

УДК 622.279.031:546.221

В.И. Лапшин, Д.В. Люгай, А.Н. Волков, И.М. Шафиев

Аналитические и экспериментальные исследования влияния неуглеводородных компонентов на фазовые превращения углеводородных газожидкостных систем

Природные газоконденсатные и газонефтяные системы, особенно глубокозалегающих месторождений, в своем составе наряду с углеводородными компонентами содержат азот, углекислый газ и сероводород.

Аналитические и экспериментальные исследования пластовых газоконденсатных систем, содержащих неуглеводородные компоненты, приведены в работах [1–9]. Однако изученность фазовых превращений газоконденсатных смесей, содержащих в своем составе такие неуглеводородные компоненты, как углекислый газ и сероводород, остается явно недостаточной, поэтому требуется более детальное исследование влияния этих неуглеводородных компонентов на фазовые характеристики пластовых углеводородных систем.

Для оценки влияния азота, двуокиси углерода и сероводорода на величину давления начала конденсации [2] проведены расчеты на примере трех искусственных смесей, начальный углеводородный состав которых приведен в табл. 1, а также смесей, полученных в результате поочередного добавления каждого из трех неуглеводородных компонентов к исходным смесям.

Содержание углекислого газа и сероводорода в каждой из смесей доходило до 25 % мольн., а азота – до 4 %. По результатам расчетов строили график зависимости давлений начала конденсации исходной углеводородной смеси без углекислого газа и сероводорода и смеси, содержащей эти компоненты, от наличия каждого компонента в отдельности в смеси (рис. 1). Так, например, для смеси 2 (см. табл. 1) присутствие сероводорода и углекислого газа в количестве 21,11 и 11,25 % снижает величину давления начала конденсации на 6,0 и 2 МПа соответственно. При этом согласно выводам авторов, приведенным в работе [2], влияние каждого неуглеводородного компонента в отдельности на величину давления начала конденсации аддитивно, т.е. не зависит от присутствия в смеси других неуглеводородных компонентов, и их влияние можно суммировать. Следовательно, суммарное влияние на давление начала конденсации смеси 2, углекислого газа (2 МПа) и сероводорода (6 МПа) равно 8,0 МПа.

Ключевые слова:
давление, конденсация, фазовое поведение, углеводородная система, сероводород, углекислый газ.

Keywords:
pressure, condensation, phase behavior, hydrocarbon system, hydrogen sulfide, carbon dioxide.

Таблица 1

Состав углеводородных смесей, % мольн.

Компоненты	Смеси		
	1	2	3
Метан	69,0	79,5	89,25
Этан	11,0	9,0	5,0
Пропан	6,0	4,0	2,0
Бутан	3,0	2,0	1,0
Пентан	11,0	5,5	2,75

Корреляционные выражения для оценки изменения величины давления начала конденсации за счет изменения в смеси азота и углекислого газа приводятся в работе [6]. Эти выражения получены в результате обработки данных экспериментального изучения фазового состояния газоконденсатных смесей при изменении содержания азота в смеси с 0,7 до 58 % и углекислого газа от 0,7 до 78 %. При наличии в смеси

сероводорода в работе [6] рекомендуется суммировать содержание сероводорода и углекислого газа. Это означает, что количественно влияние сероводорода на величину давления начала конденсации приравнено к влиянию углекислого газа. Если воспользоваться корреляциями из работы [6], то при отсутствии в смеси 2 углекислого газа и сероводорода давление начала конденсации увеличилось бы на 6 МПа, что мало отличается от оценки, проведенной с помощью графиков на рис. 1.

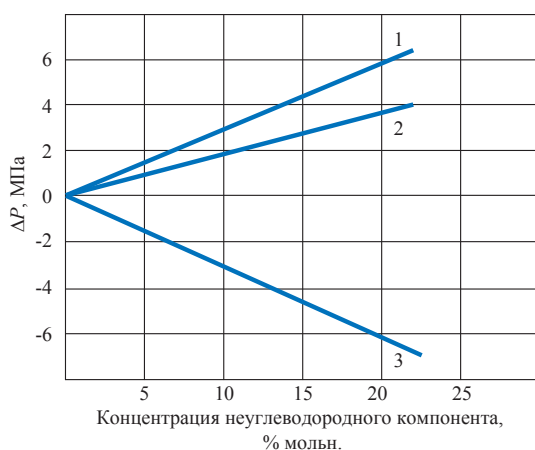


Рис. 1. Расчетная зависимость разности давлений начала конденсации (ΔP) углеводородной смеси, содержащей неуглеводородный компонент, от его концентрации:

1 – сероводород; 2 – углекислый газ; 3 – азот

Расчет парожидкостного равновесия в пластовых условиях смеси, полученной при исследовании скв. 8 Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ), показан в работе [10]. Содержание сероводорода в этой смеси равнялось 24,44 %, углекислого газа – 18,66 %, азота – 0,53 %, метана – 47,65 %, группы $C_{5+в}$ – 4,82 %. Давление начала конденсации смеси при пластовой температуре 381 К оказалось равным 31 МПа. Затем сероводород и углекислый газ были заменены на метан, т.е. его содержание в смеси стало составлять 87,75 %, и давление начала конденсации оказалось равным 41,6 МПа. Таким образом, расчетные данные свидетельствуют о том, что если бы в пластовой смеси АГКМ отсутствовали сероводород и углекислый газ, то давление начала конденсации было бы близко к гидростатическому (41 МПа).

Оценка влияния на давление начала конденсации ряда компонентов, входящих в состав углеводородных газоконденсатных систем, приведена в работе [5]. Давление начала конденсации рассчитывалось с помощью уравнения Пенга–Робинсона при температурах 343, 383 и 423 К. Согласно данным [5], углекислый газ и сероводород при температуре 383 К снижают давление начала конденсации следующим образом: углекислый газ – на 3,0–4,0 МПа, сероводород на 7,0–8,0 МПа; итого в сумме – на 10,0–12,0 МПа при концентрациях около 35–45 %. Азот может повышать давление начала конденсации на 5,0–9,0 МПа.

Следовательно, практически все теоретические оценки влияния сероводорода и углекислого газа [2, 4, 5] имеют близкие значения и, как будет показано ниже, значительно отличаются от результатов экспериментальных исследований.

Количественная и качественная оценка влияния азота и углекислого газа на растворимость $C_{5+в}$ в газах приводится в работах [6, 7]. Исследования проводились при температурах 313–393 К; концентрация азота и углекислого газа достигала 57–78 %. В опытах использовались конденсаты плотностью 0,745, 0,748, 0,750, 0,774, 0,774 и 0,800 г/см³ метанового, метано-нафтенового и ароматического типов. Проведенные эксперименты подтвердили, что углекислый газ и азот в различной степени влияют на растворимость $C_{5+в}$ в газах; углекислый газ улучшает, а азот ухудшает эту растворимость.

Опыты подтвердили существующее мнение о том, что лучшей растворимостью при прочих равных условиях обладают конденсаты метанового типа, худшей – ароматического. Показано, что температура повышает растворимость углеводородов $C_{5+в}$.

Следует отметить, что исследования данных углеводородных газоконденсатных систем, содержащих углекислый газ, проведены в основном при температурах 303–353 К и давлениях до 55,0 МПа.

Для более детального изучения влияния углекислого газа на фазовые переходы авторами [10] была проведена серия экспериментов по исследованию газожидкостных систем (ГЖС) с различным содержанием углекислого газа в интервалах давлений 3,0–100,0 МПа и температур 253–473 К, т.е. от минус 20 до плюс 200 °С. Погрешность измерения давления составляла 0,01 МПа, температуры – 0,1 °С.

Состав ГЖС приведен в табл. 2.

При составлении систем использовался конденсат ($C_{5+в}$) плотностью $0,807 \text{ г/см}^3$, молекулярной массой 155.

Таблица 2

Состав газожидкостных систем «метановый газ + углекислый газ» с различным содержанием $C_{5+в}$, % мольн.

Компоненты	Содержание $C_{5+в}$, г/м ³			
	190	375	800	944
CO ₂	19,73	28,02	26,63	25,0
CH ₄	76,22	64,90	61,68	61,18
C ₂ H ₆	0,18	0,15	0,18	0,15
C ₃ H ₈	0,01	0,01	0,01	0,02
$C_{5+в}$	2,82	5,49	9,98	12,68
N ₂	1,04	1,43	1,52	0,97

Фазовые диаграммы исследованных ГЖС представлены на рис. 2–5. Сравнение фазовых диаграмм ГЖС, составленных из метанового газа и конденсата (рис. 4, 5), с фазовыми диаграммами таких же систем, содержащих углекислый газ, показало следующее:

- углекислый газ, обладая лучшей растворяющей способностью, чем метан, снижает давление начала конденсации, причем степень снижения давления начала конденсации зависит от содержания $C_{5+в}$ в смеси и от температуры;
- существенного изменения форм фазовых диаграмм при растворении в метановых ГЖС углекислого газа не происходит;
- системы, содержащие до 30 % мольных долей углекислого газа, как и метановые газожидкостные системы при содержании $C_{5+в}$ до 1000 г/м^3 , ведут себя аналогично газоконденсатным, т.е. до температуры около 253 К критические точки на фазовых диаграммах отсутствуют.

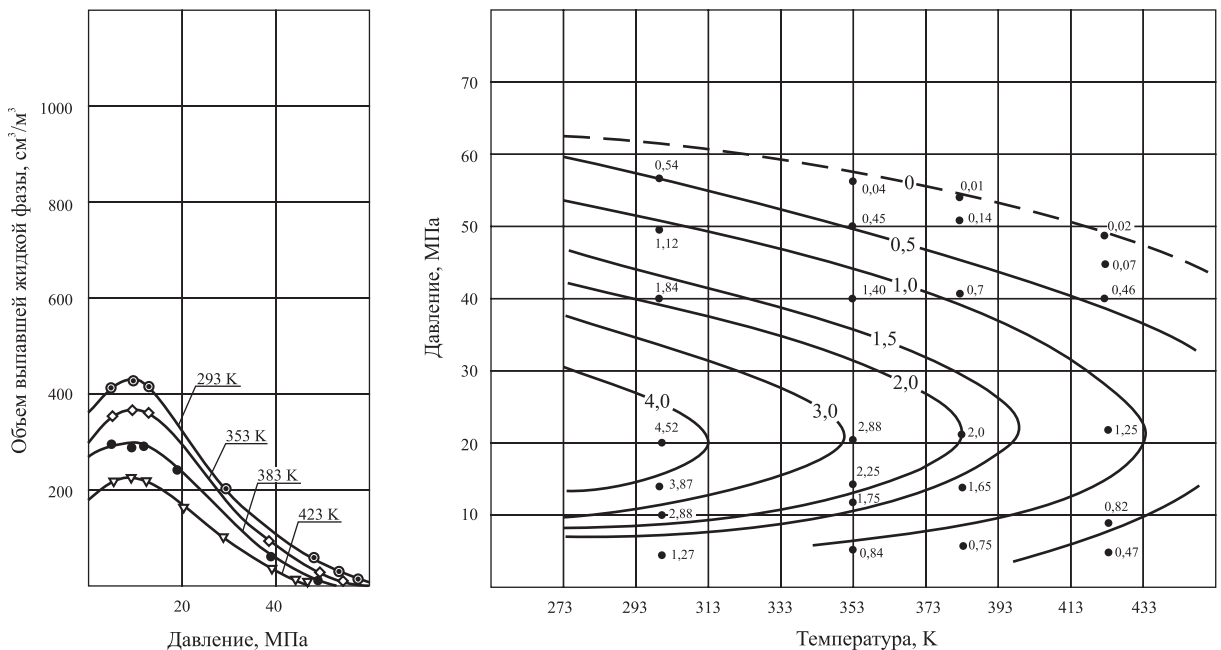


Рис. 2. Изотермы конденсации и фазовая диаграмма газожидкостной системы «метановый газ + углекислый газ + $C_{5+в}$ »; содержание $C_{5+в}$ – 190 г/м^3

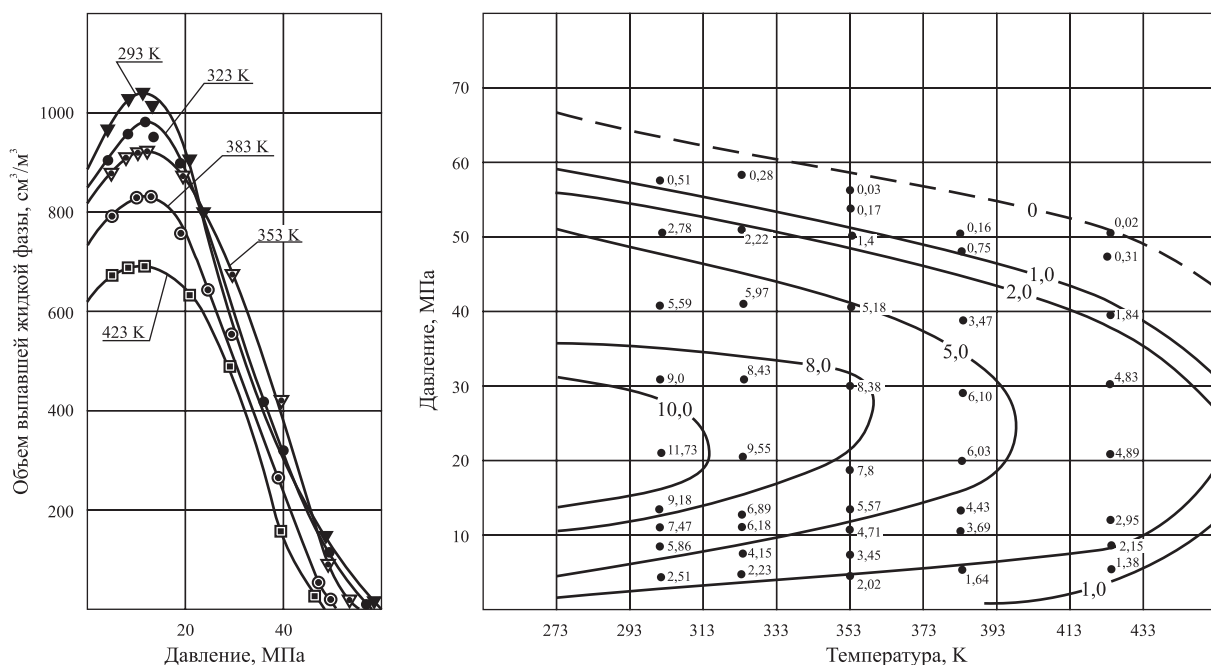


Рис. 3. Изотермы конденсации и фазовая диаграмма газожидкостной системы «метановый газ + углекислый газ + C_{5+} »; содержание C_{5+} – 375 г/м³

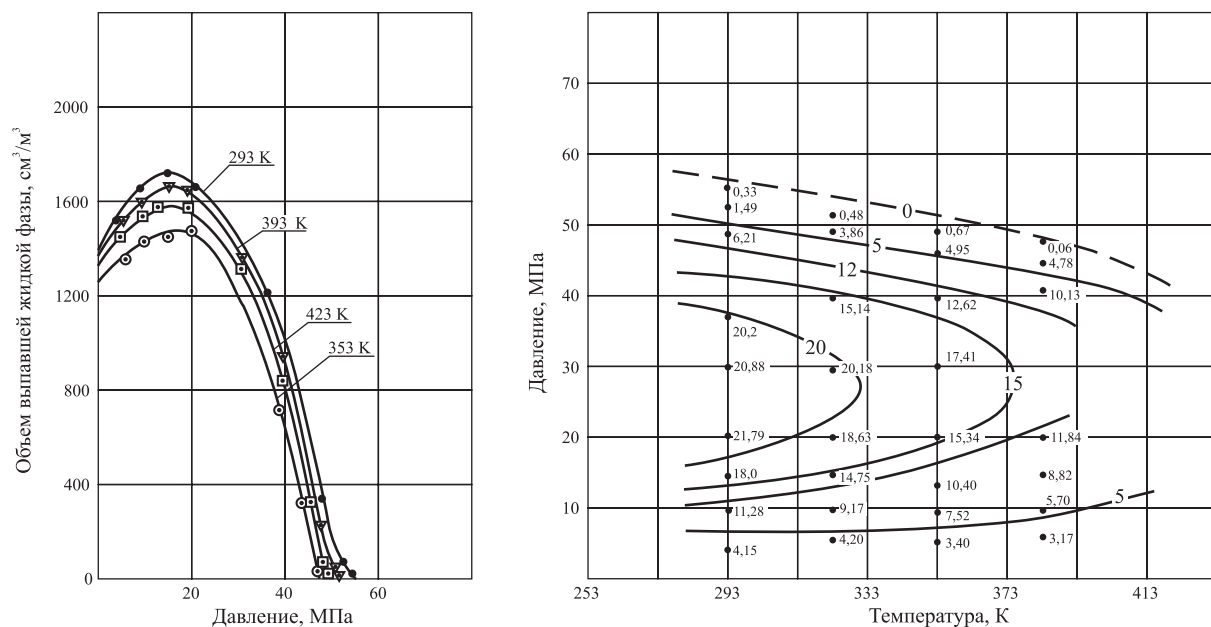


Рис. 4. Изотермы конденсации и фазовая диаграмма газожидкостной системы «метановый газ + углекислый газ + C_{5+} »; содержание C_{5+} – 800 г/м³

На рис. 6 показана зависимость снижения давления начала конденсации от содержания углекислого газа и C_{5+} в смеси при различных температурах. Степень влияния углекислого газа на давление начала конденсации при различных температурах существенно меняет увеличение содержания C_{5+} в смеси. Например, для смесей, в состав которых входит порядка 28,0 мольных долей углекислого газа, разница давлений начала конденсации при содержании 190 г/м³ C_{5+} в смеси изменяется от 17,0 (423 К) до

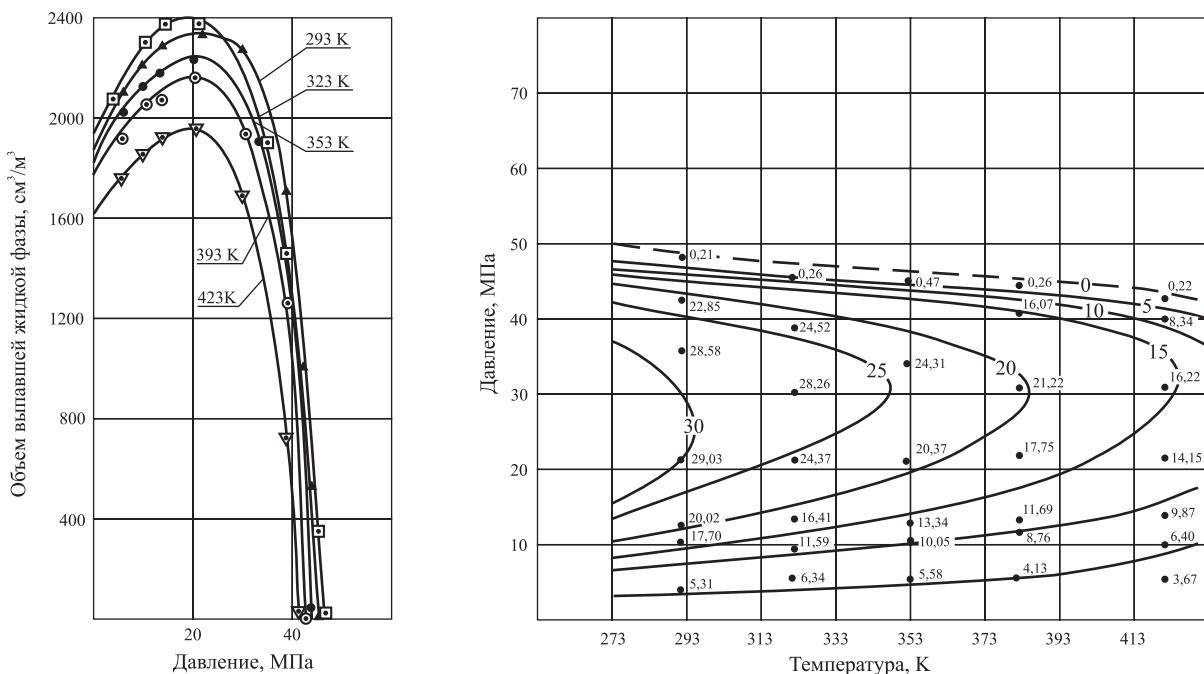


Рис. 5. Изотермы конденсации и фазовая диаграмма газожидкостной системы «метановый газ + углекислый газ + C_{5+в}»; содержание C_{5+в} – 944 г/м³

21,5 МПа (293 К), в то время как при содержании 800 г/м³ C_{5+в} эта разница изменяется от 10,0 (423 К) до 19,0 (293 К) МПа соответственно.

Углекислый газ оказывает влияние на интенсивность выпадения жидкой фазы при давлении максимальной конденсации (рис. 7), особенно в области высоких температур. Так, количество выпавшей жидкой фазы для системы «метановый газ + C_{5+в}» (содержание C_{5+в} – 800 г/м³) при температуре 423 К составляет 17,5 %, добавление в данную систему углекислого газа снижает содержание жидкой фазы до 7,5 %. Для той же системы при температуре 293 К содержание жидкой фазы снижается с 27,5 до 26,8 %.

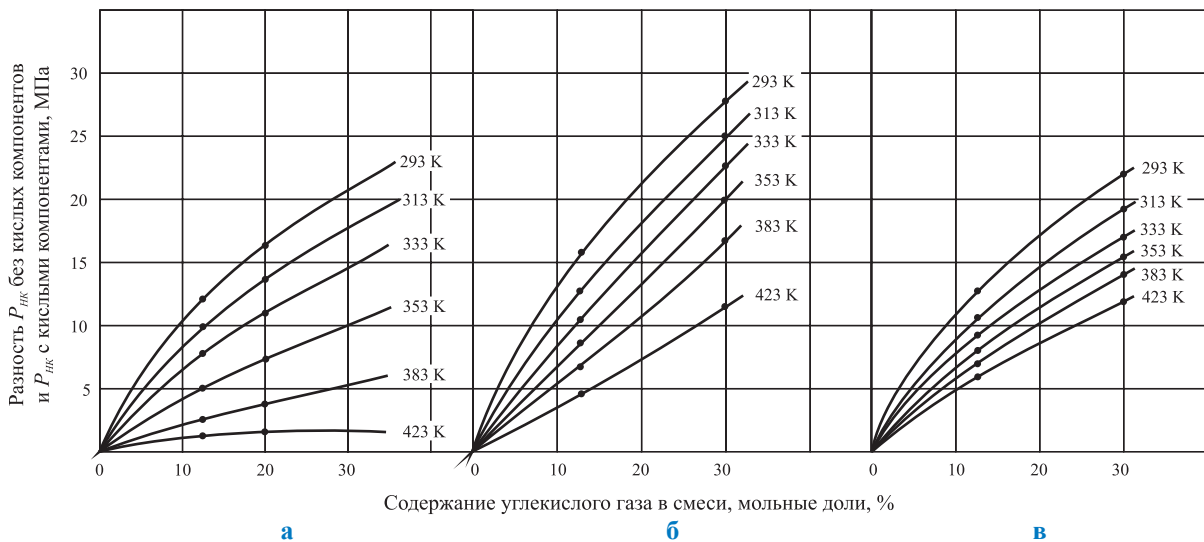


Рис. 6. Влияние углекислого газа на давление начала конденсации при различных температурах; содержание C_{5+в}: а – 190 г/м³; б – 375 г/м³; в – 800 г/м³

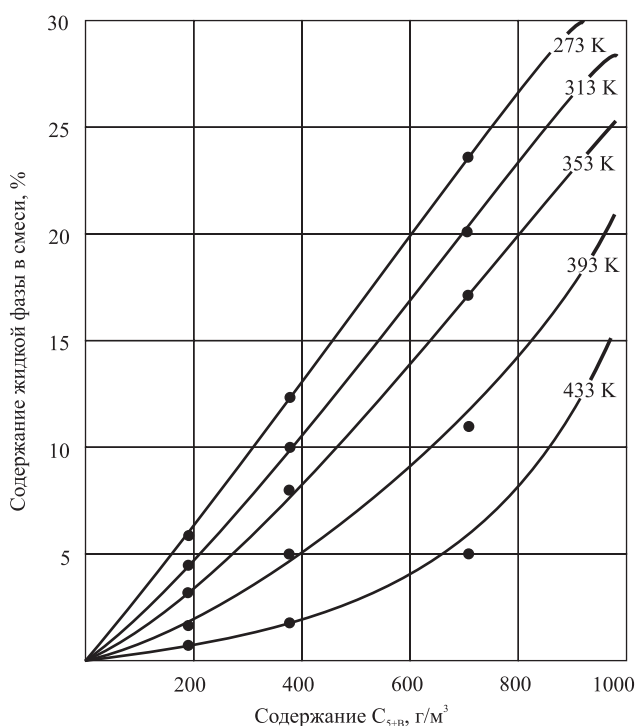


Рис. 7. Влияние содержания $C_{5+в}$ для систем «метановый газ + углекислый газ + $C_{5+в}$ » и температуры на выпадение жидкой фазы

Количественная оценка влияния сероводорода на фазовые характеристики газожидкостных смесей связана с техническими и методическими трудностями проведения экспериментов.

Информация по влиянию сероводорода, полученная расчетными методами, требует проверки и дополнений.

Для решения данной проблемы была проведена серия экспериментов по изучению влияния сероводорода на фазовые превращения газоконденсатных систем в различных термобарических условиях. Состав исследуемых смесей представлен в табл. 3.

Фазовые диаграммы, полученные в результате исследования смесей метанового газа, сероводорода и $C_{5+в}$, приведены на рис. 8–10.

Анализ фазовых диаграмм смеси метанового газа и сероводорода с различным содержанием конденсата $C_{5+в}$, а также сравнение с диаграммами углеводородных систем «метановый газ + $C_{5+в}$ » позволили отметить ряд особенностей фазового поведения систем со значительным содержанием сероводорода. Установлено следующее:

- высокая растворяющая способность сероводорода приводит к значительному снижению давлений начала конденсации, причем с уменьшением температуры это происходит более интенсивно. Например, снижение давления начала конденсации при растворении в углеводородной смеси сероводорода порядка 27 % при температуре 293 К и содержании $C_{5+в}$ в смеси 200, 400 и 600 г/м³ составляет 42,0, 63,0 и 56,0 МПа соответственно (рис. 11а), в то время как при температуре 383 К и таком же содержании $C_{5+в}$ – только 15,0, 35,0 и 30,5 МПа;
- подобное воздействие сероводорода на газожидкостные системы приводит к существенному изменению формы фазовых диаграмм по сравнению с диаграммами углеводородных систем. Характерной чертой полученных диаграмм является наличие криконденбар при температурах 383–433 К (см. рис. 8–10);
- интенсивность выпадения жидкой фазы при давлении максимальной конденсации зависит в основном от температуры смеси (рис. 11б). Уменьшение температуры способствует растворению сероводорода в выпавшей жидкой углеводородной фазе, поэтому объемы насыщенной жидкой фазы сероводородсодержащих систем при низких температурах могут превосходить объемы выпав-

Таблица 3

Составы газожидкостных систем «метановый газ + сероводород» с различным количеством $C_{5+в}$, % мольн.

Компоненты	Содержание $C_{5+в}$ в ГЖС, г/м ³		
	203	403	605
H ₂ S	28,28	27,61	26,98
CH ₄	61,96	60,25	58,64
C ₂ H ₆	1,35	1,28	1,23
C ₃ H ₈	0,89	0,82	0,74
C ₄ H ₁₀	0,30	0,28	0,27
$C_{5+в}$	3,66	6,45	9,07
N ₂	1,81	1,76	1,71
CO ₂	0,83	0,65	0,49

шей жидкости углеводородных систем с равным содержанием $C_{5+в}$ в 2,3 и более раз (рис. 11б). Следует отметить, что максимальная конденсация происходит при давлениях 15–20 МПа (рис. 11в);

- увеличение содержания в сероводородсодержащих системах $C_{5+в}$ (более 600 г/м³) приводит к появлению на их фазовых критических областей.

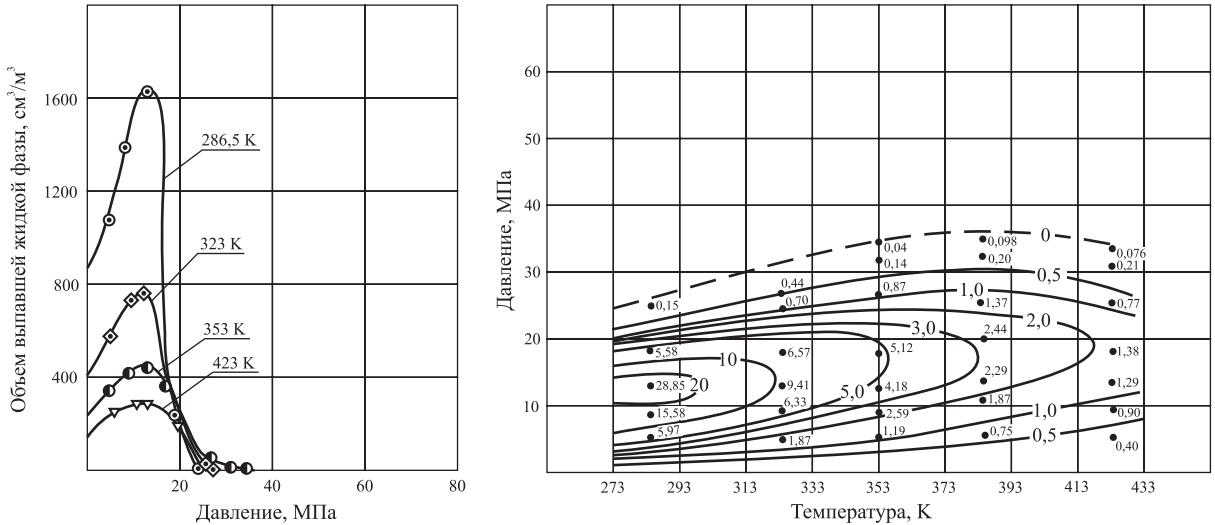


Рис. 8. Изотермы конденсации и фазовые диаграммы газожидкостной системы «метановый газ + сероводород + $C_{5+в}$ »; содержание $C_{5+в}$ – 202 г/м³

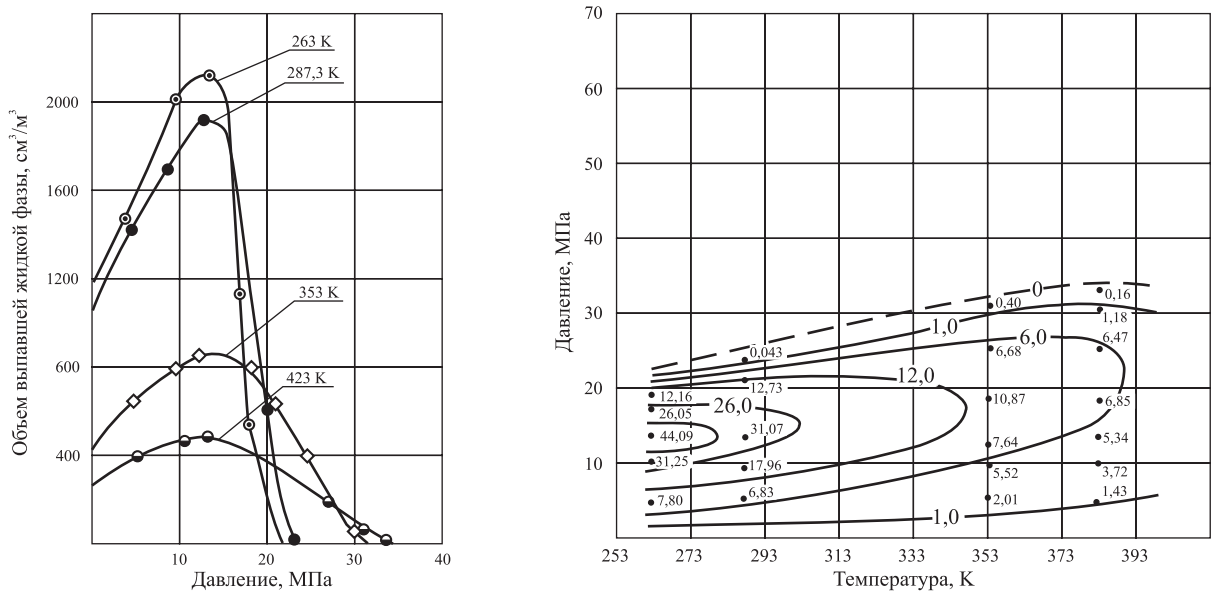


Рис. 9. Изотермы конденсации и фазовые диаграммы газожидкостной системы «метановый газ + сероводород + $C_{5+в}$ »; содержание $C_{5+в}$ – 403 г/м³

Сопоставление данных по влиянию сероводорода на давление начала конденсации, полученных экспериментальным и расчетным методами (см. рис. 1), наглядно демонстрирует их существенное различие, что указывает на необходимость корректировки расчетных методов оценки их влияния на фазовые переходы газожидкостных систем.

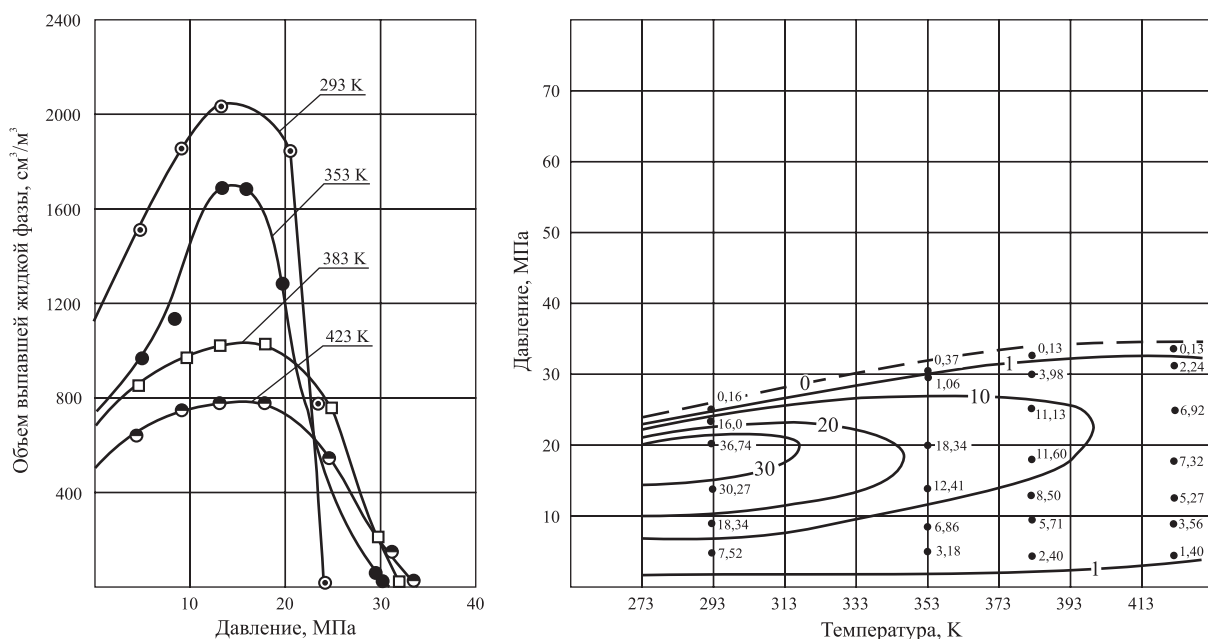


Рис. 10. Изотермы конденсации и фазовые диаграммы газожидкостной системы «метановый газ + сероводород + $C_{5+в}$ »; содержание $C_{5+в}$ – 605 г/м³

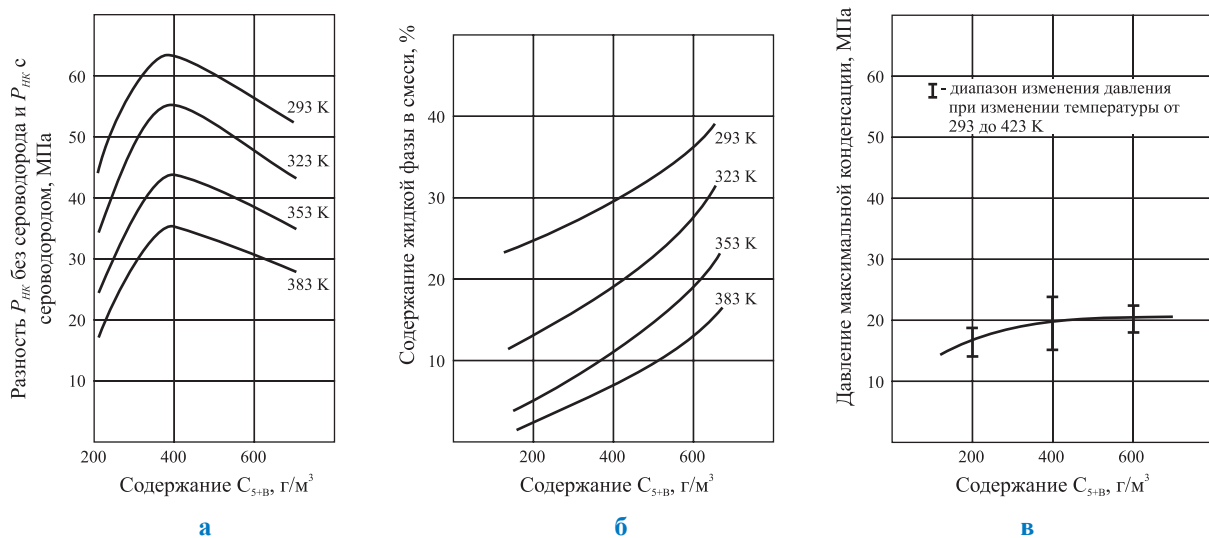


Рис. 11. Влияние сероводорода на фазовое поведение газожидкостной системы с различным содержанием $C_{5+в}$: а – на давление начала конденсации; б – на выпадение жидкой фазы при давлении максимальной конденсации; в – на давление максимальной конденсации

Проведенный анализ оценки влияния углекислого газа и сероводорода на давление начала конденсации углеводородных газожидкостных систем позволяет сделать следующие выводы.

1. Введение в газожидкостные системы, состоящие из метанового газа и $C_{5+в}$, углекислого газа в принципе не меняет формы полученных фазовых диаграмм. Лучшая растворяющая способность углекислого газа, по сравнению с метаном, способствует снижению давления начала конденсации, причем степень снижения зависит от содержания углекислого газа, $C_{5+в}$ и температуры.

2. Системы, содержащие углекислый газ в значительных количествах (до 30 % мольн.), ведут себя как ретроградные газоконденсатные, пока содержание $C_{5+в}$ в системе не достигнет порядка 1000 г/м^3 . Следовательно, при температурах до 253 К на фазовых диаграммах таких систем критические точки не наблюдаются. При этом в области давлений максимальной конденсации углекислый газ снижает интенсивность выпадения жидкой фазы. Особенно это заметно в области температур 353 К и выше.

3. Экспериментальные исследования фазового поведения сероводородсодержащих газожидкостных систем показали, что при введении в углеводородную систему сероводорода в количестве 25–30 % мольн. существенно меняется конфигурация фазовых диаграмм. Отличительной особенностью таких диаграмм является значительное снижение давлений начала конденсации, особенно в области низких температур. Влияние сероводорода на давление начала конденсации в 1,5–3,0 раза превосходит влияние углекислого газа.

4. Сероводород интенсивно растворяется в жидкой углеводородной фазе, поэтому объемы выпавшей насыщенной сероводородом жидкой фазы при давлении максимальной конденсации существенно превосходят объемы выпавшей жидкости углеводородных систем с равным содержанием $C_{5+в}$, особенно в области низких температур. При содержании $C_{5+в}$ в сероводородсодержащих системах порядка 600 г/м^3 содержание жидкой фазы достигает 40–45 %, следовательно, приближается к критическому. При дальнейшем увеличении содержания $C_{5+в}$ на фазовой диаграмме появляются критические области.

5. Сравнение результатов исследования влияния сероводорода на давление начала конденсации, полученных экспериментальным путем, с аналитическими данными указывает на их существенное различие. Это свидетельствует о необходимости корректировки методик аналитической оценки влияния сероводорода на фазовые переходы.

Список литературы

1. Гриценко А.И. Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем / А.И. Гриценко, И.А. Гриценко, В.В. Юшкин и др. – М.: Недра, 1995. – 432 с.
2. Гуревич Г.Р. Влияние неуглеводородных компонентов на величину давления начала конденсации / Г.Р. Гуревич, И.А. Леонтьев, Л.Я. Непомнящий // Газовая промышленность. – 1982. – № 9. – С. 23–24.
3. Лапшин В.И. Технология проведения и результаты газоконденсатных исследований на месторождениях с высоким содержанием сероводорода и двуокиси углерода: обз. инф. / В.И. Лапшин, Г.Р. Гуревич, А.И. Брусиловский и др. – М.: ВНИИЭГазпром, 1988. – 34 с. – (Серия «Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений»).
4. Леонтьев И.А. Влияние различных компонентов на давление начала конденсации пластовых смесей / И.А. Леонтьев, Л.Я. Непомнящий // в кн.: Теория и практика разработки газовых и газоконденсатных месторождений с низкопроницаемыми коллекторами. – М., 1987. – С. 109–113.
5. Маргулов Р.Д. Разработка месторождений со сложным составом газа / Р.Д. Маргулов, Р.И. Вяхирев, И.А. Леонтьев и др. – М.: Недра, 1988. – 264 с.
6. Островская Т.Д. Исследования газоконденсатных смесей, содержащих N_2 , H_2S , CO_2 / Т.Д. Островская, И.А. Гриценко // Газовая промышленность. – 1983. – № 8. – С. 31–32.
7. Островская Т.Д. Метод внесения поправок по влиянию углекислого газа на фазовые превращения пластовых систем / Т.Д. Островская, А.И. Гриценко, В.И. Желтовский // Газовая промышленность. – 1988. – № 1. – С. 44–45.
8. Al-Sahhaf T. Liquid-vapor equilibria in the $N_2+CO_2+CH_4$ system / T. Al-Sahhaf, A. T. Kidnay, E.D. Sloan // Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals. – 1983. – № 4. – P. 372–380.
9. Гуревич Г.Р. Расчет парожидкостного равновесия пластовых смесей месторождений природных газов по уравнению состояния / Г.Р. Гуревич, А.И. Брусиловский // Газовая промышленность. – 1983. – № 3. – С. 48–50.
10. Анализ результатов газоконденсатных исследований и прогнозирования фазового состояния пластовой смеси Астраханского месторождения // Геология, бурение и разработка газовых и морских нефтяных месторождений. – М.: ВНИИГазпром. – 1984. – № 12. – С. 1–3.