

УДК 622.279.72

## Фазовое состояние трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана

**В.М. Булейко<sup>1\*</sup>, Б.А. Григорьев<sup>1</sup>, В.С. Музыкаина<sup>1</sup>**

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

\* E-mail: V\_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru

**Ключевые слова:**

адиабатическая калориметрия, фазовые равновесия, фаза, микрофаза, макрофаза, углеводородная смесь, конденсация, кристаллизация.

**Тезисы.** В статье представлены результаты прецизионных калориметрических измерений фазового поведения трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана в диапазоне от 0,06 до 1,05 % мол. Теплоемкость, температурная производная давления при постоянном объеме, внутренняя энергия и давление измерены в температурном диапазоне от 100 до 370 К и при давлении от 0,1 до 40 МПа. На основе экспериментальных данных о теплоемкости и температурной производной давления при постоянном объеме построены фазовые диаграммы для трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан». Для демонстрации метода представлено построение фазовой огибающей традиционной формы для углеводородной смеси  $79,79C_1 + 17,16C_3 + 3,05C_7$ .

Результаты измерений при помощи прецизионного калориметрического комплекса показали, что фазовое поведение трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана существенно трансформировано по сравнению с традиционными представлениями: названная смесь расщепляется на равновесные макро- и микрофазы. Для доказательства, что все фазы равновесны, использовался режим охлаждения. При режиме охлаждения наблюдались те же фазовые переходы, что и при нагреве.

Исследование фазовых равновесий углеводородных смесей привлекает большое внимание вследствие того, что исторически они являются наиболее важным источником информации о природе межмолекулярных сил в смесях, представляя собой основу для изучения фундаментальных свойств материи. Вид фаз, которые могут существовать в каких-то конкретных условиях, зависит от химической природы компонентов [1]. В практическом плане исследование фазового поведения пластовых углеводородных флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, имеет большое значение для совершенствования технологии добычи нефти и газа в нефтегазовой промышленности. Для оптимизации добычи углеводородов из нефтегазовых залежей важно иметь достоверные данные об объемных свойствах и фазовых изменениях, которым подвергается пластовый флюид на пути от пластового резервуара до промысла.

Современные методы построения фазовых диаграмм базируются на экспериментальных данных. Точность расчетных методов в значительной степени ограничена способностью эксперимента выявлять все фазовые переходы и, как результат, локализовать все фазы системы. Как правило, исследование фазовых равновесий углеводородных смесей реализуется через PVT<sup>1</sup>-эксперимент. PVT-свойства – общий термин для выражения объемного поведения пластового флюида как функции давления и температуры [2]. Многие особенности фазовых равновесий «жидкость – пар» и «жидкость – жидкость» были изучены на протяжении предыдущего и начала нынешнего веков. Однако общим недостатком стандартного PVT-эксперимента является то, что в процессе исследования фазовых равновесий фазовые переходы локализируются косвенно (например, давление начала конденсации при какой-то конкретной температуре оценивается посредством экстраполяции количества нарождающейся

<sup>1</sup> PVT – акроним от англ. pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

второй фазы в ноль). Как результат, стандартные методы не могут выявить фазовых переходов некоторых типов, например обуславливающих формирование микрофаз<sup>2</sup>.

Точные калориметрические измерения показывают, что фазовое поведение углеводородных смесей с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов (содержание фракции  $C_{4+} < 2,0$  % мол.) трансформировано по сравнению с традиционными представлениями. Впервые новый тип фазового поведения наблюдался при исследовании методом прецизионной адиабатической калориметрии 7-компонентных смесей, моделирующих реальный пластовый углеводородный флюид [3]. Установлено, что фазовая диаграмма этих смесей значительно трансформирована по сравнению с традиционными представлениями и ее конфигурация предопределяется содержанием высокомолекулярных компонентов. Углеводородная смесь расщепляется на равновесную макрофазу, обогащенную фракцией  $C_1-C_3$ , и равновесные микрофазы, обогащенные компонентами фракции  $C_{4+}$ . Равновесность этих фаз доказана авторами экспериментально с использованием режима охлаждения. При охлаждении наблюдаются те же фазовые переходы, что и при нагреве (образование микрофаз, обогащенных высокомолекулярными компонентами фракции  $C_{4+}$  и макрофазы «жидкость – пар», обогащенной фракцией  $C_1-C_3$ ), только в обратной последовательности.

Для объяснения необычного фазового поведения 7-компонентных смесей авторами изучен ряд 3-компонентных смесей, представленных как псевдобинарные смеси, состоящие из псевдокомпонента (бинарная смесь с постоянным соотношением метана и пропана) и второго высокомолекулярного компонента из фракции  $C_{4+}$ . Варьирование концентрации высокомолекулярного компонента позволяет

выявить его вклад в общий характер фазового поведения системы. Далее представлены результаты исследования псевдобинарной смеси, содержащей в качестве высокомолекулярного компонента декан. Варьирование концентрации декана в диапазоне от 0,06 до 1,05 % мол. позволило установить его вклад в необычное фазовое поведение смеси и, в частности, в формирование микрофазы. Впоследствии будут представлены результаты исследования псевдобинарных смесей, вторым компонентом которых станут другие представители гомологического ряда  $C_{4+}$ .

### Экспериментальная установка, методика исследований и приготовление образцов

Экспериментальные исследования проведены методом прецизионной адиабатической калориметрии на основе оригинальной методики<sup>3</sup>, зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. Метод реализован в экспериментальном комплексе, состоящем из двух адиабатических калориметров [4, 5]. Экспериментальный комплекс позволяет определять термодинамические параметры (температуру, давление, внутреннюю энергию) исследуемых систем в диапазоне температуры 110...420 К и при давлении до 60 МПа.

С использованием технологии построения калориметрическим методом фазовых диаграмм углеводородных флюидов авторами изучено фазовое поведение и построены фазовые диаграммы 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана. Углеводородные смеси готовились в специальном пробоотборнике на основе коллекции химически чистых компонентов углеводородов алканового ряда. Перед началом заполнения углеводородными компонентами пробоотборник тщательно промывался и в течение суток вакуумировался. После этого его взвешивали на аналитических весах точностью 0,05 мг. Компоненты углеводородов подавались в пробоотборник поочередно, начиная с высокомолекулярного декана, по мере

<sup>2</sup> Здесь уместно, наряду с традиционным определением фазы как макроскопической физически однородной части вещества, отделенной от остальной части системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем, ввести определение микро- и макрофазы. Будем называть микрофазой многокомпонентной смеси с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов фазу, состоящую из компонентов, имеющих малую концентрацию в гомогенной исходной смеси. Макрофазой многокомпонентной смеси с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов будем называть фазу, состоящую из компонентов, составляющих основную долю гомогенной исходной смеси.

<sup>3</sup> См. ГСССД 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; Российский науч.-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. – М., 2005. – 42 с.

снижения их молекулярного веса. После зачки каждого последующего компонента пробоотборник взвешивался.

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

Для построения фазовой диаграммы углеводородной смеси в требуемом диапазоне плотностей ячейка заполнялась максимальным количеством углеводородной смеси, обеспечивающим наибольшую плотность. Далее в процессе исследований плотность смеси уменьшалась посредством выпуска из ячейки части вещества в пробоотборник. Во время выпуска вещества 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 следующие параметры: давление, температура, теплоемкость и внутренняя энергия.

### Технология построения калориметрическим методом фазовых диаграмм углеводородных флюидов

Для оценки фазовых характеристик пластовых газожидкостных систем широко используется фазовая диаграмма PVT-соотношений, которая отражает изменения в состоянии фаз газожидкостных систем [6]. Технологию построения калориметрическим методом фазовых диаграмм углеводородных флюидов рассмотрим на примере традиционной фазовой диаграммы 3-компонентной смеси № 1, полученной ранее [7] (таблица, рис. 1). Следует отметить, что

согласно существующим представлениям, особенностями традиционной фазовой диаграммы углеводородных газожидкостных систем являются петлеобразный вид, наличие критической точки, крикондебара, крикондетерма и областей ретроградных явлений [8]. Как показано на рис. 1, двухфазная смесь образует закрытую область на диаграмме «давление – температура». Линия, окружающая эту область, называется фазовой огибающей [2]. Фазовая огибающая состоит из линий точек росы и точек кипения, встречающихся в критической точке смеси. На линии точек росы смесь газообразная и находится в равновесии с зарождающейся жидкостью. Газ (или пар), находящийся при этих условиях, является насыщенным. На линии точек кипения смесь находится в жидком состоянии в равновесии с зарождающимся газом. При этих условиях жидкость является насыщенной. В критической точке в равновесии находятся две одинаковые фазы, по составу равные составу всей системы.

Когда при движении системы по тому или иному термодинамическому пути имеет место фазовый переход, изменяются фазовое состояние системы и ее энергетика. Трансформация фазового состояния системы отражается на характере поведения ее термодинамического потенциала. Как правило, это выражается в изломе графика зависимости термодинамического потенциала от температуры и, соответственно, скачке его температурной производной. Наоборот, излом графика термодинамического потенциала (скачок его температурной производной) при движении системы по тому или иному термодинамическому пути соответствует изменению энергетика системы и, как следствие, трансформации ее фазового состояния.

Измерение термодинамических параметров методом прецизионной адиабатической калориметрии осуществляется в изохорном режиме. При этом фазовые переходы локализуются посредством измерения двух термодинамических потенциалов (внутренней энергии  $U$  и плотности термодинамического потенциала  $\Omega/V = -P$ , где  $\Omega$  – большой термодинамический потенциал;  $V$  – объем;  $P$  – давление) и их температурных производных (теплоемкости  $C_V$  и температурной производной давления  $(\partial P/\partial T)_V$  при постоянном объеме). Следует подчеркнуть, что на пограничной кривой, охватывающей двухфазную область, смесь пребывает в однофазном состоянии. Эта фаза находится

Составы исследованных смесей углеводородов

№ смеси	Содержание, % мол.			
	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	nC <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
1	79,79	17,16	3,05	–
2	93,61	6,39	–	–
3	93,56	6,38	–	0,06
4	93,49	6,38	–	0,13
5	93,38	6,37	–	0,25
6	93,15	6,36	–	0,50
7	92,62	6,33	–	1,05

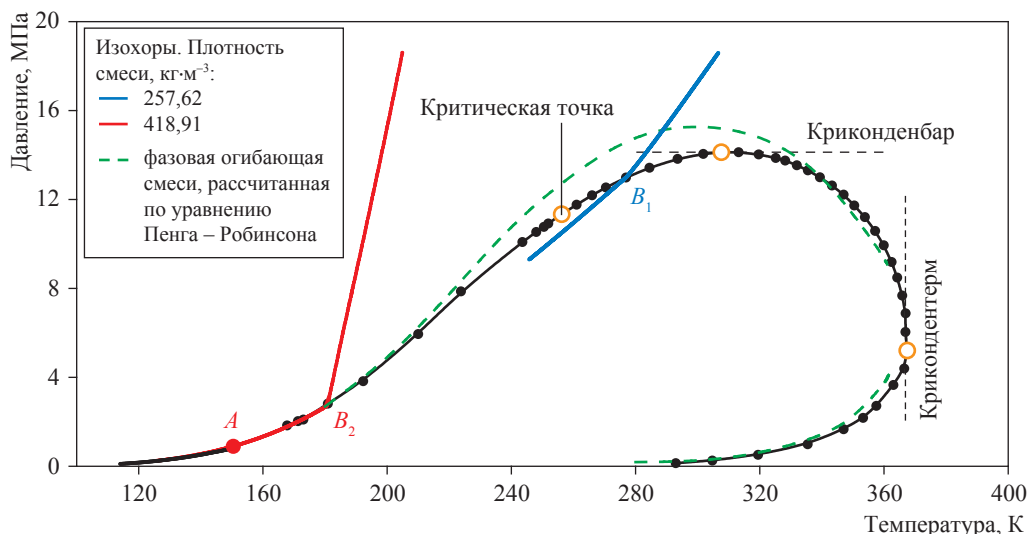


Рис. 1. Экспериментальная фазовая диаграмма 3-компонентной углеводородной смеси № 1 (см. таблицу): точки  $B_1$  и  $B_2$  соответствуют изломам функции,  $A$  – точка плавления

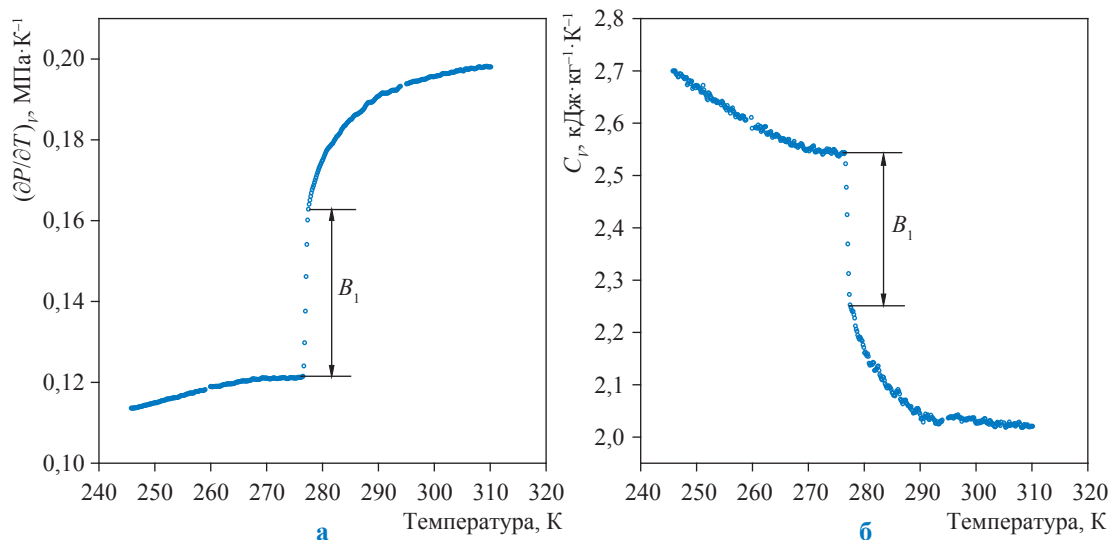


Рис. 2.  $(\partial P/\partial T)_P$  (а) и  $C_V$  (б) как функции температуры 3-компонентной углеводородной смеси № 1 (см. таблицу) постоянной плотности  $257,62 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$

в равновесии с зарождающейся второй фазой. Именно зарождение новой фазы и приводит к излому термодинамических потенциалов (см.  $B_1$  и  $B_2$  на рис. 1), а также скачкам их температурных производных (рис. 2, 3, см.  $B_1$  и  $B_2$ ). Фазовые переходы локализуются по изломам (скачкам температурных производных) термодинамических потенциалов. Каждая точка фазовой огибающей соответствует этому излому. Важнейшей особенностью прецизионной адиабатической калориметрии является

возможность определения типа фазового перехода. Так, на рис. 2 представлен фазовый переход «жидкость – пар» ( $B_1$ ), а на рис. 3 – два фазовых перехода: плавление ( $A$ ) и «жидкость – пар» ( $B_2$ ). Локализация фазовых переходов по изломам термодинамических потенциалов и скачкам температурных производных термодинамических потенциалов является наиболее точным методом построения фазовых диаграмм углеводородных флюидов.

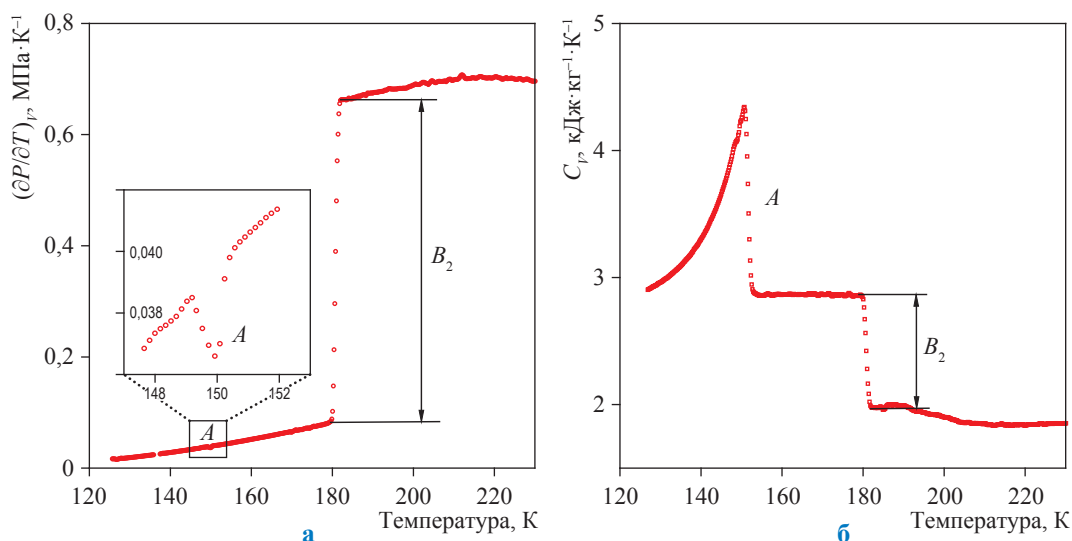


Рис. 3.  $(\partial P/\partial T)_P$  (а) и  $C_P$  (б) как функции температуры 3-компонентной углеводородной смеси № 1 (см. таблицу) постоянной плотностью  $418,91 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$

### Результаты исследования фазового поведения трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана

Методом прецизионной адиабатической калориметрии исследовано фазовое поведение 3-компонентных смесей «метан – пропан – декан» № 2–7 с малой концентрацией декана (см. таблицу). Технологию построения калориметрическим методом фазовых диаграмм углеводородных флюидов продемонстрируем на примере смеси № 7. Фазовые переходы локализовались по значениям скачков  $(\partial P/\partial T)_P$  и  $C_P$ , измеренных непосредственно в режиме нагрева (рис. 4, 5).

Как уже отмечалось ранее, каждый излом термодинамического потенциала (см. точки  $B$ ,  $C$ ,  $D$  на рис. 5) и скачок его температурной производной (см. точки  $B$ ,  $C$ ,  $D$  на рис. 4) соответствуют определенному фазовому переходу. Скачкам  $B$  на рис. 4 соответствуют точки  $B$  на кривой I (см. рис. 5). Скачкам  $C$  на рис. 4 соответствуют точки  $C$  на кривых III и IV (см. рис. 5). И, наконец, скачкам  $D$  на рис. 4 соответствуют точки  $D$  на кривой II (см. рис. 5).

Для обобщения на рис. 6 показаны фазовые диаграммы 3-компонентных смесей «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана, представленных как псевдобинарные с концентрацией декана в диапазоне от 0,06 до 1,05 % мол.

### Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, при фазовом переходе, имеющем место при движении системы по тому или иному термодинамическому пути, изменяются ее фазовое состояние и энергетика, что отражается на характере поведения ее термодинамического потенциала. Проще всего этот процесс можно проиллюстрировать на примере потенциала Гиббса ( $g$ ), который является гомогенной функцией 1-й степени кон-

центраций компонентов в смеси [9]:  $g = \sum_i \mu_i x_i$ ,

где  $\mu_i$  и  $x_i$  – химический потенциал и концентрация  $i$ -го компонента смеси соответственно.

При термодинамическом равновесии фаз наряду с равенством температуры и давления фаз должно выполняться условие равенства химического потенциала каждого компонента в паровой ( $\mu_i^{\text{П}}$ ) и жидкой ( $\mu_i^{\text{Ж}}$ ) фазах:  $\mu_i^{\text{Ж}} = \mu_i^{\text{П}}$ .

Потенциал Гиббса одного моля смеси для

паровой фазы  $g^{\text{П}} = \sum_i \mu_i^{\text{П}} x_i^{\text{П}}$  и для жидкой фазы

$g^{\text{Ж}} = \sum_i \mu_i^{\text{Ж}} x_i^{\text{Ж}}$ , где  $x_i^{\text{П}}$  и  $x_i^{\text{Ж}}$  – мольные доли  $i$ -го

компонента в паровой и жидкой фазах соответственно. Поскольку составы паровой и жидкой фаз различны (за исключением, например, критической точки), то различны и соответствующие потенциалы Гиббса:  $g^{\text{П}} \neq g^{\text{Ж}}$ . Из этого следует, что в критической точке излом графика термодинамического потенциала как функции

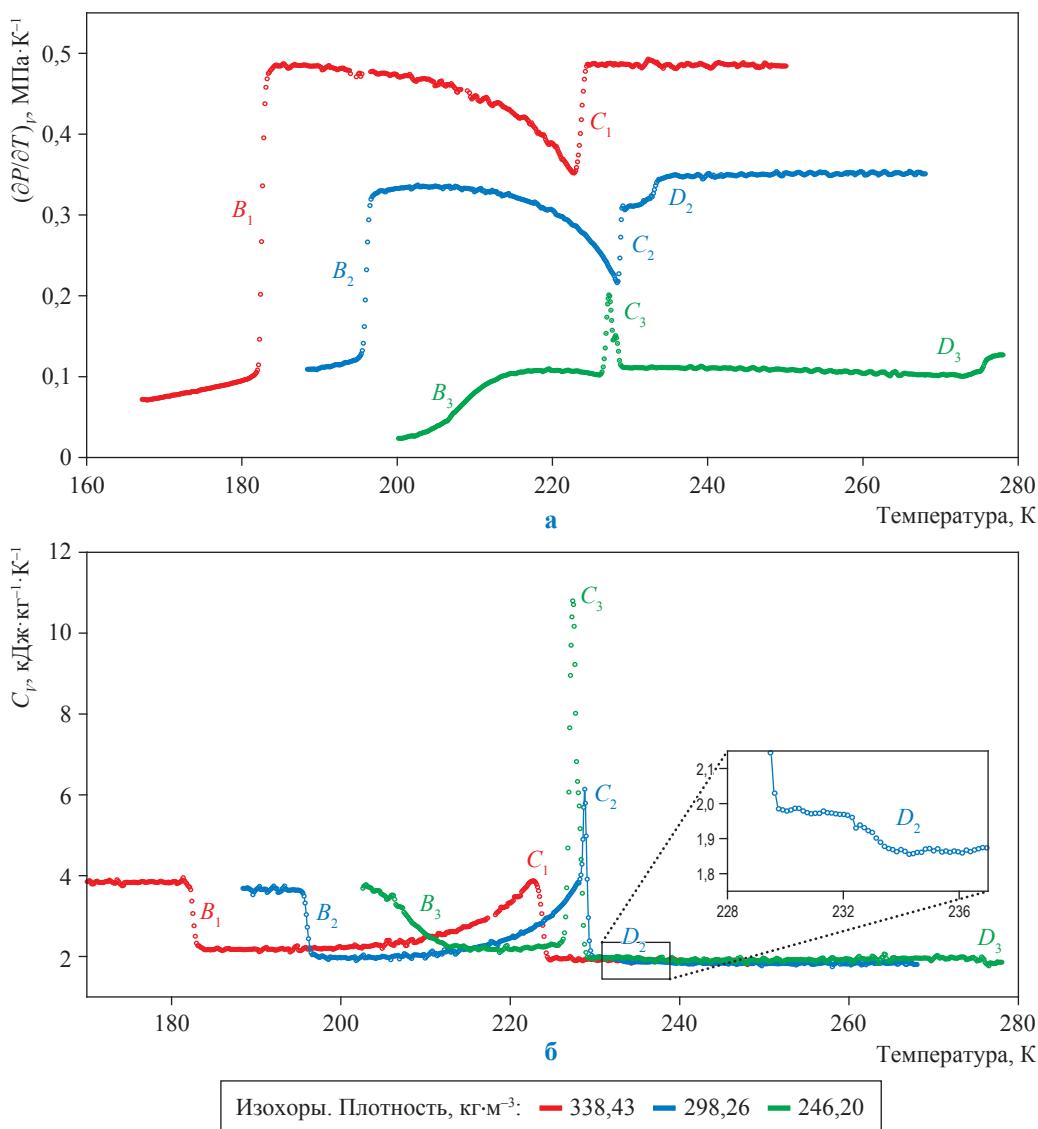


Рис. 4.  $(\partial P/\partial T)_V$  (а) и  $C_V$  (б) как функции температуры 3-компонентной углеводородной смеси № 7 (см. таблицу): для удобства восприятия зеленая изохора на рис. 4а смещена вниз на  $0,1 \text{ МПа}\cdot\text{К}^{-3}$ ; здесь точки  $B, C, D$  – скачки температурной производной термодинамического потенциала

температуры и, соответственно, скачок его температурной производной отсутствуют ввиду равенства состава паровой и жидкой фаз.

Адиабатический калориметр позволяет непосредственно измерять термодинамические потенциалы и их температурные производные. Благодаря этому можно исследовать фазовое поведение углеводородных смесей и с высокой точностью строить фазовые диаграммы последних. Возможность точной локализации фазового перехода (скачок температурной производной термодинамического потенциала при движении системы по тому или иному термодинамическому пути совпадает с фазовым

переходом) позволяет выявлять особенности фазового поведения, в частности, измерять параметры формирования микрофаз, недоступные для исследования традиционными методами.

Исследования с использованием технологии построения калориметрическим методом фазовых диаграмм показали, что фазовое поведение 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана и, соответственно, фазовые диаграммы, являющиеся графическим представлением этого фазового поведения, существенно трансформированы по сравнению с традиционными представлениями. Фазовая диаграмма

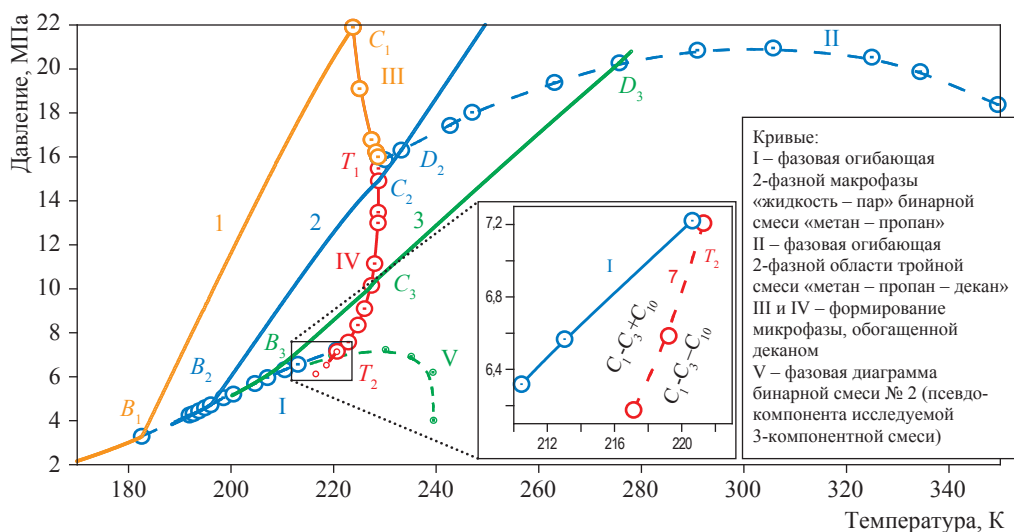


Рис. 5. Фазовая диаграмма 3-компонентной углеводородной смеси № 7: см. таблицу и экспликацию к рис. 4. Здесь точки  $B, C, D$  – изломы термодинамического потенциала

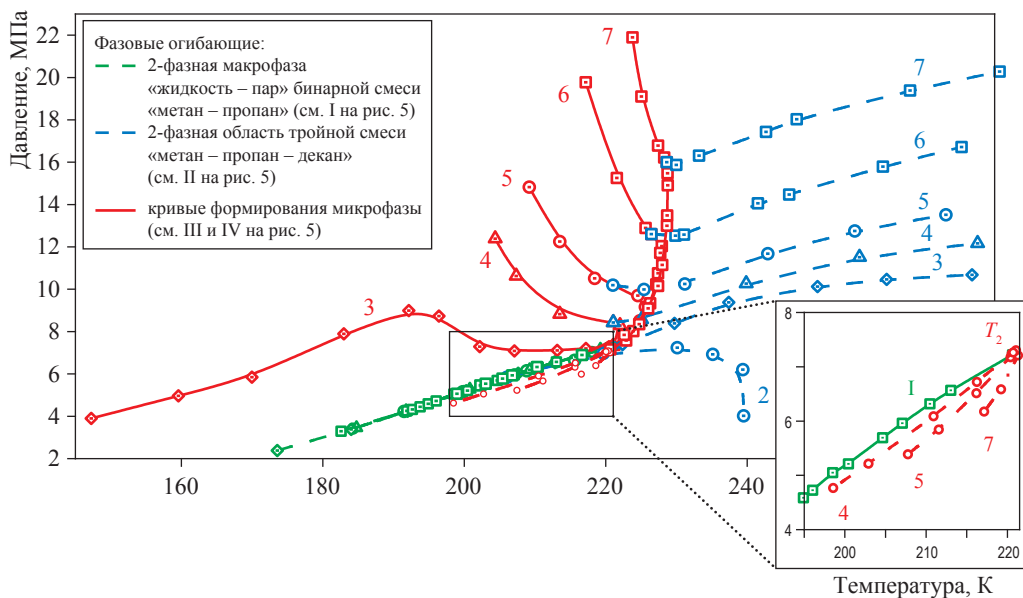
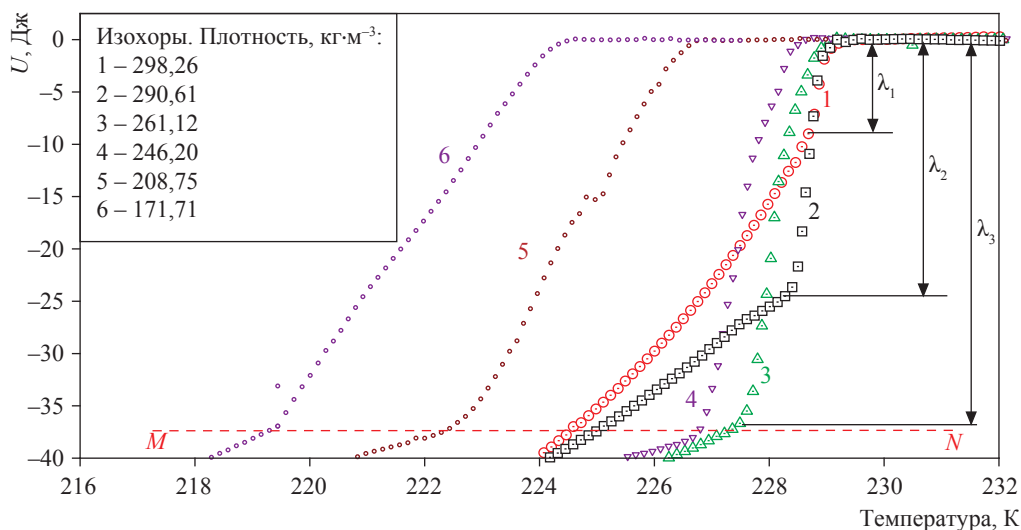


Рис. 6. Фазовые диаграммы 3-компонентных углеводородных смесей «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана: цифрами обозначены номера смесей (см. таблицу)

исследованной авторами 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана имеет четыре ветви: I, II, III и IV (см. рис. 5). В исследованной смеси микрофаза образована деканом, а макрофаза – смесью метана и пропана.

Остановимся подробнее на некоторых особенностях процесса формирования микрофазы. Как видно на рис. 5, кривая формирования микрофазы включает две ветви III и IV, берущие начало в точке  $T_1$  ее пересечения с фазовой огибающей двухфазной области «жидкость –

пар» 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан». Ветвь III простирается вверх в область повышенного давления. Ветвь IV идет вниз, пересекая в точке  $T_2$  фазовую огибающую I макрофазы «жидкость – пар» бинарной смеси «метан – пропан», и далее простирается в область более низких температуры и давления (см. вставки на рис. 5 и 6, последний участок ветви IV обозначен пунктиром). Пунктирный участок ветви IV разделяет две области фазовой диаграммы: область совместного сосуществования микрофазы декана



**Рис. 7. Внутренняя энергия смеси при постоянном объеме как функция температуры 3-компонентной углеводородной смеси № 7 (см. таблицу): для удобства восприятия из значений  $U$  вычтена регулярная составляющая, определяемая теплоемкостью смеси вдали от фазового перехода**

и макрофазы «жидкость – пар» бинарной смеси «метан – пропан» ( $C_1$ – $C_3$  +  $C_{10}$ ) и область «жидкость – пар» 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан» ( $C_1$ – $C_3$ – $C_{10}$ ).

Зависимости изохорной теплоемкости 3-компонентной углеводородной смеси № 7 от температуры свидетельствуют о большом вкладе микрофазы ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) в энергетику фазовых переходов системы (см. рис. 4б). Скачки изохорной теплоемкости  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$  соответствуют фазовой огибающей двухфазной макрофазы «жидкость – пар», обогащенной фракцией «метан – пропан» (см. I на рис. 5). На рис. 7 показана внутренняя энергия смеси при постоянном объеме как функция температуры. Видно, что структура микрофазы зависит от термобарических условий. При повышенном давлении (см. III на рис. 5) микрофаза находится в квазикристаллическом состоянии, о чем свидетельствует изохорная теплоемкость  $C_1$  на рис. 4б, характер изменения которой соответствует плавлению углеводородов, твердая фаза которых является молекулярным кристаллом (см. A на рис. 3). С понижением давления смеси (соответственно, с уменьшением ее плотности) наблюдается структурное преобразование микрофазы, проявляющееся в качественном изменении характера ее плавления (см.  $C_2$  и  $C_3$  на рис. 4б). С уменьшением давления теплота (см.  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  на рис. 7), расходуемая на плавление этой структуры, растет,

достигая максимального значения, отмеченного пунктирной линией  $MN$  (изохоры 1–3).

Особенностью фазового поведения микрофазы при увеличении концентрации декана (начиная со смеси № 4 и выше) является резкое увеличение давления фазового перехода при незначительном изменении температуры (см. рис. 5, 6). Подобное фазовое поведение наблюдается, например, у газовых гидратов при давлениях, превышающих давление в верхней квадрупольной точке [5]. Этот факт объясняется малой сжимаемостью сосуществующих фаз.

\*\*\*

Для исследования фазового поведения 3-компонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана применена технология построения фазовых диаграмм калориметрическим методом. На основе экспериментальных значений теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме построены фазовые диаграммы смеси.

Результаты измерений при помощи прецизионного калориметрического комплекса показали, что фазовое поведение исследованной смеси трансформировано по сравнению с традиционными представлениями: 3-компонентная смесь «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана расщепляется на макро- и микрофазы. Установлено, что эти фазы равновесны.



Исследование трехкомпонентных смесей, представленных в виде псевдобинарных, видится плодотворным при моделировании фазового поведения углеводородных флюидов с низким конденсатным фактором, позволяет выявить условия расслоения системы на микро- и макрофазы, а также идентифицировать их по составу. Подобное представление полезно при постановке экспериментальных

исследований многокомпонентных смесей в силу того, что позволяет выявлять вклад отдельных компонентов в общий характер поведения системы, тем самым оптимизируя процесс экспериментальных исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00032/18).*

### Список литературы

1. Walas S.M. Phase equilibria in chemical engineering / S.M. Walas. – Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1985. – 664 с.
2. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh. – Boca Raton, USA, FL: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2015. – 445 с.
3. Булейко В.М. Исследование фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, М.С. Овсяникова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30). – С. 4–13.
4. 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. – Т. 441. – С. 64–71.
5. Buleiko V.M. Calorimetric investigation of hydrates of pure isobutane and iso- and normal butane mixtures / V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, J. Mendoza // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – Т. 462. – С. 14–24.
6. 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.
7. 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.
8. Пирсон С.Дж. Учение о нефтяном пласте / С.Дж. Пирсон. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 570 с.
9. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.

## Phase state of ternary mixture methane-propane-decane with low decane concentration

V.M. Buleyko<sup>1\*</sup>, B.A. Grigoryev<sup>1</sup>, V.S. Muzykina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

\* E-mail: V\_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru

**Abstract.** The present work shows the accurate calorimetric measurements of phase equilibrium of a ternary hydrocarbon mixture methane-propane-decane with low decane content in the range from 0.06 to 1.05 % mol. The heat capacity, temperature derivative of pressure at constant volume, internal energy and pressure as a function of temperature for ternary systems have been measured in the temperature range from 100 to 370 K and in the pressure range from 0.1 to 40 MPa. Based on experimental data of heat capacity and temperature derivative of pressure at constant volume, the phase diagrams for ternary hydrocarbon mixtures have been constructed. To show a method of precision adiabatic calorimetry the phase envelope construction of a classical shape for the ternary hydrocarbon mixture 79.79C<sub>1</sub>+17.16C<sub>3</sub>+3.05C<sub>7</sub> is presented in detail.

Investigations show that if the decane content is less than 1 % mol., the phase behavior of hydrocarbon mixture drastically transforms compared to the classical concepts. The hydrocarbon mixture is separated into a macrophase

enriched by methane and propane, and a microphase enriched by decane. To prove that all phases are equilibrium phases the cooling mode of measurements is used. At cooling mode of measurements the same phase transitions as at heating mode occur.

**Keywords:** adiabatic calorimetry, phase equilibria, phase, microphase, macrophase, hydrocarbon mixture, condensation, crystallization.

#### References

1. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1985.
2. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN, J.A. SHAIKH. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Boca Raton, USA, FL: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2015.
3. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, M.S. OVSYANIKOVA. Investigation of phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensate ratios [Issledovaniye fazovogo povedeniya uglevodorodnykh smesey s nizkim kondensatnym faktorom]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 4–13. ISSN 2306-8949. (Russ.).
4. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORIEV, 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, vol. 441, pp. 64–71. ISSN 0378-3812.
5. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORIEV, J. MENDOZA. Calorimetric investigation of hydrates of pure isobutane and iso- and normal butane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 2018, vol. 462, pp. 14–24. ISSN 0378-3812.
6. LAPSHIN, V.I. Phase transformations of retrograde gas-condensate systems during development of oil-gas-condensate fields [Fazovyie prevrashcheniya retrogradnykh gazokondensatnykh system pri razrabotke netegazokondensatnykh mestorozhdeniy]. In: *Development of hydrocarbon fields* [Razrabotka mestorozhdeniy uglevodorodov]: collected scientific papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2008, pp. 201–211. (Russ.).
7. BULEYKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, V.A. ISTOMIN. Experimental study of correlation between a size of specific surface of quartz powder and phase behavior of 3-component hydrocarbon mixtures [Eksperimentalnoye issledovaniye vliyaniya velichiny udelnoy poverkhnosti kvartsevogo poroshka na fazovoye povedeniye trekhkomponentnykh uglevodorodnykh smesey]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*. 2014, vol. 17, no. 23, pp. 101–107. (Russ.).
8. PIRSON, S.J. *Oil reservoir engineering* [Ucheniye o neftyanom plaste]. Translated from English. Moscow: Gostoptekhizdat, 1961. (Russ.).
9. KOGAN, V.B. *Heterogeneous equilibria* [Geterogennyie ravnovesiya]. Leningrad: Khimiya, 1968. (Russ.).