

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ, УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ И ИХ КОМПОНЕНТЫ

УДК 622.279.72

Исследование фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором

В.М. Булейко^{1*}, Б.А. Григорьев¹, М.С. Овсяникова²

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

² Московский физико-технический институт (государственный университет) – МФТИ, Российская Федерация, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

* E-mail: V.Buleiko@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова:

адиабатическая калориметрия, фазовые равновесия, конденсатный фактор, углеводородная смесь, конденсация углеводородов.

Тезисы. С использованием метода прецизионной адиабатической калориметрии исследовано фазовое поведение пластовых флюидальных систем, включая пластовые флюидальные системы с низким конденсатным фактором. Термодинамические свойства, фазовое поведение и кинетика фазовых переходов жидких и газообразных углеводородов изучены в диапазонах температур 100–370 К и давлений 0,1–40 МПа. На основе экспериментальных значений теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме построены фазовые диаграммы пластовых флюидов. Пластовая флюидальная система Ковыктинского газоконденсатного месторождения аппроксимировалась семикомпонентной смесью. Результаты измерений показали, что фазовое поведение углеводородных смесей с низким конденсатным фактором существенно трансформируется по сравнению с традиционными представлениями. Установлено, что многокомпонентные углеводородные смеси с низким конденсатным фактором расщепляются на ряд макроскопических и микроскопических равновесных фаз. С целью выявить вклад отдельных компонентов в общий характер поведения многокомпонентной углеводородной смеси исследованы трехкомпонентные смеси, представленные в виде псевдобинарных. Показано, что при моделировании фазового поведения углеводородных флюидов с низким конденсатным фактором представление трехкомпонентных смесей в виде псевдобинарных позволяет выявить условия расслоения системы на микроскопические и макроскопические фазы, идентифицировать фазы по составу и определить вклад отдельных компонентов в общий характер поведения системы. Полученные данные способствуют оптимизации процесса экспериментальных исследований многокомпонентных смесей.

Важнейшей задачей разработки продуктивного углеводородсодержащего пласта является достижение максимально возможной углеводородоотдачи. Достоверность прогнозных расчетов величины углеводородоотдачи в большой степени предопределяется знанием состояния и фазового поведения пластовых флюидов, насыщающих продуктивный коллектор. Как показали исследования, фазовое поведение пластовых флюидов с низким конденсатным фактором качественно отличается от традиционных представлений. Их фазовое состояние характеризуется значительной неопределенностью измерений, не может быть изучено традиционными методами и тем более предсказано теоретически.

Тем не менее обозначенная проблема актуальна в связи с необходимостью разработки месторождений с низким конденсатным фактором – Чайядинского, Ковыктинского, Бованенковского и др. Конденсатный фактор пластовых флюидов

Составы исследованных смесей углеводородов

№ смеси	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₅ H ₁₂	nC ₇ H ₁₆	nC ₁₀ H ₂₂
1	91,30	5,43	2,16	0,58	0,23	0,19	0,11
2	91,69	–	6,30	–	–	2,01	–
3	92,44	–	6,31	–	–	1,25	–
4	92,97	–	6,35	–	–	0,69	–
5	93,38	–	6,37	–	–	0,25	–
6	93,38	–	6,37	–	–	–	0,25
7	93,61	–	6,39	–	–	–	–

продуктивных залежей этих месторождений варьируется от 2,3 г/м³ в апт-сеноманских залежах Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) до 50 г/м³ в парфеновских горизонтах Ковыктинского газоконденсатного месторождения (ГКМ). При таких конденсатных факторах стандартные методы построения фазовых диаграмм (например, бомба PVT¹) становятся неэффективными из-за низкой точности визуальной фиксации начала выпадения конденсата. Построение в широком диапазоне значений температуры и давления фазовых диаграмм пластовых флюидов с низким конденсатным фактором, позволяющих с высокой точностью определять параметры начала выпадения конденсата (точки росы), требует применения новых методов исследования.

Так, предлагается метод прецизионной адиабатической калориметрии, основанный на определении фазовых переходов по «скачкам» теплоемкости и производной давления по температуре, измеряемых непосредственно при постоянном объеме. Такой подход позволяет с более высокой точностью строить фазовые диаграммы пластовых флюидов, включая флюиды с низким конденсатным фактором, и определять термобарические параметры начала выпадения конденсата (точки росы). Повышение точности определения параметров точки росы создает предпосылки для повышения эффективности разработки месторождений с низким конденсатным фактором и увеличения добычи углеводородного сырья.

Экспериментальная установка, методика исследований

Метод прецизионной адиабатической калориметрии использован для исследования фазового поведения пластовых флюидальных систем, и в том числе системы с низким конден-

сатным фактором. Эксперименты проведены на прецизионном калориметрическом комплексе [1, 2], позволяющем определять термодинамические параметры (температуру, давление, энтальпию) исследуемых систем в диапазоне температур 110–420 К при давлениях до 60 МПа. Измерения теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме выполнены по оригинальной методике², зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. Также построены фазовые диаграммы пластовых флюидальных систем.

Пластовые флюидальные системы моделировались углеводородными смесями, составы которых представлены в таблице. Смеси готовились в специальном пробоотборнике на основе коллекции химически чистых компонентов углеводородов алканового ряда. Перед заполнением углеводородными компонентами пробоотборник тщательно промывался и в течение суток вакуумировался. После этого его взвешивали на аналитических весах с погрешностью ±0,05 мг. Компоненты углеводородов, начиная с высокомолекулярных, подавались в пробоотборник поочередно по мере снижения их молекулярного веса. После закачки каждого последующего компонента пробоотборник взвешивался.

Приготовленная смесь поступала в калориметрическую ячейку по системе капилляров. Для контроля состава закачиваемой в ячейку смеси количество вещества в пробоотборнике подбиралось таким образом, чтобы заведомо обеспечить однофазное состояние смеси при комнатной температуре.

² ГССД МЭ 118-05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа / В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко. – М.: Российский науч.-техн. центр инф. по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, 2005. – 42 с.

¹ PVT – акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

Для построения фазовой диаграммы углеводородной смеси в требуемом диапазоне плотностей ячейка заполнялась максимальным количеством углеводородной смеси, обеспечивающим ее наибольшую плотность. Далее в процессе исследований плотность смеси снижалась посредством выпуска из ячейки части вещества в пробоотборник. Во время выпуска вещество в ячейке находилось в однофазном состоянии. Изменение массы вещества в ячейке определялось взвешиванием пробоотборника.

При исследовании использовались два режима измерений: нагрева и охлаждения. В ходе измерений непрерывно контролировались четыре параметра: давление, температура, теплоемкость и энтальпия.

Фазовое поведение и фазовые диаграммы пластовых флюидальных систем с низким конденсатным фактором

Для оценки фазовых характеристик пластовых газожидкостных систем широко используется фазовая диаграмма PVT-соотношений, которая отражает изменения в состоянии фаз газожидкостных систем при постоянном объеме [3]. Согласно существующим представлениям особенностями классической фазовой диаграммы углеводородных газожидкостных систем являются петлеобразный вид, а также наличие критической точки (КТ), крикондебары, крикондетермы и областей ретроградных явлений [4]. На рис. 1 показаны эксперимен-

тальные фазовые диаграммы углеводородных смесей с различными конденсатными факторами, построенные по ГССД МЭ 118-05 с использованием методов прецизионной адиабатической калориметрии (кривые 1, 3 и 4). Здесь и далее на рис. 3 штрих-пунктиром нанесена кривая 2, соответствующая пластовому флюиду с низким конденсатным фактором, рассчитанная по уравнению Пенга – Робинсона. Как показано на рис. 1, двухфазная область каждой углеводородной смеси на диаграмме «давление P – температура T » представляет собой закрытую область, ограниченную фазовой огибающей [5]. Фазовая огибающая состоит из линий точек росы и точек кипения, встречающихся в КТ смеси. На линии точек росы смесь газообразная и находится в равновесии с зарождающейся жидкостью. Газ (или пар) при этих условиях является насыщенным. На линии точек кипения смесь пребывает в жидком равновесном состоянии с зарождающимся газом. При этих условиях жидкость насыщена. В КТ в равновесии находятся две одинаковые фазы, по составу равные всей системе.

Как отмечалось, фазовое состояние углеводородных смесей с низким конденсатным фактором (содержание конденсата – менее 80 г/м^3 , компонентов C_{5+} – менее 2,0 мол. %) нельзя изучить стандартными методами с использованием традиционных PVT-исследований и предсказать теоретически. Эту область диаграммы «давление – температура» можно назвать

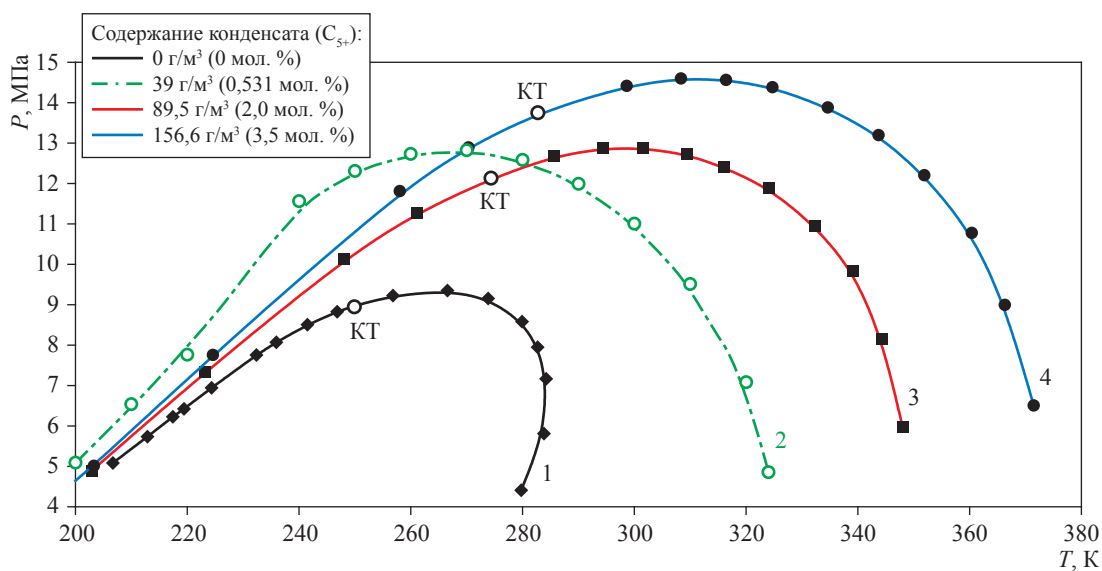


Рис. 1. Фазовые диаграммы пластовых флюидальных систем: кривые 1, 3 и 4 построены при помощи прецизионного калориметрического комплекса; кривая 2 здесь и далее на рис. 3 рассчитана по уравнению Пенга – Робинсона

областью неопределенности. Как правило, для численного представления фазового состояния углеводородных смесей с низким конденсатным фактором классический контур фазовой огибающей экстраполируется в вышеупомянутую область (см. кривую 2 на рис. 1).

Однако исследования углеводородных смесей с низким конденсатным фактором методами прецизионной адиабатической калориметрии показали, что фазовое поведение таких смесей существенно трансформируется по сравнению с традиционными представлениями. Установлено, что многокомпонентные смеси расщепляются на макроскопическую фазу и ряд микроскопических фаз, которые являются равновесными.

Исследование фазового поведения семикомпонентной смеси, моделирующей пластовую флюидальную систему с низким конденсатным фактором

Методом прецизионной адиабатической калориметрии исследовалось фазовое поведение пластовых флюидальных систем с низким конденсатным фактором (рис. 2, 3). Пластовая флюидальная система Ковыктинского ГКМ моделировалась семикомпонентной смесью № 1 (см. таблицу). Фазовые переходы определялись по «скачкам» теплоемкости и производной давления по температуре, измеряемых непосредственно при постоянном объеме в режиме нагрева.

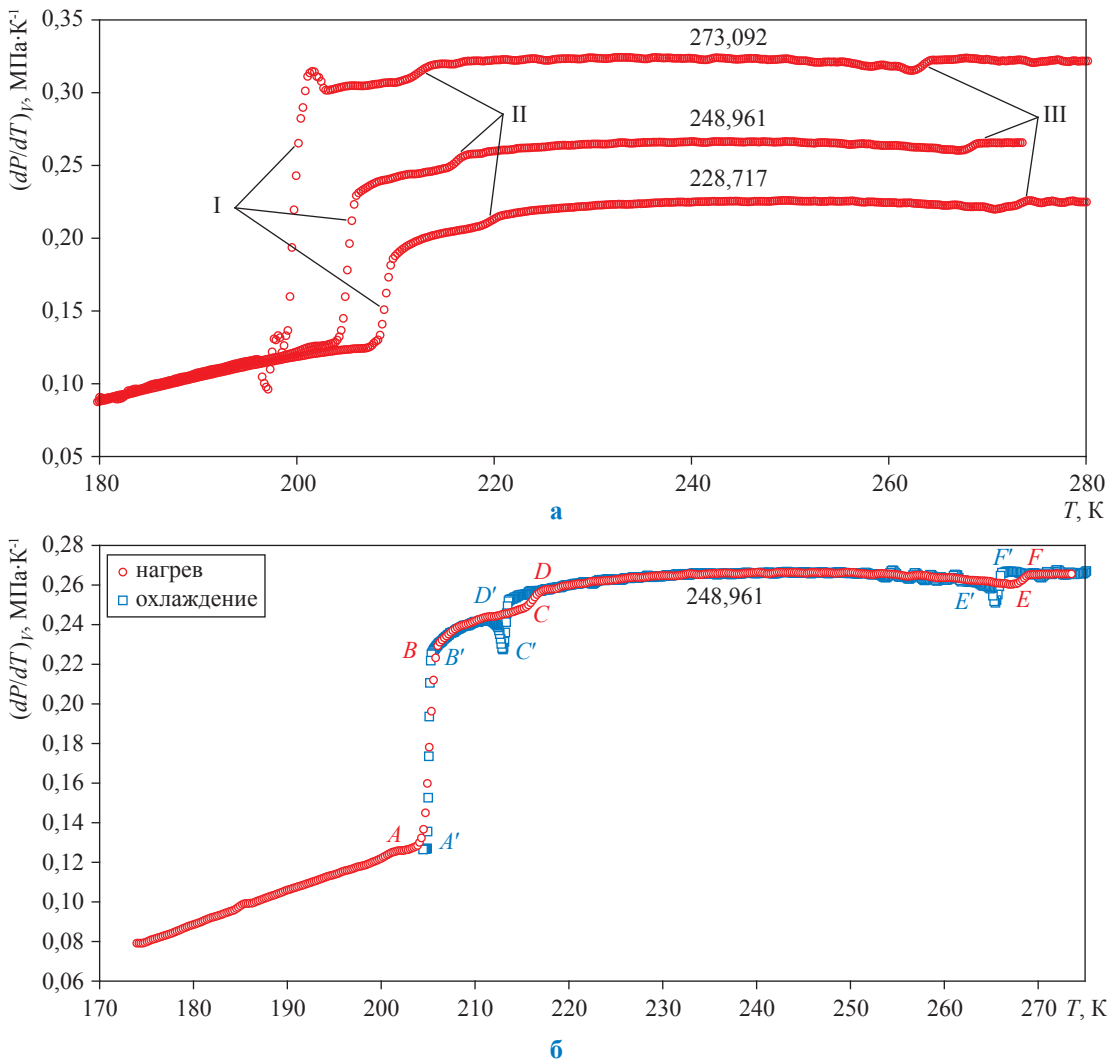


Рис. 2. Производная давления по температуре при постоянном объеме как функция температуры углеводородной смеси № 1 (см. таблицу) по результатам измерений в режиме нагрева (а, б) и охлаждения (б): здесь и далее на рис. 7, 8 арабскими цифрами обозначены плотности смесей, кг/м³; римскими – «скачки» функции

Рис. 2 представляет результаты измерений производной давления по температуре при постоянном объеме как функции температуры в режиме нагрева (красные линии) и охлаждения (синяя линия).

Рис. 2а отчетливо показывает, что при изохорном нагреве углеводородной семикомпонентной смеси происходит ряд фазовых переходов. Фазовые переходы определяются по изменениям («скачкам») производной давления по температуре при постоянном объеме. Скачок I соответствует фазовому переходу макроскопической фазы смеси метана, этана и пропана из двухфазного состояния «жидкость – пар» в однофазную жидкость при температуре ниже критической. При этом в системе присутствуют две микроскопические фазы, обогащенные изобутаном и пентаном соответственно, а также гептаном и деканом. Скачок II соответствует фазовому переходу двухфазного состояния «жидкость (макроскопическая фаза смеси метана, этана и пропана) – жидкость (микроскопическая фаза, обогащенная изобутаном и пентаном)» в однофазную жидкость (макроскопическая фаза смеси метана, этана, пропана и растворившихся в них изобутана и пентана). В то же время в системе присутствует еще одна микроскопическая фаза, обогащенная гептаном и деканом. Скачок III соответствует фазовому переходу двухфазного состояния «жидкость (макроскопическая фаза смеси метана, этана, пропана, изобутана и пентана) – жидкость (микроскопическая фаза, обогащенная смесью гептана и декана)» в жидкую макроскопическую фазу, состоящую из всех семи компонентов исследуемой смеси.

Здесь необходимо отметить следующее. Каждый скачок производной давления по температуре при постоянном объеме в процессе нагрева соответствует фазовому переходу, в результате которого число фаз в системе понижается на единицу. При температуре ниже температуры скачка I (см. рис. 2а) в равновесии находятся следующие четыре фазы: две макроскопические фазы «жидкость – пар» и две жидкие микроскопические фазы. Наличие микроскопических фаз не играет существенной роли в фазовом поведении макроскопических фаз. С другой стороны, общее давление в системе, определяемое давлением в макроскопической фазе, не оказывает существенного влияния на фазовое состояние жидких микроскопических фаз, которое определяется парциаль-

ным давлением слагающих микроскопические фазы компонентов, находящихся в сопряженной макроскопической фазе.

Для доказательства того, что все фазы (макро- и микроскопические) равновесны, проведены исследования в режиме охлаждения (см. рис. 2б). Установлено, что при изохорном охлаждении семикомпонентной смеси происходят те же фазовые переходы, что и при изохорном нагреве. Так, скачок $F'E'$ показывает фазовый переход расслоения однофазной жидкости на две фазы: жидкую макроскопическую фазу смеси метана, этана, пропана, изобутана, пентана и жидкую микроскопическую фазу, обогащенную гептаном и деканом (соответствует фазовому переходу EF растворения жидкой микроскопической фазы в жидкой макроскопической фазе при нагреве). Скачок $D'C''$ – фазовый переход расслоения однофазной жидкости на две фазы: жидкую макроскопическую фазу смеси метана, этана и пропана и жидкую микроскопическую фазу, обогащенную изобутаном и пентаном (соответствует фазовому переходу CD растворения жидкой микроскопической фазы в жидкой макроскопической фазе при нагреве). Скачок $B'A'$ означает фазовый переход жидкой однофазной смеси метана, этана и пропана в двухфазное состояние «жидкость – пар» (соответствует фазовому переходу AB из двухфазного состояния «жидкость – пар» в однофазную жидкость при нагреве). Рис. 2б показывает, что в результате явления переохлаждения углеводородной смеси при охлаждении наблюдается смещение температуры фазового перехода в сторону более низкой температуры по сравнению с нагревом.

Рис. 3 (см. сплошные линии) представляет фазовую диаграмму семикомпонентной смеси № 1 (см. таблицу), построенную на основе результатов измерений теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме. Ветвь AB диаграммы соответствует равновесию «жидкость – «жидкость – пар»» макроскопической фазы смеси метана, этана и пропана. Ветвь CB соответствует равновесию «жидкость (макроскопическая фаза смеси метана, этана и пропана) – жидкость (микроскопическая фаза, обогащенная изобутаном и пентаном)». Ветвь DF соответствует равновесию «жидкость (макроскопическая фаза смеси метана, этана, пропана, изобутана и пентана) – жидкость (микроскопическая фаза, обогащен-

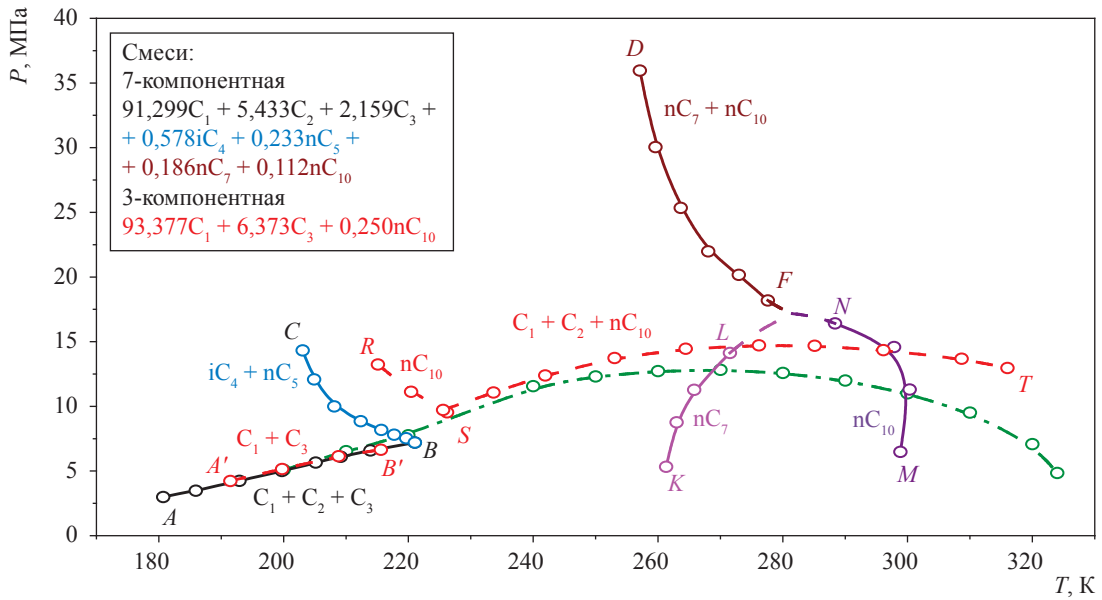


Рис. 3. Фазовые диаграммы семикомпонентной смеси, моделирующей пластовую флюидальную систему с низким конденсатным фактором (сплошные линии – эксперимент, штрих-пунктирные – расчет по уравнению Пенга – Робинсона), и фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси № 6 (пунктирные линии, см. таблицу)

ная гептаном и деканом)». При температуре выше 260 К и давлении меньше 15 МПа ветвь *DF* расщепляется на две ветви, соответствующие расслоению микроскопической фазы, обогащенной гептаном и деканом, на две микроскопические фазы: *KL* – формирование жидкой микроскопической фазы, обогащенной гептаном; *MN* – формирование жидкой микроскопической фазы, обогащенной деканом.

Исследование фазового поведения трехкомпонентных углеводородных смесей, представленных как псевдобинарные

В ряде случаев фазовое поведение многокомпонентных углеводородных смесей может быть корректно смоделировано посредством представления их как псевдобинарных [6–8]. Так, с целью выявления причин и условий расщепления семикомпонентной смеси,

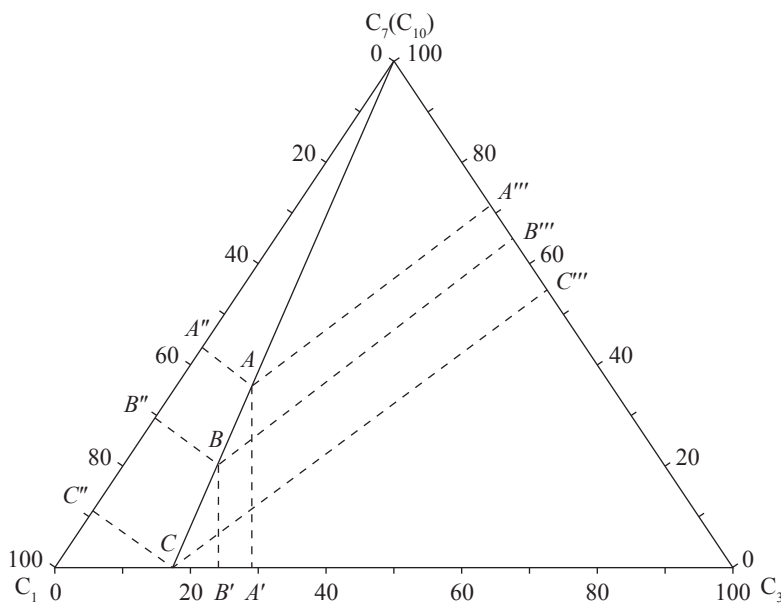


Рис. 4. Концентрационный треугольник для выражения состава трехкомпонентной смеси, %

моделирующей пластовую флюидальную систему с низким конденсатным фактором, и условий формирования микроскопических и макроскопических фаз исследовались трехкомпонентные смеси метана, пропана и гептана, а также метана, пропана и декана, представленные псевдобинарными (см., например, смеси № 2–6 в таблице).

Трехкомпонентная смесь получается смешением одного чистого компонента (в нашем случае гептана или декана) и бинарной смеси двух других компонентов (например, см. смесь метана и пропана № 7 в таблице). Условие представления трехкомпонентной смеси в виде псевдобинарной вытекает из метриче-

ских свойств концентрационного треугольника (рис. 4, см. с. 9). Точки *A*, *B*, *C*, отвечающие составу рассматриваемого раствора, должны лежать на одной прямой – секущей концентрационного треугольника, выходящей из его вершины, которая отвечает чистому наиболее высококипящему компоненту (см. $C_7(C_{10})$ на рис. 4).

Содержание гептана в исследуемых смесях варьировалось от 0,25 до 2,01 мол. %, содержание декана составило 0,25 мол. %. Соотношение метана и пропана поддерживалось постоянным, равным соответствующему соотношению в смеси № 7 (см. таблицу).

Рис. 5 представляет фазовые диаграммы смесей № 2–7 (фрагмент фазовой диаграммы

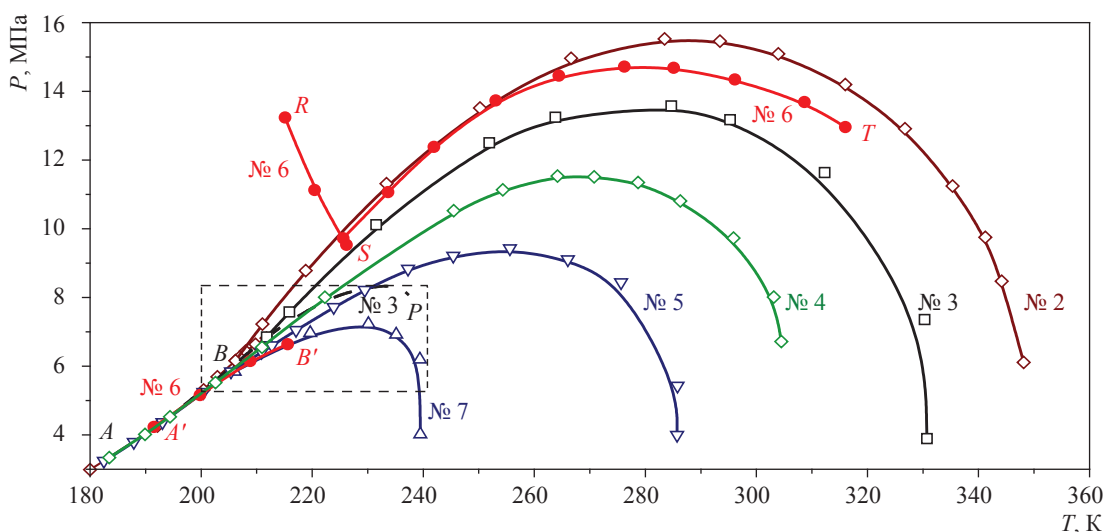


Рис. 5. Фазовые диаграммы трехкомпонентных смесей, представленных как псевдобинарные: цифры соответствуют номерам смесей в таблице

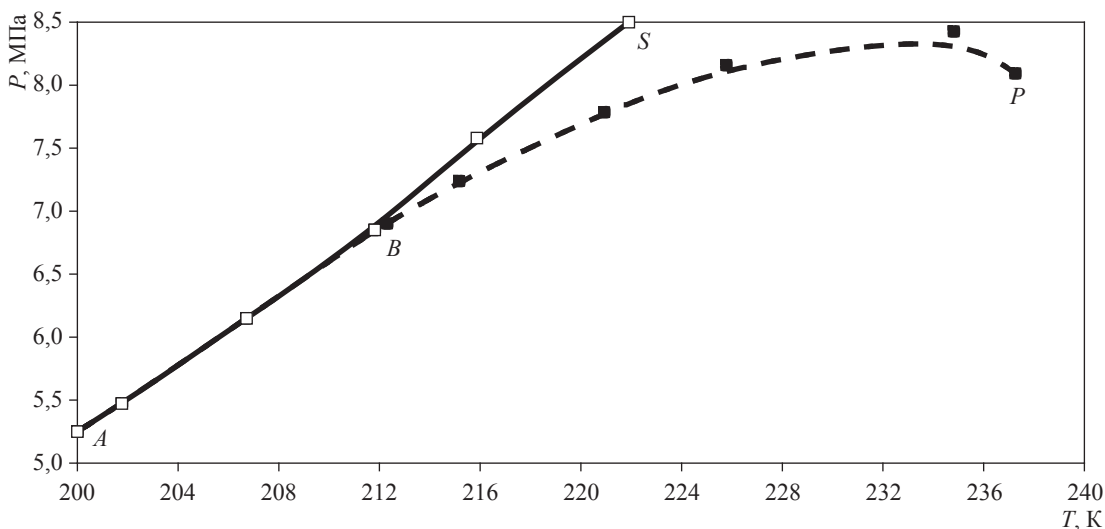


Рис. 6. Фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси № 3 в окрестности линии расслоения «жидкость – жидкость» (*BP*)

смеси № 3, см. пункт на рис. 5, в увеличенном масштабе показан на рис. 6), построенные на основе зависимостей, изображенных на рис. 7 и 8.

Рис. 3, 5 и 6 показывают, что фазовое поведение трехкомпонентных смесей при концентрации гептана в диапазоне 0,25–2,0 мол. % и концентрации декана 0,25 мол. % качественно трансформируется. Это проявляется в следующем. Для смесей № 2 (2,01 мол. %) и № 3 (1,25 мол. %) наблюдается расслоение «жидкость – жидкость» жидкой макроскопической фазы. Скачок I (см. рис. 7) соответствует фазовому переходу трехфазного состояния в двухфазное состояние («жидкость – жидкость –

пар» – «жидкость – пар») смеси метана, пропана и гептана, см. ветвь *BP* на рис. 6). Скачок II (см. рис. 7) – это фазовый переход «жидкость – пар» – пар» (см. ветвь *BS* на рис. 6). При меньшей концентрации гептана (0,69 мол. % – смесь № 4 и 0,25 мол. % – смесь № 5) расслоения жидкости не наблюдается и фазовая диаграмма имеет классическую форму петли (см. рис. 5).

Особый характер имеет фазовое поведение смеси № 6, содержащей 0,25 мол. % декана (см. рис. 3 – пункт, рис. 5). В этой смеси при плотности 224,954 кг/м³ и более наряду с макроскопическим фазовым переходом (скачки I и III, см. рис. 8) наблюдается микроскопический фазовый переход (скачок II). Скачок I

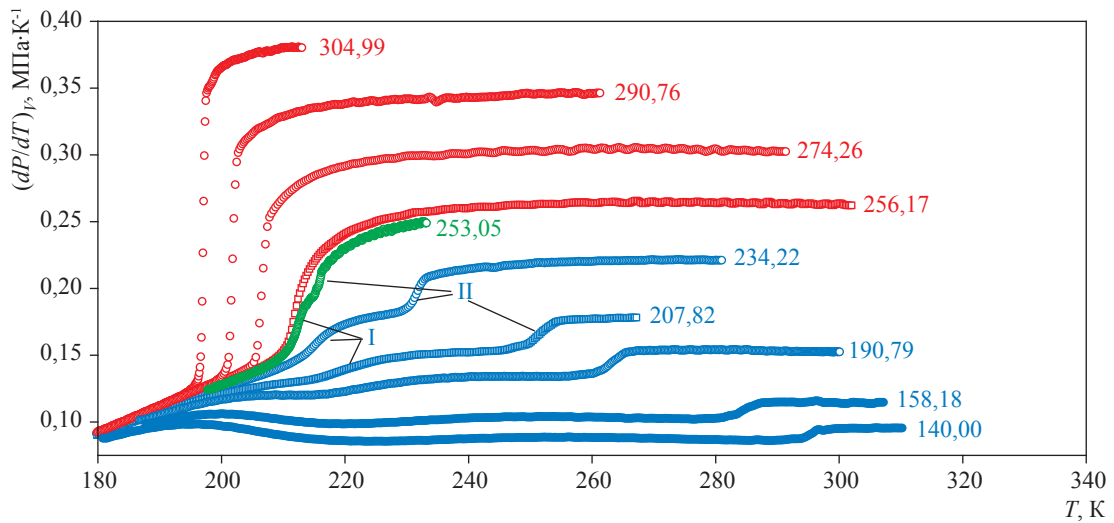


Рис. 7. Производная давления по температуре при постоянном объеме как функция температуры при изохорном фазовом переходе углеводородной смеси № 3

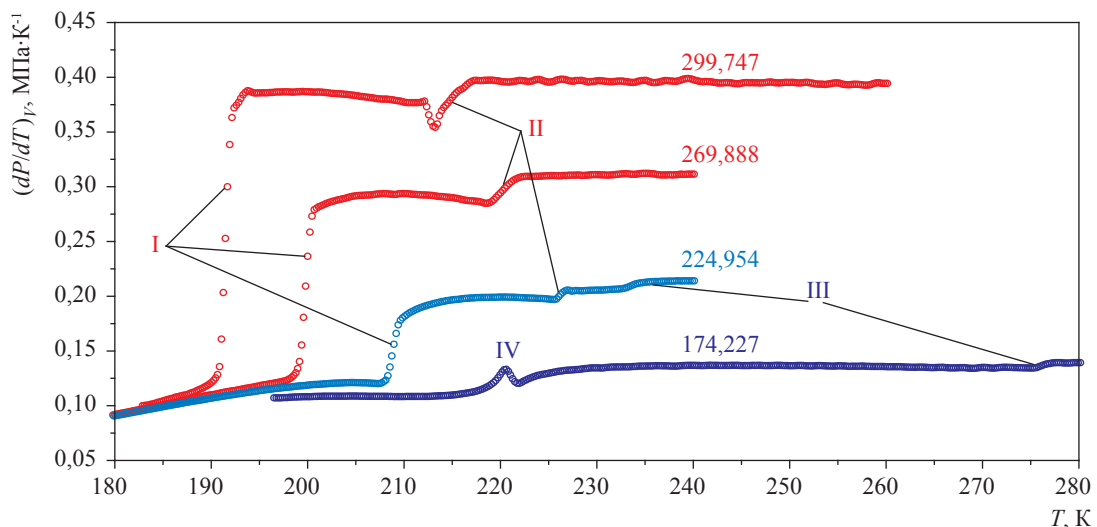


Рис. 8. Производная давления по температуре при постоянном объеме как функция температуры при изохорном фазовом переходе углеводородной смеси № 6

соответствует ветви $A'B'$ фазовой диаграммы, представленной на рис. 3 и 5 (равновесие «жидкость – “жидкость – пар”» макроскопической фазы, смесь метана и пропана). Скачок II соответствует ветви RS (равновесие «жидкость (макроскопическая фаза, смесь метана и пропана) – жидкость (микроскопическая фаза, обогащенная деканом)»). Макроскопический фазовый переход происходит в присутствии не оказывающей на него существенного влияния микроскопической фазы, обогащенной деканом. Скачок III соответствует ветви ST (равновесие «газ – “жидкость – пар”» макроскопической фазы, смесь метана, пропана и декана). Область аномального поведения производной давления по температуре при постоянном объеме, отмеченная на рис. 8 цифрой IV наблюдается в окрестности трикритической точки исследуемой трехкомпонентной смеси и требует более тщательного изучения.

Таким образом, для исследования фазового поведения флюидальных газоконденсатных систем применен оригинальный метод прецизионной адиабатической калориметрии. На основе экспериментальных значений теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме построены фазовые диаграммы пластовых флюидов, включая пластовые флюиды с низким конденсатным фактором.

Результаты измерений при помощи прецизионного калориметрического комплекса показали, что фазовое поведение углеводородных смесей с низким конденсатным фактором существенно трансформируется по сравнению с традиционными представлениями. Установлено, что многокомпонентные углеводородные смеси с низким конденсатным фактором расщепляются на макроскопическую фазу и ряд микроскопических фаз, которые являются равновесными.

Представление трехкомпонентных смесей в виде псевдобинарных плодотворно при моделировании фазового поведения углеводородных флюидов с низким конденсатным фактором, поскольку позволяет выявить условия расслоения системы на микро- и макроскопические фазы, а также идентифицировать их по составу. Подобное представление полезно при постановке экспериментальных исследований многокомпонентных смесей в силу того, что помогает определить вклад отдельных компонентов в общий характер поведения системы, способствуя тем самым оптимизации процесса экспериментальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). Грант № 16-08-00032\16.

Список литературы

1. Булейко В.М. Экспериментальное исследование влияния величины удельной поверхности кварцевого порошка на фазовое поведение трехкомпонентных углеводородных смесей / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, В.А. Истомин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 23. – С. 101–107.
2. Buleiko V.M. Capillary effects on phase behavior of liquid and gaseous propane and dynamics of hydrate formation and dissociation in porous media / V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, V.A. Istomin // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – № 441. – P. 64–71.
3. Лапшин В.И. Фазовые превращения ретроградных газоконденсатных систем при разработке нефтегазоконденсатных месторождений / В.И. Лапшин // Разработка месторождений углеводородов: сб. науч. тр. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2008. – С. 201–211.
4. Пирсон С.Д. Учение о нефтяном пласте / С.Д. Пирсон. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 570 с.
5. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
6. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.
7. Булейко В.М. Экспериментальное исследование фазового поведения многокомпонентных смесей, представленных в виде псевдобинарных / В.М. Булейко, В.В. Булейко // Известия вузов. Нефть и газ. – 2011. – № 5. – С. 40–46.
8. Пак Т.А. Метод проверки и расчета равновесия в тройных системах путем их приведения к бинарным / Т.А. Пак, В.Б. Коган // ЖФХ. – 1962. – Т. 36. – № 4. – С. 1624–1631.

Investigation of phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensate ratios

V.M. Buleiko^{1*}, B.A. Grigoryev¹, M.S. Ovsyanikova²

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd # 5537, Razvilka village, Leninsky District, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² Moscow Institute of Physics and Technology (state university) – MIPT, Bld. 9, Institutskiy pereulok, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russian Federation

* E-mail: V.Buleiko@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. A method of precision adiabatic calorimetry for investigation of phase behavior of reservoir fluidal systems, including these systems with low condensate ratios, was applied. The thermodynamic properties, phase behavior and kinetics of phase transitions of liquid and gaseous hydrocarbons were studied in the temperature range from 100 to 370 K and in pressure range from 0,1 to 40 MPa. Based on the experimental data of specific heat and temperature derivative of pressure at constant volume, the phase diagrams of reservoir fluids were constructed. The reservoir fluidal system of Kovyktinskoye gas-condensate field was approximated by a seven-component mixture. According to the acquired results, phase behavior of reservoir fluids with the low condensate ratios qualitatively differs from traditional phase behavior. It was found out that multi-component hydrocarbon mixtures with low content of high molecular components split on a macroscopic phase and a number of microscopic phases, and these phases are equilibrium. To reveal impact of individual hydrocarbon component on phase behavior of multicomponent mixture, the ternary mixtures of hydrocarbon components as the quasi-binary mixtures have been studied. Investigation of the ternary mixtures of hydrocarbon components as the quasi-binary mixtures is fruitful for approximation of phase behavior reservoir fluidal systems with low condensate ratios, it allows for revealing the conditions of reservoir fluidal system split on macroscopic and on microscopic phases and helps to identify their contents.

Keywords: adiabatic calorimetry, phase equilibria, condensate ratio, hydrocarbon mixture, condensation of hydrocarbons.

References

1. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, V.A. ISTOMIN. Experimental investigation of the quartz powder specific surface effect on phase behavior of ternary mixtures of hydrocarbons [Eksperimentalnoye issledovaniye vliyaniya velichiny udelnoy poverkhnosti kvartsevoogo poroshka na fazovoye povedeniye trekhkomponentnykh uglevodorodnykh smesey]. *Vestnik of Kazan National Research Technological University*. 2014, vol. 17, no. 23, pp. 101–107. ISSN 1998-7072. (Russ.).
2. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, V.A. ISTOMIN. Capillary effects on phase behavior of liquid and gaseous propane and dynamics of hydrate formation and dissociation in porous media. *Fluid Phase Equilibria*. 2017, no. 441, pp. 64–71.
3. LAPSHIN, V.I. Phase transformations of retrograde gas-condensate systems at development of oil-and-gas-condensate fields [Phazovyye prevrashcheniya retrogradnykh gazokondensatnykh sistem pri razrabotke neftegazokondensatnykh mestorozhdeniy]. In: *Development of hydrocarbon fields [Razrabotka mestorozhdeniy uglevodorodov]*: collection of scientific papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2008, pp. 201–211. (Russ.).
4. PIRSON, S.J. *Oil reservoir engineering*. Translated from the Engl. Moscow: Gostoptekhizdat, 1961. (Russ.).
5. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN, J.A. SHAIKH. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
6. KOGAN, V.B. *Heterogeneous equilibria [Geterogennyye ravovesiya]*. Leningrad: Khimiya, 1968. (Russ.).
7. BULEIKO, V.M. and V.V. BULEIKO. Experimental study of phase behavior of multicomponent mixtures presented as pseudo-binary ones [Eksperimentalnoye issledovaniye phasovogo povedeniya mnogokomponentnykh smesey, predstavlenykh v vide psevdobinarykh]. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz*. 2011, no. 5, pp. 40–46. ISSN 0445-0108. (Russ.).
8. PAK, T.A. and V.B. KOGAN. Method for examination and calculation of equilibrium in ternary systems through their reduction to binary ones [Metod proverki i rascheta ravovesiya v troynnykh sistemakh putem ikh privedeniya k binarnym]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1962, vol. 36, no. 4, pp. 1624–1631. ISSN 0044-4537. (Russ.).