

627.322(075)
483

Министерство высшего и среднего специального образования
СССР

Московский ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового
Красного Знамени институт нефтехимической и газовой
промышленности им. И.М.Губкина

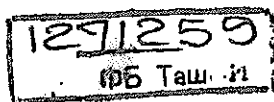
Кафедра разработки и эксплуатации нефтяных
месторождений

И.И.ДУНЮШКИН

Утверждено Советом института
в качестве учебного пособия

РАЗГАЗИРОВАНИЕ НЕФТИ, СОСТАВЫ РАВНОВЕСНЫХ
НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие по дипломному проектированию
для студентов специализации-разработка и
эксплуатация нефтяных месторождений
специальности 0205



Москва - 1982

В пособии приводятся практические рекомендации по определению составов равновесно сосуществующих нефти и газа при разгазировании нефти, термодинамические основы использования констант фазового равновесия компонентов.

Расчет составов нефти и газа может быть осуществлен как при ручном счете, так и при использовании ЭВМ. Рекомендации, содержащиеся в пособии, соответствуют современным руководящим документам, используемым в нефтяной и газовой промышленности.

1. ВВЕДЕНИЕ

Потенциальные запасы нефти в мире велики.

Все большее количество стран Европы, Азии, Америки, Африки, становятся в ряды нефтедобывающих стран. Такая разбросанность залежей нефти обуславливает значительное колебание ее состава и, как следствие, физических свойств. С другой стороны, нефтям любых районов мира присущи и общие свойства. Например, в нефти содержится очень мало минеральных горючих примесей, что обуславливает ее высокую теплотворную способность — 42 МДж/кг. Однако значение нефти в мире все более возрастает как источник углеводородов для получения нефтепродуктов и сырья для нефтехимического синтеза. В настоящее время 5-7% добываемой нефти и газа уже используется для получения продуктов нефтехимического синтеза, и тенденция в этом направлении сохраняется.

В процессе извлечения нефти на поверхность происходят значительные изменения величин давления, температуры, состава и свойств нефти, фазового состояния и обводненности добываемой продукции, технологии подготовки товарной нефти к транспорту. Колебания глубин залегания продуктивных нефтенасыщенных коллекторов от сотен метров до нескольких километров обуславливают изменение пластовых температур от 15-18°C до 150-300°C и давлений от 2-3 МПа до 60-120 МПа [1]. Поскольку нефть в скважину поступает с пластовой температурой, а товарная нефть имеет температуру 20°C, очевидно, что процесс подъема нефти с забоя скважины до устья и далее до товарного парка существенно неизотермический с колебанием температур в пределах 30-300°C: в скотамах

сбора и подготовки нефти давление меняется незначительно по сравнению с изменением давления от пластового до атмосферного. Температура же нефти в системе сбора и подготовки подвергается не только сезонным колебаниям, особенно в условиях недостаточной теплоизоляции трубопроводов, но и значительным локальным температурным воздействиям в процессах ее разгазирования, обезвоживания, обессоливания и смешивания.

Как правило, в условиях значительных колебаний температур и давлений происходит существенное изменение состава нефти из-за потери легких углеводородов. Состав же нефти оказывает решающее влияние на ее свойства: плотность, вязкость, реологические характеристики, температуру застывания, давление насыщенных паров и т.д.

Поэтому, научно обоснованная подготовка исходных данных для составления технологических схем и проектов разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, систем обустройства, сбора и подготовки нефти на промыслах требует надежной информации о процессах разгазирования нефти и изменении ее состава в зависимости от изменения давления и температуры.

Отсутствие пособий, систематизирующих современные представления об особенностях изменения состава нефти и, как следствие, ее свойств в процессах извлечения нефти из недр приводит в некоторых случаях к необоснованному завышению требований к качеству исходной информации о свойствах и составах нефти, а в других случаях, наоборот, недопустимому пренебрежению к достоверности и обоснованности используемых данных по физико-химическим свойствам нефти.

Данное учебное пособие составлено по материалам последова-

ний и обобщений ученых Гиматулинова Ш.К., Намытова А.Ю., Скуяева З.И., Ширковского А.И. и др. [2,3,7,17], а также материалов, содержащихся в руководящих документах Миннефтепрома и Мингазпрома РД 39-I-348-80, РД 39-I-353-80, РД 39-I-579-81.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ НЕФТИ

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и органических соединений серы, азота и кислорода. Основные компоненты нефти — это углеводороды трех гомологических рядов: парафинового, нафтенового и ароматического. Основными же элементами, входящими в состав нефти, являются углерод и водород. Углерода в нефти содержится от 82 до 87%^{*)}, водорода от 12 до 13% [4]. На долю серы, кислорода и азота приходится обычно 1-5%. В пластовых нефтях месторождений СССР растворено сравнительно большое количество газообразных азота, сероводорода, двуокиси углерода и поэтому содержание серы, кислорода и азота в нефти может значительно возрасти.

Обычно содержание парафиновых углеводородов в нефти колеблется от 20 до 50%. Парафиновые углеводороды характеризуются наименьшими по сравнению с углеводородами других рядов значениями плотности в жидком состоянии. Поэтому плотность парафинистых нефтей наименьшая. Температура кипения парафиновых углеводородов ниже температур кипения углеводородов других рядов при том же числе атомов углерода в молекуле.

*) Здесь и далее по тексту используются проценты массовые. Применение объемных или молярных процентов будет специально оговариваться.

Содержание нафтеновых углеводородов в нефти также составляет от 30 до 50%, однако в малопарафинистых нефтях их содержание возрастает и может достигать 80%. Нафтеновые углеводороды характеризуются промежуточными значениями плотности между плотностями парафиновых и ароматических углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Ароматических углеводородов в нефти может содержаться до 35%, обычно же их гораздо меньше — 15-20%.

Отдельную группу составляют смешанные углеводороды. Молекулы таких углеводородов содержат ароматические и нафтеновые кольца и парафиновые цепи. Наличие парафиновых цепей уменьшает нафтеновый или ароматический характер углеводорода.

Кислородные соединения нефти представлены фенолами, жирными и нафтеновыми кислотами. Сернистые соединения нефти представляют собой меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и гетероциклические соединения.

Смолистые и асфальтеновые вещества — соединения, содержащие нафтеновые, ароматические циклы и гетероциклы с атомами кислорода, азота и серы. Содержание этих соединений в нефти может достигать 10-20% (в случае смолистых нефтей). Так как смолистые и асфальтеновые вещества характеризуются высокими плотностями (часто более 1000 кг/м^3), то смолистые нефти — это тяжелые нефти. Характерная особенность смолистых и асфальтеновых веществ — их относительная химическая неустойчивость воздействию повышенной температуры, кислорода, адсорбентов и т.п.

Химически активные соединения, такие как этиленовые, диеновые углеводороды, альдегиды, спирты, кетоны в пластовой нефти

ти не содержатся. Однако сернистые соединения нефти, как правило, становятся причиной сильной коррозии нефтепромыслового оборудования, что вызывает значительные осложнения в эксплуатации месторождений.

Таким образом, нефть состоит из низкомолекулярных (НМС) и высокомолекулярных (ВМС) соединений, граница между которыми весьма условна. Согласно [2, 3], к ВМС относятся гетероциклические соединения с молекулярной массой более 1000. Различный состав НМС и ВМС, образующих в виде смеси нефть, и различие относительного содержания НМС и ВМС в нефти обуславливают многообразие изменения физико-химических свойств нефти в зависимости от изменения термодинамических условий. Например, наличие в нефти ВМС, склонных к структурированию, определяет сложную зависимость вязкости нефти от температуры и количества растворенного в нефти газа.

Основной качественной особенностью нефти, как природного соединения, обуславливающей сложную зависимость ее физико-химических свойств от температуры, давления и состава, является образование или исчезновение при определенных термодинамических условиях "пространственных надмолекулярных структур, состоящих из множества макромолекул" [2]. В зависимости от природы сил, связывающих эти структуры, возможно образование физических ассоциатов (кристаллы парафина, асфальто-смолистых веществ) или физико-химических комплексов (локсовые образования), (рис. 2.1).

В соответствии с [2], каждая группа ВМС формирует "свой тип надмолекулярных структур":

— асфальтеновые ассоциаты;

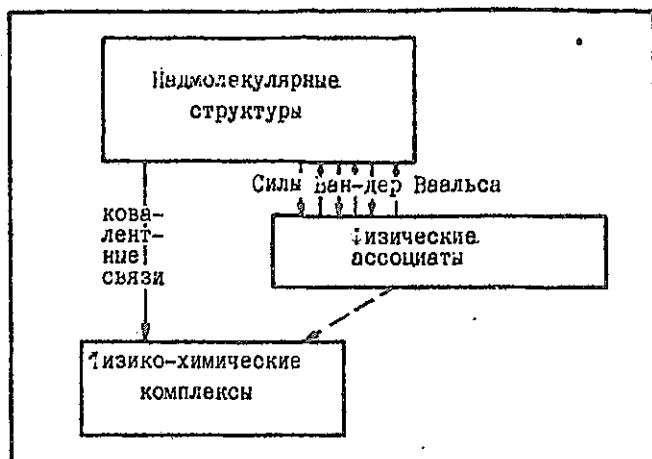


Рис. 2.1. Схема структурных образований в нефти

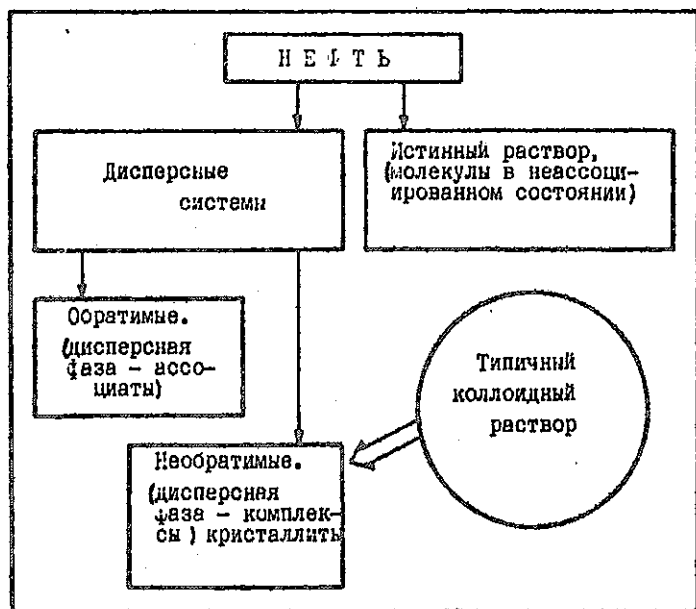


Рис. 2.2. Схема фазовых состояний нефти

- ассоциаты из полициклических углеводородов;
- ассоциаты из парафиновых углеводородов, которые обуславливают различный характер изменения физико-химических свойств нефти в зависимости от давления и температуры.

Эти надмолекулярные структуры, как правило, "коллоидных размеров" отличаются от молекул высокомолекулярных соединений:

- значительно большей молекулярной массой и плотностью;
- наличием поверхности раздела между ассоциатом (комплексом) и дисперсионной средой;
- меньшей летучестью.

На рис. 2.2 представлена схема возможных фазовых состояний нефти. Стабильное состояние нефти представляет собой истинный раствор, то есть молекулы нефти находятся в неассоциированном состоянии. Типичное же состояние нефти с малой концентрацией низкомолекулярных соединений (малой газонасыщенностью, "тяжелые" нефти) - метастабильное состояние. В этом состоянии нефть представляет собой, как правило, дисперсную систему: обратимую или необратимую. Характерной особенностью метастабильного состояния нефти является возможность расслаивания на фазы.

Необратимая нефтяная дисперсная система, как типичный коллоидный раствор, характеризуется принципиально новыми свойствами, существенно отличными от свойств нефти в состоянии истинного раствора:

- структурно-механические прочностные свойства;
- неустойчивость и способность к расслоению.

Эти свойства нефтяной дисперсной системы обуславливают значительное влияние на кинетику многих процессов

(массообмен, конвективную диффузию, гистерезис смачиваемости и другие).

Поэтому различная нефть, являясь многокомпонентной смесью различных типов и концентраций НМС и БМС, представляет собой системы с индивидуальными особенностями изменения физико-химических свойств, в зависимости от давления и температуры, а выявление каких-либо общих закономерностей, характерных для всех типов нефти, становится сложной и трудоемкой задачей.

В соответствии с [3], в зависимости от соотношения водорода и углерода природные смеси углеводородов могут иметь следующее агрегатное состояние при атмосферных условиях: газообразное, жидкое, вязкотекучее, эластичное, твердое (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1

Характеристика агрегатного состояния природных смесей углеводородов в зависимости от соотношения в них углерода и водорода

Агрегатное состояние	Атомное соотношение /водород:/углерод/	Массовое соотношение /углерод:/водород/
Газообразное	от 4 до 2,5	от 3,0 до 4,8
Жидкое	от 2,5 до 1,6	от 4,8 до 7,5
Вязкотекучее	от 1,6 до 1,2	от 7,5 до 10
Эластичное	от 1,2 до 0,7	от 10 до 17
Твердое (уголь, кокс)	от 0,7 до 0,2	от 17 до 60

Например, метан — газ (химическая формула CH_4), атомное соотношение числа водородных и углеродных атомов равно 4,

декан — жидкость (химическая формула $C_{10}H_{22}$), атомное соотношение, соответственно, равно 2,2. Эти примеры на индивидуальных углеводородах, таблица же 2.1 справедлива для природных смесей углеводородов (нефть, природный газ, конденсат).

Современное типовое исследование компонентного состава нефти предусматривает выделение 22 компонентов нефти с молекулярной массой не более 100, в том числе 18 углеводородных (см., например, таблицу 2.2), [6, 8].

Однако ОСТ 39-112-80 на типовое исследование нефти предусматривает выделение в составе нефти и растворенного в ней газа только 10 углеводородных и 4 неуглеводородных компонентов: метан, этан, пропан, изо-бутан, н-бутан, неопентан, изо-пентан, н-пентан, гексаны, гептаны и сероводород, двуокись углерода, азот+редкие, гелий. Этим же ОСТом предусмотрено определять фракционный состав нефти в соответствии с ГОСТ 2177-66 до 300°C, содержание парафина, серы, смол силикагелевых, асфальтенов, воды, солей, зольность и кислотное число.

Действующим с 1 июля 1981 г. ОСТ 39-112-80 не предусмотрено выделять в составе нефти количественные углеводороды, а углеводороды тяжелее пентана объединяются в гексаны и гептаны. Поэтому существует известный проклев в выделении условных компонентов нефти тяжелее бутана.

В соответствии с ОСТ 39-112-80, необходимо рассчитывать потенциальное газосодержание нефти.

Первые десять компонентов нефти по таблице 2.3 при температуре 20°C и атмосферном давлении являются газами, поэтому потенциальное газосодержание (в % масс) на пластовую нефть представляет собой суммарную концентрацию газообразных компонентов до неопентана включительно по составу пластовой

Таблица 2.2

Состав пластовой нефти, выделившегося газа и сепарированной нефти при стандартном разгазировании пластовой нефти [6] (скв.9, пласт А₄, Боровское месторождение Куйбышевской области)

№ п/п	Компоненты	Моле- куляр- ная мас- са	Пластовая нефть		Стандартная дегазация				При- меча- ние
			% масс	% мольн	Выделивший- ся газ		Сепарирован- ная нефть		
					% масс	% мольн	% масс	% мольн	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Сероводород	34	0,004	0,03	0,16	0,18	-	-	
2.	Двуокись углерода	44	0,02	0,11	0,76	0,64	-	-	
3.	Азот + редкие	28	0,43	3,94	19,28	25,15	-	-	
4.	Гелий (в том числе)	4			0,003	0,03	-	-	
5.	Метан	16	0,15	2,41	6,30	14,39	0,01	0,21	
6.	Этан	30	0,38	3,24	14,70	17,88	0,07	0,68	
7.	Пропан	44	1,21	7,12	31,75	26,34	0,52	3,50	
8.	Н-бутан	58	1,06	4,73	12,14	7,64	0,20	4,38	
9.	Изо-бутан	58	0,28	1,23	4,20	2,64	0,85	1,01	
10.	Н-пентан	72	0,85	3,07	3,22	1,63	0,84	3,48	
11.	Изо-пентан	72	0,72	2,58	3,93	1,99	0,67	2,77	
12.	Нео-пентан	72	-	-	-	-	-	-	
13.	Цикло-пентан	70	0,05	0,18	-	-	0,05	0,21	
14.	Н-гексан	86	0,78	2,34	1,06	0,45	0,78	2,69	гексаны
15.	2,3-диметил- бутан + 2-метилпентан	86 86	0,62	1,86	1,15	0,49	0,65	2,26	
16.	3-метилпентан	86	0,56	1,69	0,82	0,35	0,59	2,05	
17.	Метилцикло- пентан	84	0,22	0,69	0,53	0,23	0,23	0,80	
18.	Цикло-гексан	84	0,13	0,39	-	-	0,12	0,42	
19.	Н-гептан	100	0,77	1,99	-	-	0,86	2,55	геп- таны

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20. 2,2-диметил- пентан	100	0,02	0,05	-	-	0,02	0,07	гептан	
21. Сумма изо- гептанов	100	1,31	3,38	-	-	1,38	4,11		
22. Метилцикло- гексан	98	0,22	0,58	-	-	0,21	0,64		
23. Остаток	401 ^{*)}	90,22	58,39	-	-	91,94	68,17	Расчет	
24. Сепарирован- ная нефть	298							Экспе- римент	

*) Расчет.

Таблица 2.3

Состав пластовой нефти, выделившегося газа и сепарированной нефти при стандартном разгазировании нефти Буровского месторождения, представленной в таблице 2.2, выраженный в соответствии с ОСТ 39-112-80

№ п/п	Компоненты	Содержание компонента, проценты					
		масс	мольн	масс	мольн	масс	мольн
		Г а з		Сепарированная нефть		Пластовая нефть	
1.	Сероводород	0,16	0,18	-	-	0,004	0,03
2.	Двуокись углерода	0,76	0,64	-	-	0,02	0,11
3.	Азот + редкие	19,28	25,15	-	-	0,42	3,94
4.	Гелий (в г.ч.)	0,003	0,03	-	-	-	-
5.	Метан	6,30	14,39	0,01	0,21	0,15	2,41
6.	Этан	14,70	17,88	0,07	0,68	0,37	3,24
7.	Пропан	31,75	26,34	0,52	3,50	1,20	7,12
8.	Изо-бутан	4,20	2,64	0,20	1,01	0,27	1,23
9.	Н-бутан	12,13	7,64	0,85	4,38	1,06	4,73
10.	Нео-пентан	-	-	-	-	-	-
11.	Изо-пентан	3,93	1,99	0,67	2,77	0,71	2,58
12.	Н-пентан	3,22	1,63	0,84	3,48	0,85	3,07
13.	Гексаны	3,57	1,52	2,43	8,43	2,37	7,15
14.	Гептаны	-	-	2,47	7,37	2,31	6,00
15.	Остаток	-	-	91,94	68,17	90,27	58,39
Молекулярная масса		36,5		298		260 ^{*)}	
Плотность при 20°C, кг/м³		1,5124		906,5		-	
Молекулярная масса остатка		-				402 ^{*)}	

Замечания. 1) Цикло-пентан отнесен к условному углеводороду - гексаны.

2) Молекулярные массы условных углеводородов гексаны и гептаны приняты равными молекулярным массам соответствующих нормальных углеводородов.

*) Расчетные величины.

нефти. Например, потенциальное газосодержание нефти, компонентный состав которой представлен в таблице 2.3, составляет 3,49% масс.

Однако после однократного разгазирования пластовой нефти при 20°C до атмосферного давления в сепарированной нефти Боровского месторождения осталось в растворенном состоянии 1,65% масс. газообразных компонентов.

2.1. Характеристические параметры нефти

Важнейшей характеристикой сепарированной нефти является ее фракционный состав. Наиболее доступные данные, приводимые в справочной литературе по нефти [5], содержат сведения по фракционному составу нефтей при разгоне ее по Энглеру (ГОСТ 2177-66). Однако для тяжелых нефтей разгонка по Энглеру часто охватывает менее половины всего количества нефти. Таким образом, в физико-химических свойствах нефти характеристика состава нефти представлена недостаточно.

Более полно физико-химические свойства дегазированных нефтей представлены в справочной литературе для нефтепереработчиков [11]. Они же широко используют в качестве коррелирующего параметра характеристический фактор нефти, значение которого уменьшается при переходе от парафинских углеводородов к нафтеновым и далее к ароматическим. Таким образом, характеристический фактор нефти дает представление о групповом составе нефти, то есть о содержании в ней углеводородов различных типов. Характеристический фактор нефти не имеет теоретического обоснования и подобран эмпирически. Величина его определяется отношением кубического корня из средней температуры кипения нефти к значению ее плотности

$$\varphi_w = \frac{1,2251}{\rho_n + 0,009} \cdot \sqrt[3]{T_{к.ср}}, \quad (2.1)$$

где ρ_n — относительная плотность сепарированной нефти при 20°C и атмосферном давлении,

$$\rho_n = \frac{\rho_{с.н}}{\rho_{в}}, \quad (2.2)$$

$\rho_{с.н}$ — плотность сепарированной нефти при 20°C и 0,1 МПа, кг/м³;

$\rho_{в} = 1000$ кг/м³ (плотность воды),

$T_{к.ср.}$ — средняя температура кипения нефти, К.

В качестве средней температуры кипения нефти следует брать полуосумму среднемольной и среднекубической температуры кипения:

$$T_{к.ср} = 0,5 \cdot (СМТ_n + СКТ_n), \quad (2.3)$$

где $СМТ_n$ — среднемольная температура кипения нефти в градусах К, которая рассчитывается по формуле

$$СМТ_n = \sum_{i=1}^n x_i \cdot T_{н,i}, \quad (2.4)$$

x_i — мольная доля i -го компонента в нефти;

$T_{н,i}$ — температура кипения i -го компонента, К;

$СКТ_n$ — среднекубическая температура кипения нефти в градусах К, которая вычисляется по формуле

$$СКТ_n = \left(\sum_{i=1}^n v_i \cdot \sqrt[3]{T_{н,i}} \right)^3, \quad (2.5)$$

v_i — объемная доля i -го компонента в нефти при разгонке ее по Энглеру (ГОСТ 2177-66);

n — число компонентов в нефти.

В случае отсутствия значений мольных масс выделенных компонентов нефти характеристический фактор можно вычислить следующим образом:

$$\varphi = \frac{3.73}{\rho_n} \left(2.72 + 0.48 \rho_n - \frac{100}{M_n} \right), \quad (2.6)$$

где M_n — молярная масса сепарированной нефти, кг/кмоль.

Если нет экспериментального значения молярной массы сепарированной нефти, то ее можно рассчитать по формуле

$$M_n = 200 \cdot \rho_n \cdot \mu_n^{0.11}, \quad (2.7)$$

где μ_n — относительная вязкость сепарированной нефти,

$$\mu_n = \frac{\mu_{с.н}}{\mu_в}, \quad (2.8)$$

$\mu_{с.н}$ — динамическая вязкость сепарированной нефти при атмосферном давлении и 20°C, мПа·с;

$\mu_в$ — динамическая вязкость воды, $\mu_в = 1$ мПа·с.

Средняя температура кипения нефти может быть оценена по формуле

$$T_{к.ф} = 28.215 \left(2.72 + 0.48 \rho_n - \frac{100}{M_n} \right)^3 \cdot \left(1 + \frac{0.00826}{\rho_n} \right)^3. \quad (2.9)$$

На рис. 2.3 приведена номограмма, используемая в американской справочной литературе, связывающая относительную плотность смесей углеводородов (нефти, ее фракций) $\rho_{ог}$, весовое соотношение углерод-водород, характеристический фактор Φ , анилинную точку в °C (еще одна разновидность характеристического параметра смесей углеводородов), молекулярную массу и среднюю условную температуру кипения (СУТК) смеси углеводородов или, в наших обозначениях, $(T_{к.ср.} - 273)$.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗГАЗИРОВАНИЯ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ

Количественные закономерности разгазирования нефти в

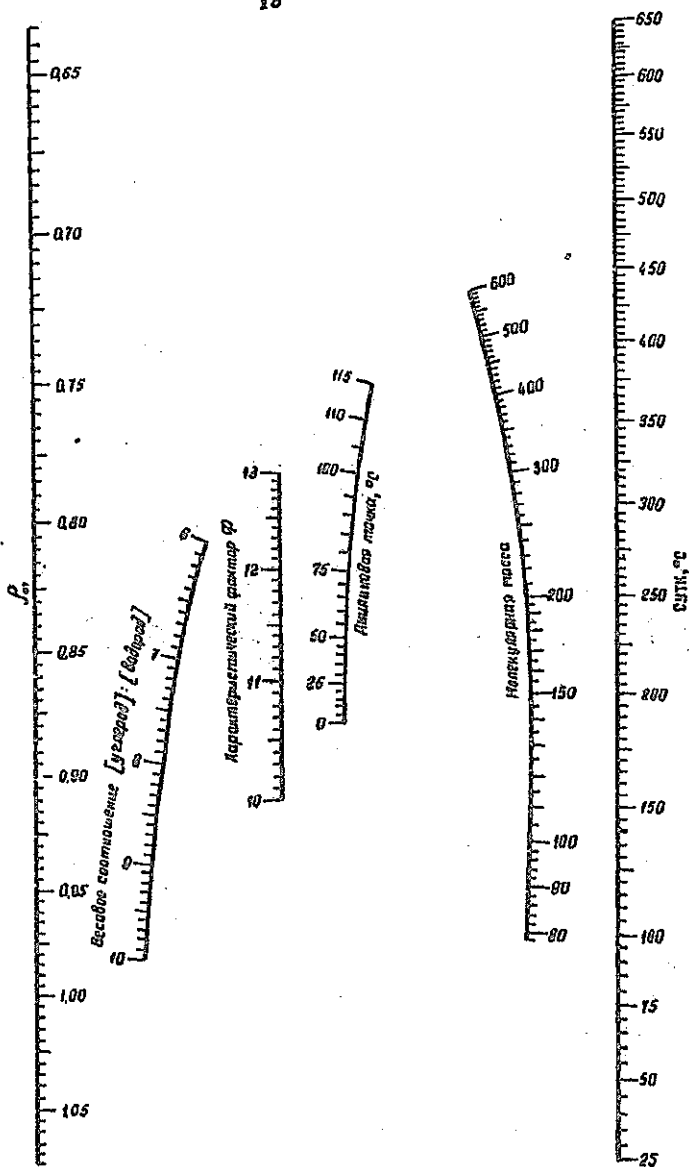


Рис. 10. Номограмма для определения молекулярной массы и характеристического фактора ϕ

любых технологических процессах добычи нефти: в процессе фильтрации по пласту, в зонах пласта с давлением ниже давления насыщения, при движении нефти по стволу скважины, в системах сбора и подготовки нефти и т.д., определяются термодинамическими условиями сосуществования фаз. При равенстве давлений и температур в существующих фазах устанавливается вполне определенное распределение концентраций каждого i -го компонента нефти. Законом, обуславливающим распределение вещества между равновесно сосуществующими газовой и жидкой фазами, является равенство химических потенциалов каждого i -го компонента нефти в фазах:

$$\mu_{i,L} = \mu_{i,G}, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (3.1)$$

где $\mu_{i,L}, \mu_{i,G}$ — химические потенциалы i -го компонента в жидкой (L) и газовой (G) фазах, соответственно;

n — число компонентов в нефти.

Известно, что химический потенциал компонента в фазе есть функция состава данной фазы [13]. Поэтому между составами равновесно сосуществующих фаз и, как следствие, между концентрациями каждого из i -х компонентов в фазах должна быть определенная зависимость.

Действительно, так как [13]

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln(\gamma_i \cdot x_i), \quad (3.2)$$

где μ_i° — стандартное значение химического потенциала i компонента,

R — универсальная газовая постоянная,

T — температура,

γ_i — коэффициент активности i -го компонента в растворе,

x_i — мольная доля i -го компонента в растворе, то согласно (3.1) и (3.2) получим:

$$\mu_{i,L}^0 + RT \ln(\gamma_{i,L} \cdot x_{i,L}) = \mu_{i,G}^0 + RT \ln(\gamma_{i,G} \cdot x_{i,G}) \quad (3.3)$$

Откуда

$$\ln \frac{\gamma_{i,L} \cdot x_{i,L}}{\gamma_{i,G} \cdot x_{i,G}} = \frac{\mu_{i,G}^0 - \mu_{i,L}^0}{RT} \quad (3.4)$$

При заданных термодинамических условиях (давлении и температуре) и определенном выборе стандартного состояния правая часть равенства (3.4) — величина постоянная. Следовательно, отношение активностей i -го компонента в фазах также постоянно, то есть

$$\frac{\gamma_{i,L} \cdot x_{i,L}}{\gamma_{i,G} \cdot x_{i,G}} = K_a \quad (3.5)$$

Экспериментальными исследованиями фазовых равновесий компонентов нефти установлено, что для систем с одинаковым давлением схождения (характеристический параметр нефти) отношение коэффициентов активности i -го компонента в равновесно сосуществующих фазах при данных давлении и температуре тоже постоянно. Следовательно, отношение концентраций i -го компонента в фазах для систем с одинаковым давлением схождения постоянно:

$$\frac{x_{i,G}}{x_{i,L}} = K_i \quad (3.6)$$

Коэффициент K_i в выражении (3.6) называется коэффициентом распределения i компонента между газовой и жидкой фазами или константой фазового равновесия.

Используя этот экспериментальный факт, Американская ассоциация газобензинового производства опубликовала графики констант равновесия углеводородов нефти при различных давлениях схождения. Это позволяет расчетными методами существенно рас-

ширить наши представления о фазовом поведении пластовых нефтей, а также изучать процессы, экспериментальное исследование которых не представляется возможным или требует больших капиталовложений, например, решать задачи оптимизации многоступенчатой сепарации нефти от газа в промышленной системе сбора [12].

Используя эти графики, в пособии построены таблицы значений констант фазового равновесия углеводородных компонентов нефти вплоть до декана включительно в международной системе единиц измерения (СИ) с удобным для применения температурным рядом, (таблицы 3.1 - 3.10).

4. РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

Для возможности использования ЭВМ и автоматизации процессов расчета состава нефти, равновесного газа и, как следствие, их свойств (см., например, [14]), а также для ручного счета ниже приводятся рекомендуемые в руководящих документах Миннефтепрома расчетные способы определения и уточнения констант фазового равновесия метана, азота, сероводорода и двуокиси углерода [7].

Уточнение расчета константы равновесия метана нефтегазовых систем основано на законе Генри в термодинамической формулировке [15]. При относительно невысоких давлениях (до 5 МПа) константу равновесия метана определяют по уравнению [16]

$$K_{CH_4} = \frac{H_{CH_4}(T)}{f_{CH_4}(P, T)}, \quad (4.1)$$

Таблица 3.1

Значения констант базового равновесия метана

Темпе- ратура, °C	Давление (абсолютное), МПа														
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0
260	295	145	97	72	58	29,0	20,5	15,0	10,5	6,5	3,55	2,65	2,10	1,62	1,220
200	276	136	91	69	55	27,8	19,3	14,3	10,1	6,3	3,45	2,61	2,08	1,615	1,215
150	255	127	85	65	52	26,6	18,2	13,7	9,7	6,1	3,40	2,58	2,07	1,61	1,213
100	230	115	78	59	49	24,9	16,9	12,9	9,1	5,8	3,30	2,54	2,06	1,60	1,210
80	218	110	74	56	46	23,9	16,2	12,5	8,8	5,6	3,25	2,49	2,04	1,59	1,210
60	205	103	70	52	44	22,5	15,4	12,0	8,4	5,3	3,15	2,43	2,01	1,58	1,205
40	190	95	64	48	40	21,6	14,1	10,9	7,7	5,0	3,00	2,33	1,96	1,55	1,200
30	184	90	61	45	38	19,3	13,3	10,2	7,3	4,7	2,90	2,27	1,91	1,53	1,200
20	174	86	58	43	35	18,0	12,4	9,5	6,9	4,5	2,80	2,20	1,87	1,51	1,195
10	164	81	54	40	33	16,7	11,5	8,8	6,4	4,2	2,65	2,13	1,82	1,48	1,190
0	154	76	50	37	30	15,4	10,6	8,1	5,9	3,9	2,45	2,04	1,75	1,45	1,190
-10	144	71	47	34	28	14,2	9,7	7,4	5,4	3,6	2,30	1,92	1,68	1,40	1,180

Значения констант фазового равновесия этана

Темпе- ратура, °C	Д а в л е н и е (а б с о л ю т н о е) , М П а															
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	68,95
260	I23	64	44	33,5	27,5	14,6	10,0	8,0	5,60	3,75	2,25	1,76	1,48	1,18	1,05	I
200	III	56	38	28,2	23,7	12,3	8,7	6,8	4,73	3,20	1,90	1,54	1,32	1,09	1,01	I
150	97	48	33	24,0	19,7	10,2	7,2	5,6	3,95	2,67	1,64	1,32	1,14	1,01	0,99	I
100	77	37	25	18,5	14,6	7,4	5,3	4,2	2,93	2,05	1,31	1,08	1,00	0,94	0,94	I
80	65	31	21	15,8	12,5	6,4	4,5	3,6	2,50	1,73	1,15	0,99	0,94	0,91	0,92	I
60	52	25	17	12,7	10,3	5,3	3,7	2,95	2,10	1,42	0,98	0,90	0,88	0,87	0,90	I
40	40	20	13,5	9,7	8,0	4,0	2,9	2,30	1,62	1,12	0,83	0,81	0,80	0,83	0,89	I
30	35	17	11,5	8,5	7,0	3,5	2,5	1,95	1,42	0,99	0,76	0,76	0,76	0,81	0,88	I
20	29	14	9,5	7,0	6,0	3,0	2,1	1,66	1,22	0,88	0,69	0,70	0,72	0,79	0,87	I
10	23	12	8,0	6,0	5,0	2,5	1,8	1,42	1,07	0,77	0,63	0,64	0,68	0,76	0,85	I
0	19	10	6,5	5,0	4,0	2,0	1,5	1,20	0,88	0,67	0,56	0,59	0,64	0,73	0,84	I
-10	15	8	5,0	3,7	3,0	1,6	1,2	0,98	0,75	0,57	0,50	0,54	0,58	0,69	0,82	I

Значения констант фазового равновесия пропана

Давление (абсолютное), МПа																	
Температура, °C	10,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	68,95
260	74	37,8	25,8	19,8	16,3	12,5	8,8	6,2	4,8	3,57	2,50	1,60	1,30	1,15	1,02	0,99	I
200	57	29,3	21,0	15,4	12,5	9,4	6,5	4,8	3,8	2,76	1,93	1,28	1,08	0,98	0,90	0,94	I
150	44	22,3	15,5	11,7	9,4	7,7	5,0	3,6	2,9	2,09	1,44	1,01	0,87	0,82	0,82	0,90	I
100	28,5	14,5	10,1	7,7	6,3	5,9	3,3	2,3	1,85	1,37	0,95	0,70	0,64	0,66	0,72	0,853	I
80	22,3	11,3	7,8	5,9	4,7	4,3	2,5	1,8	1,45	1,05	0,76	0,58	0,58	0,61	0,68	0,847	I
60	16,8	8,4	5,8	4,3	3,5	3,0	1,9	1,34	1,07	0,79	0,57	0,48	0,50	0,55	0,63	0,820	I
40	12,5	6,0	4,1	3,0	2,5	2,0	1,3	0,95	0,75	0,66	0,42	0,39	0,44	0,49	0,60	0,800	I
30	10,0	4,9	3,4	2,5	2,0	1,6	1,1	0,75	0,62	0,48	0,35	0,35	0,40	0,47	0,58	0,79	I
20	8,0	3,9	2,8	2,0	1,7	1,3	0,9	0,63	0,50	0,39	0,30	0,31	0,37	0,44	0,55	0,77	I
10	6,3	3,1	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7	0,50	0,40	0,31	0,25	0,26	0,34	0,41	0,53	0,76	I
0	5,0	2,4	1,6	1,3	1,0	0,75	0,55	0,43	0,30	0,25	0,20	0,23	0,30	0,38	0,50	0,75	I
-10	3,6	1,8	1,2	0,9	0,75	0,60	0,40	0,28	0,23	0,19	0,15	0,19	0,26	0,34	0,47	0,74	I

Значения констант фазового равновесия i-бутана

тем- пература, °C	Давление (абсолютное); МПа														
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0
260	50	25,5	18,0	13,8	11,0	6,2	4,5	3,6	2,75	1,90	1,30	1,10	1,00	0,93	0,96
200	35,5	18,4	12,7	9,8	8,2	4,37	3,2	2,5	1,89	1,36	0,97	0,87	0,815	0,810	0,905
150	25,0	13,1	9,1	7,0	5,8	3,15	2,3	1,76	1,32	0,96	0,71	0,67	0,66	0,705	0,86
100	15,0	7,8	5,4	4,1	3,4	1,85	1,35	1,03	0,75	0,55	0,45	0,465	0,50	0,61	0,810
80	11,2	5,7	4,0	3,0	2,4	1,32	0,95	0,75	0,54	0,40	0,37	0,395	0,45	0,57	0,80
60	7,9	4,0	2,7	2,1	1,7	0,92	0,68	0,52	0,39	0,30	0,30	0,340	0,40	0,52	0,77
40	5,0	2,5	1,7	1,3	1,1	0,60	0,44	0,35	0,27	0,20	0,23	0,280	0,346	0,485	0,74
30	3,8	2,0	1,3	1,0	0,8	0,46	0,34	0,28	0,22	0,17	0,20	0,255	0,32	0,46	0,725
20	2,8	1,5	0,95	0,75	0,6	0,34	0,27	0,20	0,16	0,14	0,17	0,222	0,29	0,425	0,705
10	2,3	1,1	0,65	0,50	0,45	0,26	0,20	0,15	0,13	0,11	0,145	0,190	0,265	0,39	0,69
0	1,5	0,8	0,50	0,40	0,3	0,20	0,15	0,12	0,10	0,09	0,120	0,165	0,235	0,355	0,665
-10	1,1	0,5	0,40	0,30	0,22	0,15	0,10	0,08	0,07	0,06	0,090	0,138	0,200	0,315	0,635

Т а б л и ц а 3.5

Значения констант фазового равновесия n -бутана

Тем- пе- рату- ра, °C	Д а в л е н и е (а б с о л ю т н о е) , МПа															
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	
260	45	23	16	12	10	5,5	4,0	3,30	2,4	1,75	1,21	1,03	0,94	0,90	0,93	I
200	31,3	15,7	10,7	8,2	6,75	3,72	2,76	2,25	1,68	1,23	0,895	0,79	0,745	0,74	0,84	I
150	21,8	11,0	7,5	5,77	4,80	2,60	1,91	1,56	1,15	0,85	0,635	0,59	0,585	0,643	0,81	I
100	12,1	6,3	4,2	3,20	2,65	1,50	1,04	0,85	0,61	0,47	0,380	0,39	0,443	0,555	0,77	I
80	8,7	4,5	3,1	2,25	1,90	1,05	0,73	0,58	0,42	0,33	0,297	0,33	0,400	0,518	0,75	I
60	6,0	3,1	2,1	1,60	1,32	0,70	0,50	0,40	0,295	0,23	0,230	0,29	0,360	0,480	0,72	I
40	3,3	1,8	1,25	0,95	0,80	0,44	0,31	0,26	0,20	0,16	0,187	0,244	0,315	0,442	0,703	I
30	2,6	1,4	0,95	0,72	0,60	0,33	0,24	0,20	0,155	0,135	0,165	0,220	0,290	0,413	0,687	I
20	2,0	1,0	0,72	0,52	0,45	0,25	0,18	0,15	0,123	0,110	0,135	0,193	0,258	0,383	0,670	I
10	1,5	0,8	0,53	0,40	0,35	0,19	0,14	0,10	0,090	0,08	0,112	0,162	0,220	0,342	0,648	I
0	1,0	0,5	0,40	0,28	0,25	0,13	0,10	0,08	0,065	0,06	0,085	0,131	0,185	0,304	0,622	I
-10	0,7	0,35	0,26	0,20	0,15	0,09	0,07	0,05	0,045	0,04	0,060	0,100	0,153	0,265	0,593	I

Значения констант фазового равновесия i -пентана

Тем- пе- рату- ра, °C	Давление (абсолютное), МПа													
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0
260	31	16	11	8,60	7,00	4,00	2,90	2,30	1,80	1,30	0,94	0,84	0,80	0,8
200	20,8	10,2	7,12	5,52	4,55	2,52	1,93	1,55	1,17	0,88	0,675	0,62	0,61	0,65
150	12,3	6,3	4,40	3,48	2,85	1,57	1,17	0,97	0,75	0,575	0,44	0,43	0,45	0,55
100	5,8	3,0	2,15	1,75	1,40	0,77	0,55	0,43	0,35	0,27	0,235	0,265	0,33	0,45
80	4,0	2,0	1,45	1,08	0,90	0,51	0,37	0,29	0,235	0,18	0,18	0,22	0,29	0,42
60	2,5	1,27	0,87	0,67	0,56	0,31	0,23	0,185	0,143	0,12	0,14	0,19	0,25	0,38
40	1,4	0,7	0,52	0,40	0,32	0,18	0,137	0,120	0,090	0,08	0,105	0,155	0,22	0,35
30	1,1	0,5	0,38	0,30	0,23	0,14	0,105	0,090	0,070	0,068	0,090	0,13	0,20	0,32
20	0,8	0,4	0,27	0,20	0,17	0,10	0,075	0,065	0,050	0,050	0,075	0,113	0,17	0,255
10	0,6	0,25	0,20	0,13	0,11	0,07	0,055	0,050	0,040	0,040	0,060	0,092	0,14	0,26
0	0,4	0,15	0,14	0,09	0,07	0,05	0,040	0,032	0,026	0,026	0,050	0,075	0,115	0,23
-10	0,2	0,11	0,08	0,06	0,05	0,03	0,025	0,020	0,015	0,018	0,035	0,058	0,090	0,20

Значения констант базового равновесия n -пектана

Тем- пера- тура, °C	Д а в л е н и е (а б с о л ю т н о е), М П а															
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	68,95
260	28	14,5	10,0	7,7	6,4	3,6	2,6	2,1	1,6	1,2	0,91	0,82	0,79	0,78	0,88	I
200	17,5	9,2	6,35	4,93	4,05	2,32	1,75	1,4	1,07	0,82	0,63	0,583	0,585	0,654	0,795	I
150	11,2	5,7	3,97	3,05	2,54	1,42	1,08	0,9	0,69	0,51	0,395	0,390	0,422	0,562	0,760	I
100	5,1	2,7	1,85	1,42	1,15	0,65	0,48	0,40	0,30	0,22	0,196	0,250	0,290	0,473	0,718	I
80	3,3	1,7	1,20	0,93	0,77	0,43	0,30	0,25	0,19	0,155	0,150	0,200	0,253	0,438	0,695	I
60	2,0	1,05	0,74	0,57	0,47	0,26	0,19	0,15	0,12	0,100	0,116	0,160	0,215	0,39	0,67	I
40	1,15	0,60	0,43	0,31	0,28	0,15	0,12	0,10	0,075	0,065	0,085	0,133	0,185	0,354	0,636	I
30	0,83	0,43	0,32	0,23	0,20	0,11	0,09	0,075	0,060	0,050	0,073	0,115	0,165	0,330	0,618	I
20	0,60	0,28	0,22	0,14	0,13	0,07	0,06	0,05	0,045	0,040	0,060	0,100	0,143	0,303	0,600	I
10	0,40	0,20	0,15	0,10	0,09	0,05	0,04	0,035	0,030	0,030	0,046	0,082	0,123	0,275	0,575	I
0	0,28	0,12	0,10	0,06	0,06	0,03	0,025	0,023	0,020	0,020	0,034	0,063	0,100	0,250	0,540	I
-10	0,19	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,015	0,013	0,011	0,011	0,023	0,045	0,080	0,218	0,505	I

Значения констант фазового равновесия гексана

Тем- пера- тура, °C	Давление (абсолютное), МПа												
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0
260	9,4	6,8	5,2	4,4	2,5	1,9	1,5	1,2	0,9	0,7	0,63	0,62	0,63
200	5,8	4,1	3,17	2,68	1,47	1,1	0,87	0,695	0,522	0,42	0,408	0,425	0,49
150	6,0	3,1	2,15	1,64	1,38	0,80	0,57	0,46	0,365	0,280	0,24	0,252	0,283
100	2,3	1,2	0,81	0,63	0,53	0,31	0,22	0,17	0,135	0,110	0,105	0,137	0,180
80	1,3	0,7	0,47	0,38	0,31	0,17	0,12	0,10	0,083	0,067	0,075	0,105	0,150
60	0,72	0,37	0,26	0,20	0,17	0,094	0,070	0,058	0,047	0,042	0,054	0,082	0,125
40	0,38	0,20	0,14	0,10	0,09	0,051	0,038	0,032	0,027	0,0268	0,039	0,064	0,103
30	0,25	0,13	0,09	0,08	0,062	0,035	0,027	0,023	0,020	0,020	0,032	0,055	0,092
20	0,18	0,10	0,07	0,05	0,039	0,023	0,018	0,016	0,0145	0,0145	0,025	0,046	0,080
10	0,10	0,05	0,03	0,028	0,024	0,015	0,012	0,011	0,0105	0,0105	0,019	0,038	0,068
0	0,07	0,03	0,02	0,017	0,016	0,010	0,008	0,007	0,0065	0,0070	0,014	0,029	0,056
-10	0,04	0,02	0,015	0,010	0,009	0,006	0,005	0,0043	0,0045	0,0050	0,0095	0,021	0,044

Значения констант фазового равновесия октана

Темпе- ратура, °C	Значения (абсолютные), МПа									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	
260	9,0	4,82	3,40	2,55	2,12	1,26	0,94	0,76	0,582	
200	4,63	2,35	1,69	1,27	1,00	0,59	0,43	0,34	0,254	
150	1,82	0,92	0,65	0,49	0,39	0,22	0,16	0,125	0,093	
100	0,47	0,25	0,16	0,12	0,105	0,06	0,04	0,035	0,029	
80	0,22	0,12	0,08	0,05	0,045	0,03	0,022	0,018	0,016	
60	0,10	0,052	0,037	0,026	0,023	0,012	0,011	0,0090	0,0074	
40	0,053	0,024	0,017	0,0133	0,0105	0,0065	0,0050	0,0042	0,0038	
30	0,0305	0,015	0,011	0,0087	0,0071	0,0045	0,0036	0,0030	0,0028	
20	0,0163	0,009	0,0066	0,0052	0,0047	0,0029	0,0024	0,0021	0,0019	
10	0,0090	0,005	0,0038	0,0030	0,0027	0,0017	0,0014	0,0013	0,0012	
0	0,0050	0,0028	0,0020	0,0017	0,0015	0,0010	0,0009	0,0008	0,0008	
-10	0,0025	0,0015	0,0011	0,0009	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004	0,0004	

Температура, °C	Давление (абсолютное), МПа							
	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	68,95	
260	0,428	0,382	0,340	0,340	0,380	0,52		I
200	0,200	0,150	0,173	0,190	0,253	0,45		I
150	0,078	0,073	0,076	0,102	0,175	0,415		I
100	0,023	0,025	0,034	0,051	0,122	0,365		I
80	0,013	0,015	0,027	0,042	0,105	0,355		I
60	0,0071	0,010	0,017	0,030	0,096	0,350		I
40	0,0039	0,0063	0,0115	0,022	0,085	0,342		I
30	0,0028	0,0051	0,0100	0,019	0,080	0,340		I
20	0,0019	0,0041	0,0083	0,0164	0,070	0,335		I
10	0,0013	0,0032	0,0066	0,0137	0,063	0,332		I
0	0,0009	0,0023	0,0050	0,0110	0,055	0,329		I
-10	0,0006	0,0014	0,0036	0,0084	0,042	0,325		I

Значения констант фазового равновесия декана

Температура, °C	Давление (абсолютное), МПа										
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0		
260	5,2	2,7	1,84	1,4	1,1	0,62	0,46	0,36	0,26		
200	1,85	0,93	0,63	0,46	0,37	0,20	0,15	0,115	0,088		
150	0,52	0,26	0,18	0,135	0,105	0,060	0,047	0,036	0,027		
100	0,100	0,050	0,035	0,027	0,023	0,012	0,010	0,008	0,0057		
80	0,040	0,020	0,013	0,012	0,009	0,005	0,004	0,0038	0,0025		
60	0,0164	0,0084	0,0058	0,0046	0,0037	0,0022	0,0017	0,0015	0,0013		
40	0,0056	0,0030	0,0021	0,0017	0,0014	0,0009	0,00075	0,00063	0,00058		
30	0,0031	0,00175	0,0012	0,0010	0,0009	0,00055	0,00047	0,00044	0,00042		
20	0,0017	0,0010	0,0007	0,0006	0,0005	0,00035	0,0003	0,00029	0,00029		
10	0,0009	0,0005	0,0004	0,00033	0,0003	0,00022	0,00017	0,00018	0,00018		
0	0,0005	0,00025	0,0002	0,00015	0,00014	0,0001	-	-	-		
-10	0,00025	0,0001	-	-	-	-	-	-	-		

Температура, °C	Давление (абсолютное), МПа							I
	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	68,95	
260	0,19	0,153	0,145	0,147	0,165	0,31	I	
200	0,064	0,051	0,053	0,061	0,097	0,26	I	
150	0,021	0,019	0,023	0,028	0,059	0,22	I	
100	0,0047	0,0057	0,0080	0,0155	0,037	0,19	I	
80	0,0020	0,0030	0,0050	0,0085	0,031	0,17	I	
60	0,0012	0,0020	0,0034	0,0066	0,025	0,16	I	
40	0,00065	0,0011	0,0021	0,0044	0,022	0,16	I	
30	0,00047	0,00085	0,0017	0,0036	0,019	0,155	I	
20	0,00034	0,00063	0,00135	0,0030	0,017	0,155	I	
10	0,00022	0,00046	0,00105	0,0024	0,015	0,150	I	
0	-	0,00033	0,00078	0,0018	0,0125	0,150	I	
-10	-	0,00020	0,00053	0,0013	0,0105	0,150	I	

1271259
ФБ Таш.

здесь H_{CH_4} — коэффициент Генри метана при данной температуре и нулевом давлении, f_{CH_4} — летучесть чистого метана при данных температуре и давлении.

Коэффициент Генри H_{CH_4} находят по эмпирическим уравнениям как функцию усредненного по массовой доле характеристического фактора жидкой фазы без азота и метана [16]:

$$\lg H_{CH_4} = \lg \beta - 0,1091 \varphi, \quad (4.2)$$

где

$$\varphi = \frac{\sum_{i=3}^n x_i \cdot M_i \cdot \varphi_i}{\sum_{i=3}^n x_i \cdot M_i} \quad (4.3)$$

Коэффициент β определяют в зависимости от температуры по соотношениям:

$$\beta = \begin{cases} 4470 + 36T & \text{для } -50^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C} \\ 4470 + 27,5T - 0,125T^2 & \text{для } 0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C} \\ 4810 + 11,6T & \text{для } 100^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C} \end{cases}$$

Летучесть f_{CH_4} рассчитывают, пользуясь коэффициентами летучести φ_{CH_4} :

$$f_i = \varphi_i \cdot P. \quad (4.4)$$

Коэффициент летучести (φ_i) метана приведен в табл. 4.1 и 4.2

В расчетах на ЭВМ коэффициент летучести в зависимости от P и T находят по уравнению Редлиха-Квонга

$$\lg \varphi_i = \lg \frac{V}{V - b_i} + \frac{b_i}{V - b_i} + \lg \frac{RT}{10P V} - \frac{a_i}{RT^{1,5} b_i} \lg \frac{V + b_i}{V} - \frac{a_i}{RT^{1,5} (V + b_i)}, \quad (4.5)$$

где V — молярный объем, см³/г-моль;

P — давление, МПа;

T — температура в градусах Кельвина;

Таблица 4.1

Значения коэффициента летучести метана в диапазоне от -20 до 70°C

Давление, МПа	Температура в градусах Цельсия, °C											
	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
0,1	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
1,0	0,969	0,976	0,978	0,981	0,983	0,985	0,987	0,988	0,989	0,989	0,989	0,990
2,0	0,939	0,946	0,952	0,958	0,962	0,966	0,970	0,073	0,976	0,976	0,979	0,979
3,0	0,909	0,920	0,929	0,937	0,944	0,950	0,956	0,961	0,965	0,965	0,969	0,969
4,0	0,881	0,895	0,907	0,918	0,927	0,935	0,942	0,948	0,954	0,954	0,959	0,959
5,0	0,853	0,866	0,896	0,910	0,920	0,929	0,936	0,944	0,950	0,950	0,955	0,955
6,0	0,827	0,847	0,865	0,880	0,894	0,905	0,916	0,925	0,933	0,941	0,941	0,941
7,0	0,801	0,825	0,845	0,862	0,878	0,892	0,904	0,914	0,924	0,932	0,932	0,932
8,0	0,777	0,803	0,826	0,846	0,863	0,878	0,892	0,904	0,914	0,924	0,924	0,924
9,0	0,754	0,783	0,808	0,830	0,849	0,866	0,880	0,894	0,905	0,916	0,916	0,916
10,0	0,732	0,763	0,791	0,814	0,835	0,853	0,870	0,884	0,897	0,908	0,908	0,908
11,0	0,712	0,745	0,774	0,800	0,822	0,842	0,859	0,875	0,889	0,901	0,901	0,901
12,0	0,693	0,728	0,759	0,786	0,810	0,831	0,850	0,866	0,881	0,894	0,894	0,894
13,0	0,676	0,713	0,745	0,773	0,799	0,821	0,841	0,858	0,874	0,888	0,888	0,888
14,0	0,660	0,698	0,732	0,762	0,788	0,811	0,832	0,851	0,867	0,882	0,882	0,882
15,0	0,646	0,685	0,720	0,750	0,778	0,802	0,824	0,844	0,861	0,877	0,877	0,877
17,5	0,616	0,657	0,693	0,726	0,756	0,782	0,806	0,828	0,847	0,864	0,864	0,864

Продолжение табл 4.1

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20,0	0,593	0,634	0,672	0,707	0,738	0,766	0,792	0,815	0,835	0,854
25,0	0,562	0,604	0,644	0,680	0,713	0,743	0,771	0,796	0,819	0,840
30,0	0,546	0,588	0,628	0,665	0,699	0,731	0,760	0,786	0,811	0,833
35,0	0,539	0,582	0,622	0,659	0,694	0,726	0,756	0,784	0,809	0,832
40,0	0,539	0,582	0,622	0,660	0,695	0,728	0,759	0,787	0,813	0,837
45,0	0,544	0,587	0,628	0,666	0,702	0,735	0,766	0,795	0,822	0,846
50,0	0,554	0,597	0,638	0,677	0,713	0,746	0,778	0,807	0,834	0,859

Значения коэффициента летучести метана при
температуре выше 70°C

Давление, МПа	Температура в градусах Цельсия, °C				
	80	90	100	110	120
0,1	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
1,0	0,990	0,992	0,992	0,993	0,994
2,0	0,981	0,983	0,985	0,987	0,988
3,0	0,972	0,975	0,978	0,980	0,983
4,0	0,964	0,968	0,971	0,974	0,977
5,0	0,955	0,960	0,965	0,969	0,972
6,0	0,947	0,953	0,956	0,963	0,968
7,0	0,940	0,946	0,952	0,958	0,963
8,0	0,932	0,940	0,947	0,953	0,958
9,0	0,925	0,934	0,941	0,948	0,954
10,0	0,919	0,928	0,936	0,944	0,950
11,0	0,912	0,922	0,931	0,940	0,947
12,0	0,906	0,917	0,927	0,936	0,943
13,0	0,901	0,912	0,922	0,932	0,940
14,0	0,896	0,908	0,918	0,928	0,937
15,0	0,891	0,903	0,915	0,925	0,934
17,5	0,880	0,894	0,907	0,918	0,929
20,0	0,871	0,886	0,900	0,913	0,924
25,0	0,859	0,876	0,892	0,906	0,919
30,0	0,854	0,872	0,889	0,905	0,919
35,0	0,854	0,874	0,892	0,908	0,923
40,0	0,859	0,880	0,898	0,916	0,931
45,0	0,869	0,890	0,909	0,937	0,943
50,0	0,882	0,903	0,923	0,931	0,958

Т а б л и ц а 4.3

Значения коэффициентов B_{CH_4} в зависимости от температуры и разности давления схождения P_{CH_4} и коэффициента Генри метана H_{CH_4}

Темпе- ратура, °C	($P_{CH_4} - H_{CH_4}$) . МПа									
	-10,0	-5,0	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
-40	-0,0043	-0,003	-0,00185	-0,0009	-0,0002	0,00015	0,00035	0,00045	0,0005	0,0005
-20	-0,0038	-0,0025	-0,0012	-0,0004	0,00015	0,0004	0,0006	0,0007	0,00075	0,00075
0	-0,0033	-0,002	-0,00067	0	0,0004	0,00065	0,00085	0,00093	0,00098	0,001
20	-0,0028	-0,0014	-0,00015	0,00037	0,0007	0,0009	0,00107	0,00115	0,0012	0,00125
40	-0,0023	-0,00067	0,0003	0,00074	0,001	0,00115	0,00130	0,00135	0,00142	0,00145
60	-0,00155	-0,0001	0,00055	0,00097	0,00125	0,00138	0,00148	0,00153	0,00157	0,00160
80	-0,001	0,00022	0,0008	0,00118	0,0014	0,00155	0,00167	0,00170	0,00170	0,00170
100	-0,000506	0,00040	0,001	0,00135	0,00160	0,00167	0,00172	0,00175	0,00175	0,00175
120	-0,00030	0,0006	0,00112	0,0015	0,00165	0,00171	0,00174	0,00175	0,00175	0,00175
140	-0,00013	0,0007	0,00125	0,00155	0,00165	0,00173	0,00175	0,00175	0,00175	0,00175
160	0	0,00075	0,0013	0,0016	0,00169	0,00174	0,00175	0,00175	0,00175	0,00175
180	0,00010	0,0008	0,00135	0,00165	0,0017	0,00175	0,00175	0,00175	0,00175	0,00175

R -- универсальная газовая постоянная,

$$R = 84,781;$$

a, b -- коэффициенты, для азота $a=15,8929 \cdot 10^6$, $b=26,8$;

метана $a=32,771 \cdot 10^6$, $b=29,7$.

Для нахождения коэффициентов летучести по табл. 4.1 при заданных значениях температуры и давления применяют линейную интерполяцию.

При давлениях выше 5,0 МПа в уравнение (4.1) вводят поправку, учитывающую зависимость коэффициента Генри от давления и отклонение от закона Генри [16]:

$$K_{CH_4} = \frac{H_{CH_4}}{f_{CH_4}} \exp B_{CH_4} \cdot P \cdot 10, \quad (4.6)$$

здесь B_{CH_4} -- эмпирический коэффициент, зависящий от температуры и разности давления схождения и коэффициента Генри ($P_{сх} - H_{CH_4}$). Значения B_{CH_4} находят по таблице 4.3.

При давлениях, превосходящих 70% от давления схождения, следует применять модифицированную форму уравнения (4.6), учитывающую условие приближения константы равновесия к единице при приближении давления к давлению схождения:

$$K_{CH_4} = \frac{H_{CH_4}}{f_{CH_4}} \exp B_{CH_4} \cdot P \cdot 10 - \left(\frac{H_{CH_4}}{f_{CH_4}} \exp B_{CH_4} \cdot P \cdot 10 - 1 \right) \left(\frac{P}{P_{сх}} \right)^4, \quad (4.7)$$

где $P_{сх}$ -- давление схождения, МПа.

Расчет константы равновесия азота [7]

Аналогичный метод применяется для расчета константы равновесия азота. При давлениях до 5,0 МПа константу равновесия азота K_{N_2} следует определять по уравнению

$$K_{N_2} = \frac{H_{N_2}}{P}. \quad (4.8)$$

Коэффициент Генри для азота H_{N_2} находят по уравнению

$$\lg H_{N_2} = 3,5915 - 0,0922\theta^2 - 0,0971\theta^{-2} + \\ + \frac{1477}{T} - 0,6441\left(\frac{\varphi}{10}\right)^2,$$

где $\theta = \frac{T}{T_K}$;

T — температура опыта в К;

T_K — температура кипения растворителя в К;

Φ — характеристический фактор жидкой фазы.

При давлениях выше 5,0 МПа константу равновесия азота находят из уравнения

$$K_{N_2} = \frac{H_{N_2}}{f_{N_2}} \exp B_{N_2} \cdot P \cdot 10 + \left(1 - \frac{H_{N_2}}{f_{N_2}} \exp B_{N_2} \cdot P \cdot 10\right) \left(\frac{P}{P_{cr}}\right)^6. \quad (4.9)$$

Коэффициент B_{N_2} приведен в таблице 4.4. Легучесть азота находят по уравнению (4.4). Коэффициенты легучести азота даны в табл. 4.5 и 4.6

Константа равновесия сероводорода [7]

Константу равновесия сероводорода K_{H_2S} рассчитывают по уравнению

$$\lg K_{H_2S} = (\lg H_{H_2S} - 0,907 \lg P \cdot 10) / \left(1 - \frac{P}{P_{cr}}\right), \quad (4.10)$$

$$\lg H_{H_2S} = 2,12204 - 0,000495 T_K - 0,09685 \theta + \\ + \frac{3230 \varphi}{T^2} - \frac{1745450}{T^2 \varphi} + \frac{97,52}{\varphi^2}, \quad (4.11)$$

где T_K — температура кипения (в К);

Константа равновесия двуокиси углерода [7]

Константу равновесия двуокиси углерода определяют как среднее геометрическое констант этана и метана при заданных температуре, давлении и давлении схождения.

Составы жидкой и газовой фаз, их относительные количества и состав двухфазной n — компонентной системы связаны

Значения коэффициента B_{N_2} в зависимости от молекулярной массы и температуры

Молекулярная масса	Температура, °C										
	-40	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160
30	-0,08289	-0,01204	-0,01588	-0,025329	-0,032236	-0,038453					
40	-0,001497	-0,003661	-0,007483	-0,014391	-0,022105	-0,028905					
50	0,000345	-0,000576	-0,001727	-0,004605	-0,012089	-0,018766					
60	0,001266	0,002230	0,001151	-0,003454	-0,003454	-0,009210					
70	0,001842	0,001382	0,000806	0	-0,000921	-0,002993					
80	0,002141	0,001727	0,001266	0,000691	0	-0,000921					
100	0,002533	0,002072	0,001612	0,001220	0,000806	0,000460					
120	0,002579	0,002118	0,001681	0,001335	0,001036	0,000852					
140	0,002648	0,002187	0,001727	0,001382	0,001197	0,001036					
180	0,002809	0,002349	0,001911	0,001612	0,001381	0,001266					
225	0,002994	0,002487	0,002072	0,001842	0,001658	0,001497					

Значения коэффициента летучести азота
в диапазоне температур от -20 до 50°C

Давление, МПа	Температура в градусах Цельсия, °C									
	-20	-10	0	10	20	30	40	50		
0,1	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,0	0,991	0,992	0,994	0,995	0,996	0,997	0,997	0,997	0,998	0,998
5,0	0,959	0,966	0,972	0,977	0,982	0,986	0,990	0,990	0,993	0,993
10,0	0,934	0,946	0,956	0,965	0,973	0,980	0,985	0,985	0,991	0,991
15,0	0,914	0,931	0,945	0,957	0,968	0,978	0,986	0,986	0,993	0,993
20,0	0,907	0,926	0,942	0,956	0,969	0,980	0,989	0,989	0,998	0,998
30,0	0,907	0,929	0,949	0,966	0,981	0,994	1,005	1,005	1,015	1,015
40,0	0,934	0,958	0,980	0,999	1,015	1,030	1,043	1,043	1,054	1,054
50,0	0,984	1,009	1,032	1,051	1,068	1,083	1,096	1,096	1,108	1,108

Значения коэффициента летучести азота в диапазоне температур от 60 до 140°C

Давление, МПа	Температура в градусах Цельсия, °C									
	60	70	80	90	100	110	120	130	140	
0,1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,0	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001
5,0	0,995	0,998	1,000	1,001	1,003	1,005	1,006	1,007	1,008	1,008
10,0	0,995	0,999	1,002	1,006	1,008	1,011	1,013	1,014	1,016	1,016
15,0	0,999	1,005	1,010	1,014	1,018	1,021	1,024	1,027	1,029	1,029
20,0	1,005	1,011	1,017	1,022	1,026	1,030	1,035	1,037	1,039	1,039
30,0	1,024	1,032	1,039	1,045	1,050	1,055	1,059	1,063	1,066	1,066
40,0	1,064	1,073	1,080	1,087	1,093	1,098	1,102	1,106	1,109	1,109
50,0	1,118	1,126	1,134	1,140	1,146	1,151	1,155	1,159	1,162	1,162

соотношениями

$$x_i = \frac{z_i}{L + K_i(1-L)} = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad , \quad (4.12)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{L + K_i(1-L)} = \sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad , \quad (4.13)$$

$$V + L = 1 \quad , \quad (4.14)$$

$$y_i = \frac{z_i \cdot K_i}{L + K_i(1-L)} = \frac{z_i \cdot K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad , \quad (4.15)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i \cdot K_i}{L + K_i(1-L)} = \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad , \quad (4.16)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{L + K_i(1-L)} \quad . \quad (4.17)$$

Здесь z_i — мольная доля i -го компонента в двухфазной системе, V, L — мольные доли газовой и жидкой фаз в двухфазной системе. В основу расчета фазовых равновесий может быть положено любое из эквивалентных уравнений (4.13), (4.16), (4.17).

Наиболее распространенной задачей является нахождение относительных количеств и составов фаз, на которые разделяется

система при заданных давлении, температуре и общем составе.

Для решения задачи нужно знать константы равновесия. В общем случае они являются функциями не только температуры и давления, но и давления схождения. Последнее определяется составом равновесной жидкой фазы, который заранее не известен.

Состав жидкой фазы влияет на величины констант равновесия метана, азота и сероводорода в нефтегазовых смесях. В связи с этим расчеты ведут итерационным путем.

Вначале задают первое приближение давления схождения, которое для нефтегазовых систем должно быть не меньше 35,0 МПа, а для газоконденсатных систем должно быть не больше 35,0 МПа, но больше, чем давление в системе. Затем ручным способом с помощью графиков или с применением ЭВМ, по описанной выше процедуре, находят значения констант равновесия углеводородных компонентов от метана до декана и азота. Далее по известному составу смеси Z_i и значениям констант равновесия K_i вычисляют мольную долю жидкой (газовой) фазы в смеси L (V) и составы фаз X_i и y_i . Расчеты проводят в следующей последовательности.

Прежде всего определяют, в каком состоянии находится смесь: в однофазном (газ или жидкость) или в двухфазном.

Если $\sum_{i=1}^n Z_i \cdot K_i \leq 1$, то смесь является жидкостью и

$$V=0, L=1, X_i=Z_i, y_i=0 \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

Если $\sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{K_i} \leq 1$, то смесь - газообразная фаза и

$$V=1, L=0, X_i=0; y_i=Z_i \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

Если же ни одно из указанных неравенств не выполняется, то смесь находится в состоянии двухфазного равновесия. В этом случае величину L , лежащую в интервале (0-1), находят пу-

тем решения любого из эквивалентных уравнений (4.13), (4.16) или (4.17).

Решение уравнений ведут путем последовательного подбора. При этом следует иметь в виду, что если при подстановке в уравнение (4.17) значения L получают величину больше нуля, то L нужно уменьшить, чтобы приблизиться к значению L , удовлетворяющему уравнению. При подборе L можно применять метод деления отрезка пополам. Начиная со значения $L = 0,5$ и далее в зависимости от знака величины, получающейся при подстановке L в уравнение (4.17), уменьшают или увеличивают значение L , копируя его до половины нового интервала (0-0,5 или 0,5-1) и т.д.

Быстрее приводит к результату подбор значения L по величине отклонений от нуля подстановок в уравнение (4.17) двух произвольных значений L . По величинам этих отклонений путем линейной интер(экстра)поляции находят такое значение L , при котором отклонение должно быть равным нулю. Подставив это значение L в уравнение, снова находят отклонение от нуля и используют это отклонение и наименьшее из предыдущих отклонений для новой интерполяции и т.д.

После нахождения значения L , удовлетворяющего уравнению (4.17), по соотношениям (4.12) и (4.15) определяют составы газовой и жидкой фаз.

Другой задачей фазовых равновесий является расчет точек насыщения (начала преобразования) или точек росн. В этих случаях уравнения (4.12)-(4.16) упрощаются.

Для линии насыщения ($L = 1$; $Z_i = X_i$) уравнения (4.15) и (4.16) переходят в

$$Y_i = X_i \cdot K_i, \quad (4.18)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i \cdot K_i = 1 \quad (4.19)$$

Для линии конденсации (условия точки росы) ($L=0; Z_i=y_i$) уравнения (4.12) и (4.13) переходят в

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (4.20)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1. \quad (4.21)$$

Уравнения (4.19) или (4.21) решают обычно для условий либо постоянного давления, либо постоянной температуры, т.е. находят либо температуру начала фазового перехода при постоянном давлении, либо давление начала фазового перехода при постоянной температуре.

Расчеты точки росы, как правило, являются весьма ненадежными, так как требуют соответствующих обычно данных о содержании в газовой фазе следов таких компонентов, которые не определяются в газовом анализе.

Также трудно достичь необходимой уверенности в расчетах давления начала конденсации газоконденсатного газа (давление ретроградной точки росы).

Давление насыщения пластовой нефти рассчитывается с большей надежностью, хотя этот параметр желательно определять путем прямого исследования глубинной пробы нефти.

Методические основы, руководящие принципы и практические рекомендации по расчету равновесных составов нефти и выделившегося из него газа, содержатся в учебнике Ш.К.Тиматулинова и А.И.Ширковского "Физика нефтяного и газового пласта" [17].

Например, константу фазового равновесия метана в диапазоне температур от 30 до 260°C рекомендуется рассчитывать по формуле

$$K_{CH_4} = 1 + \frac{31,41}{P_{cx}} \left\{ 1 - \frac{126,6 - t}{316,5} \left[1 - \frac{(P - 1,13)^2}{(P_{cx} - 1,13)^2} \right] \right\} \left(\frac{P_{cx}}{P} - 1 \right)^{0,9} \quad (4.22)$$

Более подробную информацию по расчетным методам определения составов нефти и газа при разгазировании пластовой нефти можно получить в специальной литературе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Горбунов А.Т. Разработка аномальных нефтяных месторождений. - М.: Недра, 1981, 237 с.
2. Сияев З.И. Нефтяной углерод. - М.: Химия, 1980, 272 с.
3. Сияев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки. - М.: МИНХИП, 1979, 94 с.
4. Рябов В.Д. Физико-химические методы исследования углеводородов нефти. - М.: МИНХИП, 1979, 64 с.
5. Требин Г.Ф. и др. Нефти месторождений Советского Союза. - М.: Недра, 1980, 583 с.
6. Штоф М.Д. и др. Физико-химические свойства и составы нефтей и газов. Руководящие материалы. - Куйбышев, Гипровостокнефть, 1974, 237 с.
7. Методика расчета фазовых равновесий и физических свойств фаз нефтегазоконденсатных систем. РД39-Г-348-80. Авт.: Нампот А.Ю. и др. - М.: ОНТИ - ВНИИ, 1980, 84 с.
8. Инструкция по определению газовых факторов и ресурсов нефтяного газа, извлекаемого из недр. РД39-Г-353-80. Авт.: Арушинов А.М. и др. - М.: ХОЗУ Миннефтепрома, 1980, 219 с.
9. Руководство по расчету фазовых превращений газоконденсатных и газонефтегазоконденсатных систем и свойств фаз на ЭЕМ. РД39-Г-579-81. Авт.: Мартынова М.А. и др. - М.: ХОЗУ Миннефтепрома, 1981, 105 с.
10. Нефть. Типовое исследование пластовой нефти. Объем исследо-

- вания. Форма представления результатов. ОСТ 39-112-80.
Авт.: Мамуна В.И. и др. - М.: ХОЗУ Миннефтепрома, 1981,
80 с.
- II. Нефти СССР. Справочник. В 4-х томах. Ред. З. В. Дриацкая
и др. - М.: Химия, 1971-1974.
12. Маринин Н.С. и др. Разгазирование и предварительное обез-
воживание нефти в системах сбора. - М.: Недра, 1982,
170 с.
13. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. - М.: Химия,
1975, 582 с.
14. Использование ЭИМ для определения параметров пластовых
жидкостей. Тематические научно-технические обзоры, серия -
добыча. Авт.: Пантелеев Г.В. и др. - М.: ВНИМОЭНГ, 1973,
43 с.
15. Намюг А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. - М.: Нед-
ра, 1976, 183 с.
16. Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей
газоконденсатных месторождений. - М.: Недра, 1974, 223 с.
17. Гиматуллин Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и га-
зового пласта. - М.: Недра, 1982, 311 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение	3
2. Общие сведения о составе нефти	5
2.1. Характеристические параметры нефти . .	15
3. Термодинамические основы разгазирования пластовой нефти.	17
4. Расчетное определение констант фазового равновесия компонентов нефти.	21
Литература	49

И.И.ДУНКИН

Разгазирование нефти, составы равновесных нефти
и газа

(учебное пособие)

Редактор Э.Б.Пантелеева

Доп.св. тем.пл. 1982, поз. 13

Л-91652

Подписано в печать 25.01.83 Формат 60х90/16

Тираж 150 экз. Заказ 72

Объем 3,25 п.л. 3,0 уч.-изд.л.

Цена 11 коп.

Отдел оперативной полиграфии МИНХ и ГП им. И.М.Губкина