, D. Tassios// SPE-37294. - 1990.
148. Hall, K.R. New Simple Correlation for Predicting Critical Volume/ K.R. Hall, L. Yarborough// Chem. Eng. - 1971. - p.76.
149. Du, P.C. Phase Equilibrium of Multicomponent Mixtures: Continious Mixture Gibbs Free Energy Minimization and Phase Rule/ P.C. Du, G.A. Mansoori// Chem. Eng. - 1987. - V. 54. - P. 139.

Приложение А. Свойства фракций

Таблица Катца и Фирузабади, расширенная Витсоном [30])

Номер фракции	Интервал T_b^* , °C		T_b^* , °C	γ	M_i	K_w	Корреляции Кеслера и Ли [40][41]		
	От	До	Среднее значение				T_c , °C	p_c , МПа	ω
6	36.5	69.3	63.9	0.690	84	12.27	234.6	3.282	0.271
7	69.3	98.9	91.9	0.727	96	11.96	269.1	3.151	0.310
8	98.9	126.1	116.7	0.749	107	11.86	297.4	2.951	0.349
9	126.1	151.3	142.2	0.768	121	11.82	325.2	2.737	0.392
10	151.3	174.6	165.8	0.782	134	11.82	349.1	2.530	0.437
11	174.6	196.4	187.2	0.793	147	11.84	370.2	2.351	0.479
12	196.4	216.8	208.3	0.804	161	11.86	390.7	2.193	0.523
13	216.8	235.9	227.2	0.815	175	11.85	409.1	2.075	0.561
14	235.9	253.9	246.4	0.826	190	11.84	427.4	1.958	0.601
15	253.9	271.1	266.0	0.836	206	11.84	445.7	1.848	0.644
16	271.1	287.0	283.0	0.843	222	11.87	460.7	1.744	0.684
17	287.0	303.0	300.0	0.851	237	11.87	476.3	1.655	0.723
18	303.0	317.0	313.0	0.856	251	11.89	487.4	1.586	0.754
19	317.0	331.0	325.0	0.861	263	11.90	498.0	1.524	0.784
20	331.0	344.0	338.0	0.866	275	11.92	509.1	1.462	0.816
21	344.0	357.0	351.0	0.871	291	11.94	520.2	1.400	0.849
22	357.0	367.0	363.0	0.876	305	11.94	530.7	1.344	0.879
23	367.0	381.0	375.0	0.881	318	11.95	541.3	1.296	0.909
24	381.0	392.0	386.0	0.885	331	11.96	550.2	1.255	0.936
25	392.0	402.0	397.0	0.888	345	11.99	559.1	1.207	0.965
26	402.0	413.0	408.0	0.892	359	12.00	568.5	1.158	0.992
27	413.0	423.0	419.0	0.896	374	12.01	577.4	1.124	1.019
28	423.0	432.0	429.0	0.899	388	12.03	585.2	1.082	1.044
29	432.0	441.0	438.0	0.902	402	12.04	593.0	1.048	1.065
30	441.0	450.0	446.0	0.905	416	12.04	599.6	1.027	1.084
31	450.0	459.0	455.0	0.909	430	12.04	606.9	1.000	1.104
32	459.0	468.0	463.0	0.912	444	12.04	613.5	0.972	1.122
33	468.0	476.0	471.0	0.915	458	12.05	620.2	0.951	1.141
34	476.0	483.0	478.0	0.917	472	12.06	625.7	0.931	1.157
35	483.0	491	486.0	0.920	486	12.06	632.4	0.903	1.175
36			493.0	0.922	500	12.07	638.0	0.883	1.192
37			500.0	0.925	514	12.07	643.5	0.869	1.207
38			508.0	0.927	528	12.09	649.6	0.841	1.226
39			515.0	0.929	542	12.10	655.2	0.820	1.242
40			522.0	0.931	556	12.10	660.7	0.800	1.258
41			528.0	0.933	570	12.11	665.7	0.786	1.272
42			534.0	0.934	584	12.13	669.6	0.772	1.287
43			540.0	0.936	598	12.13	674.6	0.752	1.300
44			547.0	0.938	612	12.14	680.2	0.738	1.316
45			553.0	0.940	626	12.14	684.6	0.724	1.328

*При давлении, равном 0.101325 МПа

Приложение Б. Корреляции для определения критических параметров фракций

Б.1 Критические параметры

1. Корреляция Роесса (Roess) (1936 г.) [47] для критической температуры фракций:

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2 \quad (\text{Б.1})$$

где T_{bF} – температура кипения в °F, T_c – критическая температура в °R (градусах Ранкина).

2. Корреляция Нокея (Nokey) (1959 г.) [143] для критической температуры фракций:

$$T_c = 19.07871T_b^{0.58848}\gamma^{0.2985} \quad (\text{Б.2})$$

где T_c – критическая температура в °R.

3. Корреляция Каветта (Cavett) (1962 г.) [49] для критических параметров:

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2})T_{bF}\gamma_{API} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 + (0.5309492 \times 10^{-5})T_{bF}^2\gamma_{API} + (0.327116 \times 10^{-7})T_{bF}^2\gamma_{API}^2 \quad (\text{Б.3})$$

$$\lg(p_c) = 2.8290406 + (0.94120109 \times 10^{-3})T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5})T_{bF}^2 - (0.2087611 \times 10^{-4})T_{bF}\gamma_{API} + (0.15184103 \times 10^{-8})T_{bF}^3 + (0.11047899 \times 10^{-7})T_{bF}^2\gamma_{API} - (0.48271599 \times 10^{-7})T_{bF}^2\gamma_{API}^2 + (0.13949619 \times 10^{-9})T_{bF}^2\gamma_{API}^2 \quad (\text{Б.4})$$

где T_{bF} – температура кипения в °F, p_c – критическое давление в psia, γ_{API} – плотность в °API:

$$\gamma_{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad (\text{Б.5})$$

4. Корреляция Кеслера (Kesler) – Ли (Lee) (1976 г.) [40] для критических параметров:

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + \frac{(0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5}{T_b} \quad (\text{Б.6})$$

$$\ln p_c = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + 0.47227\gamma^2 \times 10^{-7} T_b^2 - 0.42019 + 1.6977\gamma^2 \times 10^{-10} T_b^3 \right) \right] \quad (\text{Б.7})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia.

5. Корреляция Стендинга (Standing) (1977 г.) [144] [32] для критических параметров на основе графических зависимостей Мэтсьюса (Matthews), Роланда (Roland) и Катца (Katz) 1942 г. [145]:

$$T_c = 338 + 202 \lg(M - 71.2) + [1361 \lg(M) - 2111] \lg(\gamma) \quad (\text{Б.8})$$

$$p_c = 8.191 - 2.97 \lg(M - 61.1) + [15.99 - 5.87 \lg(M - 53.7)](\gamma - 0.8) \quad (\text{Б.9})$$

где T_c – критическая температура в К, p_c – критическое давление в МПа.

6. Корреляция Сима (Sim) – Дауберта (Daubert) (1980 г.) [55] на основе корреляции Винна (Winn) (1957 г.) [52] для критических параметров:

$$T_c = \exp(3.9934718 * T_b^{0.08615} \gamma^{0.04614}) \quad (\text{Б.10})$$

$$p_c = 3.48242 \times 10^9 T_b^{-2.3177} \gamma^{2.4853} \quad (\text{Б.11})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia.

7. Корреляция Риизи (Riazi) – Дауберта (Daubert) (1980 г.) [48] для критических параметров:

$$T_c = 24.27871 T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \quad (\text{Б.12})$$

$$p_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (\text{Б.13})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia.

8. Корреляция Тву (Twu) (1984 г.) [50] для критических параметров нормальных парафинов:

$$T_c = T_b \left[0.533272 + (0.191017 \times 10^{-3}) T_b + (0.779681 \times 10^{-7}) T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10}) T_b^3 + 95.9468 - 17b10013 - 1 \right] \quad (\text{Б.14})$$

$$p_c = (3.83354 + 1.19629 \psi^{0.5} + 34.8888 \psi + 36.1952 \psi^2 + 104.193 \psi^4)^2 \quad (\text{Б.15})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia, ψ определяется следующим выражением:

$$\psi = 1 - \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{Б.16})$$

9. Корреляция Ватансири (Watansiri) – Овенса (Owens) – Старлинга (Starling) (1985 г.) [146] для критических параметров:

$$\ln T_c = -0.0650504 - 0.0005217T_b + 0.03095 \ln M + 1.11067 \ln T_b + M \left[0.078154\gamma^{1/2} - 0.061061\gamma^{13} - 0.016943\gamma \right] \quad (\text{Б.17})$$

$$\ln p_c = 6.6418853 + 0.01617283 \left[\frac{T_c}{V_c} \right]^{0.8} - 8.712 \left[\frac{M}{T_c} \right] - 0.08843889 \left[\frac{T_b}{M} \right] \quad (\text{Б.18})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia, V_c – критический объем, который рассчитывается по следующей корреляции:

$$\ln V_c = 76.313887 - 129.8038\gamma + 63.175\gamma^2 - 13.175\gamma^3 + 1.10108 \ln M + 42.1958 \ln \gamma \quad (\text{Б.19})$$

10. Корреляция Педерсен (Pedersen) (1988 г.) [53] для критических параметров:

$$T_c = 163.12\gamma + 86.052 \ln M + 0.43475M - \frac{1877.4}{M} \quad (\text{Б.20})$$

$$\ln p_c = -0.13408 + 2.5019\gamma + \frac{208.46}{M} - \frac{3987.2}{M^2} \quad (\text{Б.21})$$

где T_c – критическая температура в К, p_c – критическое давление в бар.

11. Корреляция Могоуласа (Mogoulas) – Тассиоса (Tassios) (1990 г.) [147] для критических параметров:

$$T_c = -1274,4 + 0.792M + 1971\gamma - \frac{27000}{M} + \frac{707.4}{\gamma} \quad (\text{Б.22})$$

$$\ln p_c = 0.01901 - 0.0048442M + 0.13239\gamma + \frac{227}{M} - \frac{1.1663}{\gamma} + 1.2702 \ln M \quad (\text{Б.23})$$

где T_c – критическая температура в °R, p_c – критическое давление в psia.

Б.2 Ацентрический фактор

1. Корреляция Эдмистера (Edmister) (1958 г.) [56] для ацентрического фактора:

$$\omega = \frac{3 \log\left(\frac{p_c}{14.7}\right)}{7 \left(\frac{T_c}{T_b} - 1\right)} - 1 \quad (\text{Б.24})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia.

2. Корреляция Кеслера (Kesler) и Ли (Lee) (1975 – 1976 гг.) [40,41] для ацентрического фактора:

$$\omega = \frac{-\ln \frac{p_c}{14.7} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6}, T_{br} = \frac{T_b}{T_c}, T_{br} < 0.8 \quad (\text{Б.25})$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 T_{br} + \frac{(1.408 - 0.01063 K_w)}{T_{br}}, T_{br} > 0.8 \quad (\text{Б.26})$$

где T_c – критическая температура в °R, T_b – температура кипения в °R, p_c – критическое давление в psia.

3. Корреляция Могоуласа (Mogoulas) – Тассиоса (Tassios) (1990 г.) [147] для ацентрического фактора:

$$\omega = -0.64235 + 0.00014667 M + 0.021876 \gamma - \frac{4.559}{M} + 0.21699 \ln M \quad (\text{Б.27})$$

4. Корреляция Риизи (Riazi) – Аль-Саххаф (Al-Sahhaf) (1996 г.) [57] для ацентрического фактора:

$$\omega = -[0.3 - \exp(-6.252 + 3.64457 M^{0.1})] \quad (\text{Б.28})$$

Приложение В. Корреляции для определения коэффициентов парного взаимодействия

1. Корреляция Чу и Прауснитца (1967 г.) [63] для определения коэффициентов парного взаимодействия между алканами:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(v_{ci}v_{cj})^{1/2}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{B.1})$$

где v_{ci} – критический мольный объем i -ой компоненты, вычисляемый по корреляциям, например, по формуле (Б.19). Также критический объем можно рассчитывать по корреляции Халла (Hall) и Ярбороу (Yarborough) (1971 г.) [148]:

$$v_c = \frac{0.025M^{1.15}}{\gamma^{0.7935}} \quad (\text{B.2})$$

2. Корреляция Фендера (Fender) – Халси (Halsey) (1962 г.) [64] для коэффициентов парного взаимодействия между алканами:

$$k_{ij} = 1 - \frac{2(T_{ci}T_{cj})^{1/2}}{T_{ci} + T_{cj}} \quad (\text{B.3})$$

где T_{ci} – критическая температура компонент системы.

3. Корреляция Тсонопоулоса (Tsonopoulos) (1979 г.) [65] для коэффициентов парного взаимодействия между алканами:

$$k_{ij} = m[\ln(n_{cj} - n_{ci} + 1)]^{7/2}, m = \frac{0.00678}{1 + 0.336n_{ci}} \quad (\text{B.4})$$

где n_{ci} – номер группы углеводорода i -ой компоненты.

4. Корреляция Ду (Do) и Мансури (Mansoori) (1987 г.) [149] для коэффициентов парного взаимодействия между фракциями C7+ и метаном:

$$k_{C1,i} = -0.0579 + (0.4411 \times 10^{-4})M_i \quad (\text{B.5})$$

**Приложение Г. Экспериментальные данные по
влажносодержанию паровой фазы бинарных систем воды с
компонентами природных углеводородных смесей**

Таблица Г1. Влажносодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Метан (C_1) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	37.8	71.1	104.4	137.8	171.1
2.53	0.003	0.014	0.049	0.140	0.332
5.07	0.002	0.008	0.026	0.075	0.172
10.13	0.001	0.004	0.015	0.041	0.095
15.2	0.001	0.003	0.011	0.029	0.068
20.27	0.001	0.003	0.009	0.024	0.055
25.33	0.001	0.002	0.008	0.020	0.047
30.4	0.001	0.002	0.007	0.018	0.042
40.53	0.001	0.002	0.006	0.016	0.035
50.66	0.000	0.002	0.005	0.014	0.031
60.8	0.000	0.002	0.005	0.013	0.028
70.93	0.000	0.002	0.005	0.012	0.026

Таблица Г2. Влажносодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Метан (C_1) – Вода (H_2O)». Данные Султанова и др.[131].

Температура, °C Давление, МПа	150	200	250	300	330
4.9	0.105	0.355	0.8	-	-
9.8	0.06	0.19	0.47	0.905	-
14.7	0.045	0.137	0.338	0.678	0.926
19.6	0.037	0.1085	0.267	0.564	0.805
24.5	0.031	0.09	0.226	0.494	0.724
29.4	0.0275	0.0785	0.2	0.379	0.663
39.2	0.022	0.065	0.168	0.374	0.583
49	0.0185	0.056	0.145	0.342	0.532
58.8	0.017	0.052	0.128	0.321	0.496
78.4	0.0165	0.0455	0.102	0.285	0.446
98	0.015	0.037	0.09	0.25	0.415

Таблица Г3. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Этан (C_2) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	37.8	71.1	104.4	137.8	171.1
2.53	0.002841	0.011368	0.04887	0.1379	0.3275
5.07	0.0016	0.00754	0.0262	0.0734	0.173
10.13	0.00096	0.00422	0.0143	0.039	0.0915
15.2	0.00069	0.0032	0.0104	0.0283	0.065
20.27	0.00065	0.00272	0.0086	0.023	0.0535
30.4	0.00062	0.00231	0.00695	0.0181	0.0417
40.53	0.00063	0.00214	0.0062	0.0158	0.036
50.66	0.00063	0.00206	0.0058	0.0144	0.0325
60.8	0.00063	0.002	0.0055	0.0134	0.03
70.93	0.00063	0.00194	0.0053	0.0126	0.0275

Таблица Г4. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Этан (C_2) – Вода (H_2O)». Данные Даннейл (Danneil) и др.[132].

Температура, °C Давление, МПа	200	250	300	350
19.23	0.12	0.31	0.546	0.85
48.1	0.07	0.219	0.413	0.698
96.2	0.07	0.15	0.266	0.511
144.3	0.07	0.115	0.172	0.322
192.3	0.07	0.098	0.145	0.262
240.4	0.07	0.098	0.145	0.244

Таблица Г5. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Пропан (C_3) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	37.8	54.4	71.1	87.8	96.4
5.07	0.000603	0.001357	0.002812	0.0054	0.00804
7.6	0.000599	0.001345	0.002744	0.00515	0.00729
10.13	0.000597	0.001327	0.002708	0.005018	0.00703
15.2	0.000596	0.001321	0.002641	0.004762	0.00656
20.27	0.000594	0.001315	0.002607	0.004571	0.00619

Таблица Г6. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Пропан (C_3) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	104.4	121.1	137.8	154.4
5.07	0.0134	0.0324	0.059	0.0976
7.6	0.00949	0.0176	0.035	0.061
10.13	0.008995	0.014	0.0264	0.045
15.2	0.008334	0.0132	0.0222	0.0346
20.27	0.007905	0.0124	0.02	0.031

Таблица Г7. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Пропан (C_3) – Вода (H_2O)». Данные Кобаяши (Kobayashi) и др.[133].

Температура, °C Давление, МПа	96.15	121.15
0.69	0.133	0.2999
2.76	0.03034	0.0726
4.82	0.00815	0.03622
6.89	0.00752	0.01897
10.35	0.00703	0.01455
13.79	0.00665	0.0137
20.69	0.00619	0.01265

Таблица Г8. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «н-Бутан (C_4) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	37.8	71.1	104.4	137.8	171.1	204.4	237.8
1.01	0.002841	0.011368	0.04887	0.1379	0.3275	-	-
2.03	0.0016	0.00754	0.0262	0.0734	0.173	-	-
5.07	0.00096	0.00422	0.0143	0.039	0.0915	0.338	0.674
10.13	0.00069	0.0032	0.0104	0.0283	0.065	0.142	0.316
20.27	0.00065	0.00272	0.0086	0.023	0.0535	0.0859	0.181
30.4	0.00062	0.00231	0.00695	0.0181	0.0417	0.0703	0.143
40.53	0.00063	0.00214	0.0062	0.0158	0.036	0.0616	0.127
50.66	0.00063	0.00206	0.0058	0.0144	0.0325	0.0565	0.118
60.8	0.00063	0.002	0.0055	0.0134	0.03	0.0522	0.112

Таблица Г9. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Азот (N_2) – Вода (H_2O)». Данные Масленниковой и др.[129].

Температура, °C Давление, МПа	25	50	75	100	150
5.07	0.00066	0.00275	0.00835	0.0215	0.089
10.13	0.00045	0.00158	0.005	0.0117	0.051
15.2	-	0.0013	0.00456	0.00867	0.036
20.27	-	0.00113	0.00448	0.00685	0.03
30.4	-	0.0009	0.0041	0.00526	0.025
40.53	-	0.0007	0.0037	0.00445	0.021
50.66	-	0.00062	0.0034	0.00425	0.019

Таблица Г10. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Азот (N_2) – Вода (H_2O)». Данные Масленниковой и др.[129].

Температура, °C Давление, МПа	200	240	270	300	330
5.07	0.221	0.69	-	-	-
10.13	0.143	0.31	0.5	0.9	-
15.2	0.122	0.233	0.349	0.57	0.886
20.27	0.105	0.195	0.282	0.432	0.68
30.4	0.082	0.152	0.213	0.331	0.514
40.53	0.068	0.126	0.185	0.286	0.435
50.66	0.059	0.116	0.175	0.261	0.4

Таблица Г11. Влагосодержание (г/м^3) паровой фазы бинарной системы «Диоксид углерода (CO_2) – Вода (H_2O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	25	35	40	50	75
2.53	0.00164	0.00293	0.00388	0.00619	0.0106
5.07	0.00129	0.00194	0.00249	0.00383	0.00985
10.13	0.0023	0.00269	0.00298	0.00349	0.00906
15.2	0.00332	0.00378	0.004	0.00449	0.00828
20.27	0.00359	0.0043	0.00485	0.00609	0.00955
30.4	0.00377	0.00462	0.00527	0.00676	0.0113
40.53	0.00395	0.00527	0.00597	0.00758	0.0132
50.66	0.00397	0.00527	0.00597	-	-
60.8	-	-	-	0.00792	0.0149
70.93	-	-	-	0.00801	0.0155

Таблица Г12. Влагосодержание (г/м³) паровой фазы бинарной системы «Диоксид углерода (CO₂) – Вода (H₂O)». Данные Тодхейде (Todheide) и др [130].

Температура, °C Давление, МПа	100	150	200	250	260
19.23	0.029	0.06	0.155	0.335	0.399
28.85	-	-	-	-	-
38.47	-	-	-	-	-
48.08	0.03	0.063	0.14	0.28	0.318
96.17	0.03	0.065	0.145	0.305	0.368
144.26	0.029	0.068	0.15	0.315	0.415
192.31	0.029	0.068	0.145	0.325	0.425
240.46	0.029	0.067	0.14	0.307	0.405
288.5	0.028	0.065	0.133	0.295	0.385

Таблица Г13. Влагосодержание (г/м³) паровой фазы бинарной системы «Сероводород (H₂S) – Вода (H₂O)». Данные Намиота и др.[128].

Температура, °C Давление, МПа	37.8	71.1	104.4	137.8	171.1
1.01	0.0076	0.0366	-	-	-
2.03	0.00464	0.0201	0.0746	0.184	0.414
2.09	0.004	-	-	-	-
3.04	-	0.0154	0.048	0.1295	0.29
4.05	-	0.0136	0.0404	0.102	0.226
5.07	-	0.0132	0.0365	0.088	0.1885
5.24	-	0.0131	-	-	-
7.6	-	-	0.0333	0.0725	0.142
10.13	-	-	0.0344	0.067	0.126
12.66	-	-	0.0376	0.0675	0.121
15.2	-	-	0.0425	0.0725	0.122
17.73	-	-	0.0482	0.082	0.128
20.27	-	-	0.054	0.0885	0.187