

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УВ СМЕСЕЙ

Оригинальная статья

УДК 622.276+536.715

<https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2024-15-2.art1>

Эвристический алгоритм расчета компонентного состава газа рекомбинации без адаптированного уравнения состояния

Р.В. Бондарев, И.Р. Сираева, Г.Д. Сергеев ✉, А.И. Валеева, А.И. Сафиуллина, А.А. Лобанов
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Аннотация. *Актуальность.* Для проведения лабораторных исследований проектов газовых методов увеличения нефтеотдачи необходим большой объем пластовой системы. Зачастую его восполнение глубинными и/или сепараторными пробами экономически нецелесообразно. Поэтому возникает задача рекомбинации флюида из устьевого пробы жидкости и имитатора природного газа. *Цель работы.* Рассчитать компонентный состав газа рекомбинации в условиях поставленной задачи. *Материалы и методы.* Эвристический алгоритм расчета использует инструменты: моделирования, обратных задач физики, теории множеств, математического программирования. Особое внимание уделено его эмпирическому и теоретическому обоснованию. *Результаты.* В работе рассмотрены ограничения термодинамического метода. Обозначены и обоснованы условия решаемой задачи. Сформулирован и выведен прикладной алгоритм решения. Экспериментально подтверждена его эффективность для нефтяных систем. *Выводы.* Работа будет интересна специалистам в области лабораторных исследований проектов газовых методов увеличения нефтеотдачи. Дискуссионными остаются вопросы о повышении точности прикладного алгоритма и его дальнейшего развития.

Ключевые слова: газовые методы увеличения нефтеотдачи, имитатор природного газа, компонентный состав, материальный баланс, модель пластового флюида, пробоподготовка, рекомбинированная проба, устьевая проба, фильтрационные исследования

Финансирование: работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FZSM-2023-0014.

Для цитирования: Бондарев Р.В., Сираева И.Р., Сергеев Г.Д., Валеева А.И., Сафиуллина А.И., Лобанов А.А. Эвристический алгоритм расчета компонентного состава газа рекомбинации без адаптированного уравнения состояния // Актуальные проблемы нефти и газа. 2024. Т. 15, № 2. С. 97–121. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2024-15-2.art1>

✉ Сергеев Георгий Дмитриевич, e-mail: gdm.sergeev@gmail.com

© Бондарев Р.В., Сираева И.Р., Сергеев Г.Д., Валеева А.И., Сафиуллина А.И., Лобанов А.А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Введение

В 2021 г. перед авторами была поставлена задача покомпонентного восстановления пробы пластовой нефти для исследования проекта газового метода увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов. Согласно программе исследований, рекомбинированная проба необходима для проведения фильтрационных исследований в образцах керна, насыпных моделях и тонкой трубке. Восполнение необходимого объема флюида глубинными и/или сепараторными пробами признано нецелесообразным. Исходный комплект проб представлен устьевой дегазированной нефтью.

Для решения поставленной задачи авторы определили исходные данные: компонентный состав, молярную массу и плотность предоставленной пробы; компонентный состав, молярную массу и газосодержание пластовой нефти. Определение компонентного состава газа рекомбинации флюида из устьевой пробы жидкости и имитатора природного газа – цель настоящей работы.

Аналитическое решение поставленной задачи авторами не найдено. Поэтому проведена «тестовая» рекомбинация, в которой газообразные при стандартных условиях компоненты использованы для приготовления синтетической газовой смеси, а жидкие при этих же условиях добавлены в устьевую пробу из лабораторного дозатора. В результате оценки качества приготовленной пробы выявлены значительные погрешности процедуры. Поэтому для упрощения задачи при повторной рекомбинации все необходимые компоненты добавлены исключительно в имитатор природного газа. Полученная в результате смешения

синтетического газа и устьевой пробы нефти система признана представительной для проведения фильтрационных исследований.

Результаты научно-исследовательской деятельности авторы обобщили в эвристическом алгоритме расчета компонентного состава газа рекомбинации. Так как точное решение не найдено, предложенный метод является практическим и основан на сборе и анализе экспериментальных данных. В настоящей работе приведены: теоретическое обоснование отсутствия аналитического решения, общие вопросы процесса моделирования пластовых флюидов, пошаговая реализация алгоритма и результаты его применения.

1. Постановка задачи

В лаборатории имитатор природного газа готовят гравиметрическим методом согласно ГОСТ Р ИСО 6142-2008 «Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод». Сущность метода заключается в переводе под давлением исходных газов в баллон с итоговой смесью. Количество введенных газообразных компонентов определяют взвешиванием после каждого добавления. Потребные массы компонентов рассчитывают по формуле

$$m_i = \frac{y_i^V M_i}{\sum_{j=1}^N y_j^V M_j} m_f, \quad (1)$$

где y_i^V и y_j^V – мольные доли i -го и j -го компонентов в газовой смеси, д. ед.;

M_i и M_j – молярные массы i -го и j -го компонентов в газовой смеси, г/моль;

m_i и m_f – массы i -го компонента и баллона со смесью, г;

N – количество компонентов в газовой смеси.

Так как стандартом регламентировано приготовление газовых смесей с заданной точностью, рассмотрим важные для исследования источники неопределенности.

Молярные массы компонентов.

Имитатор природного газа состоит из химически чистых нормальных алканов, изотопный состав и свойства которых отличаются от фракций с единым углеродным числом в составе природного газа. Для характеристики компонентов авторы используют:

– ГОСТ 31369-2008 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава» или ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основании компонентного состава» для молярных масс M_i чистых компонентов;

– Катц и др. [1] для молярных масс M_i фракций с единым углеродным числом;

– Полинг и др. [2] для критических свойств $P_{c,i}$ и $T_{c,i}$, ацентрического фактора ω_i и температур кипения $T_{b,i}$ чистых компонентов и фракций с единым углеродным числом.

Фракции с единым углеродным числом определяют методом газовой хроматографии: количество фракции соответствует площади под диаграммой изменения сигнала детектора от времени адсорбции. Интервал интегрирования сигнала соответствует времени адсорбции n -алкана. Вышедшие в этом промежутке компоненты также считают этим алканом. Из этого следует, что образуются два в математическом смысле множества компонентов: для имитатора природного газа и самого природного газа.

Обозначим множество компонентов природного газа \hat{V} , а его имитатора – V . Тогда

в знаменателе формулы (1) суммирование осуществляется от $j = 1$ до $j = |V|$, где $|V|$ – мощность множества V , т. е. количество элементов в нем. Если \hat{V} и V равны, неопределенность складывается из-за различия соответствующих свойств компонентов в них.

Молярные доли компонентов. Конечное давление в баллоне и процедура его заполнения зависят от состава имитатора природного газа. По кривым давлений насыщенных паров компонентов определяют давления, при которых газы можно использовать без их конденсации. Максимальное давление заполнения используемого баллона ограничивает конечное количество смеси и концентрации компонентов в ней. Значения y_i^V должны находиться в диапазонах, установленных ГОСТ 31371.7-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов» или ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов». В ином случае аналитический расчет неопределенностей для концентраций компонентов не стандартизирован, что не позволит приготовить смесь с заданной точностью.

2. Термодинамическое решение

Общепризнанный способ достижения цели исследования – расчет парожидкостного равновесия для изолированной термодинамической системы. Если в такой системе паровая и жидкая фазы находятся в контакте, то они находятся и в равновесии.

В общем случае признаки достижения равновесия системы:

- механическое равновесие:

$$p^V = p^L,$$

где p^V и p^L – давления в паровой и жидкой фазах, МПа;

- термическое равновесие:

$$T^V = T^L,$$

где T^V и T^L – температуры в паровой и жидкой фазах, К;

- химическое равновесие:

$$(f_i^V)_{mix} = (f_i^L)_{mix}, \quad (2)$$

где $(f_i^V)_{mix}$ и $(f_i^L)_{mix}$ – летучести i -го компонента смеси в газообразном и жидком состояниях, МПа.

Равенство (2) записано для i от $i = 1$ до $i = |S|$, где S – множество компонентов в составе насыщененной системы:

$$S = V \cup L, \quad (3)$$

где V – множество компонентов в составе паровой фазы;

L – множество компонентов в составе жидкой фазы.

Т. е. насыщененная система состоит из всех тех компонентов, что присутствуют в равновесных фазах. Для приблизительных расчетов паровую фазу считают идеальным газом, а жидкую – идеальным раствором. В таком случае парциальные давления компонентов в них описывают законы Рауля

и Дальтона соответственно. Так как фазы находятся в равновесии, их парциальные давления и летучести равны, что позволяет объединить условия равновесия:

$$\frac{y_i^V}{y_i^L} = \frac{p_{sat,i}}{p^V} = \frac{(f_i^L)_{pure}}{(f_i^V)_{pure}} = K_i, \quad (4)$$

где y_i^L – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе, д. ед.;

$p_{sat,i}$ – давление насыщененных паров для i -го компонента;

$(f_i^L)_{pure}$ и $(f_i^V)_{pure}$ – летучести чистого i -го компонента в газообразном и жидком состояниях;

K_i – константа парожидкостного равновесия для i -го компонента.

Согласно общему началу термодинамики рассматриваемая система не может самопроизвольно выйти из состояния термодинамического равновесия. Т. е. она не обменивается веществом с окружающей средой. Запишем условие сохранения вещества для двухфазного равновесия:

$$n^S = n^V + n^L, \quad (5)$$

где n^S – количество молей насыщененной системы, моль;

n^V – количество молей в паровой фазе, моль;

n^L – количество молей в жидкой фазе, моль.

Из определения концентраций компонентов в составе флюида следует, что

$$\sum_{i=1}^{|S|} y_i^S = \sum_{i=1}^{|S|} y_i^V = \sum_{i=1}^{|S|} y_i^L = 1, \quad (6)$$

где y_i^S – мольная доля i -го компонента в насыщененной системе.

Подставим (6) в (5) и запишем уравнение материального баланса фаз для i -го компонента:

$$n^S y_i^S = n^V y_i^V + n^L y_i^L. \quad (7)$$

Ограничения, накладываемые выражениями (4) и (7), гласят, что n^S суммарных молей системы с составом y_i^S сепарируются на n^V молей пара с составом y_i^V и n^L молей жидкости с составом y_i^L без потери вещества или химического изменения компонентов.

Для численного решения задачи парожидкостного равновесия эти выражения объединяют в систему и принимают $n^S = 1$ (моль). Так как сумма долей компонентов равна единице,

$$\sum_{i=1}^{|S|} (y_i^V - y_i^L) = 0.$$

Для решения равенства составляют равновесные функции.

Функция Рачфорда [3] для расчета числа молей паровой фазы:

$$h(n^V) = \sum_{i=1}^{|S|} \frac{(K_i-1)y_i^S}{1+n^V(K_i-1)} = 0. \quad (8)$$

Функция Холланда [3] для расчета числа молей жидкой фазы:

$$g(n^L) = \sum_{i=1}^{|S|} \frac{y_i^S}{1-n^L\left(1-\frac{1}{K_i}\right)} - 1 = 0. \quad (9)$$

Полученные из равновесных функций y_i^S , y_i^V и y_i^L проверяют на фазовую стабильность. При устойчивом парожидкостном равновесии значение свободной энергии Гиббса системы является наименьшим. Т. е. касательная к поверхности энергии Гиббса проходит через точки, соответствующие равновесным фазам [4].

Для термодинамического решения справедливо условие химического равновесия, так как летучесть – это изменение энергии Гиббса при переходе компонентов из жидкого состояния в парообразное. Для физического решения справедливо условие, основанное на уравнении материального баланса фаз и компонентов [4]:

$$y_i^L < y_i^S < y_i^V. \quad (10)$$

3. Эвристическое решение

По мнению авторов, выражение мольных долей y_i^V из равновесных функций не решает поставленную задачу:

- Не существует операции, обратной объединению множеств (3).

- Имитатор природного газа состоит из алканов нормального строения, а дегазированная проба жидкости и природный газ от С6 – из фракций с единым углеродным числом. Переход компонентов из жидкой фазы в газообразную сопровождается химическим изменением компонентов.

- Полученные значения y_i^V могут создавать временную и экономическую нагрузку на лабораторию или быть недоступными для гравиметрического метода. Например, количество рассчитанной газовой смеси в баллоне окажется недостаточным для рекомбинации насыщенной системы. Использование нескольких баллонов со смесью увеличит сложность, стоимость и продолжительность исследований.

Ниже будет показано, что для реальных флюидов условие физического решения не выполняется. В сочетании с нарушением условия химического равновесия решение равновесных функций кажется непредсказуемым.

– В некоторых случаях количества фаз в материальном балансе не отображают их реального равновесия. Например, если данные представлены с соседней скважины или после изменения пластового флюида с момента крайнего его исследования.

Из вышесказанного авторы делают вывод, что имитатор природного газа не является равновесной паровой фазой. Дегазированная проба жидкости не является равновесной жидкой фазой. Между ними отсутствуют контакт и равновесие, и их соотношение невозможно определить аналитически.

3.1. Композиция системы

Рассмотрим задачу, обратную поставленной. Т. е. известны составы и свойства дегазированных фаз и необходимо рассчитать состав насыщенной системы. В лаборатории мольные доли y_i^S определяют по результатам стандартной сепарации [5].

Сосуд равновесия, сепаратор и газометр – изолированная в механическом отношении термодинамическая система. Такая система не обменивается энергией с внешней средой путем совершения работы. Т. е. сепарированные из сосуда равновесия компоненты остаются в жидкости из сепаратора и в газе из газометра. Последние находятся в контакте и стремятся к равновесию. Поэтому сепарированные фазы стабилизируют при термобарических условиях окружающей среды. Если данные условия не соответствуют стандартным (20 °С, 101,325 кПа), то допускают измерения объемов фаз при комнатной или близкой к ней температуре и текущем атмосферном давлении [5]. Таким образом, компоненты распределены между жидкостью и паром в соответствии с константами равновесия.

Рассчитаем компонентный состав насыщенной системы массовым методом.

Для дальнейшего изложения назовем выражения (11)–(13) – «композиция системы»¹.

Пересчитаем газосодержание из $\text{м}^3/\text{м}^3$ в $\text{кг}/\text{кг}$:

$$R = R_v \frac{D_{stc}^V}{D_{stc}^L}, \quad (11)$$

где R – газосодержание, $\text{кг}/\text{кг}$;

R_v – объемное газосодержание, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

D_{stc}^V и D_{stc}^L – плотности газа и жидкости при стандартных условиях, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Содержание i -го компонента в паровой фазе на 1 кг жидкой фазы при стандартных условиях – Rw_i^V (кг). Содержание этого же компонента в 1 кг жидкой фазы – $1 \cdot w_i^L$ (кг). Масса исходной системы на 1 кг жидкой фазы при стандартных условиях – $R + 1$ (кг). Составим равенство:

$$\sum_{i=1}^{|S|} (Rw_i^V + w_i^L) = R + 1,$$

где w_i^V и w_i^L – массовые доли i -го компонента в газе и жидкости, д. ед.

Разделим обе части на $R + 1 \neq 0$:

$$\frac{\sum_{i=1}^{|S|} (Rw_i^V + w_i^L)}{R + 1} = 1.$$

По определению $\sum_{i=1}^{|S|} y_i^S = 1$, что эквивалентно

$$\frac{\sum_{i=1}^{|S|} (Rw_i^V + w_i^L)}{R + 1} = \sum_{i=1}^{|S|} w_i^S,$$

где w_i^S – массовые доли i -го компонента в насыщенной системе, д. ед.

¹ Термин «композиция» использован в значении составления целого из частей.

Выразим массовую долю i -го компонента в системе:

$$w_i^S = \frac{Rw_i^V + w_i^L}{1+R}. \quad (12)$$

Число молей в $R + 1$ (кг) системы:

$$n^S = \sum_{i=1}^{|S|} \frac{Rw_i^V + w_i^L}{M_i} = \frac{R}{M^V} + \frac{1}{M^L},$$

где M^V и M^L – молярные массы газа и жидкости, кг/кмоль.

По определению мольные доли компонентов в системе:

$$y_i^S = \frac{1}{n^S} \left(\frac{Rw_i^V + w_i^L}{M_i} \right). \quad (13)$$

3.2. Декомпозиция по жидкой фазе

Из композиции системы видно, что искомые в обратной задаче y_i^S зависят от компонентных составов фаз и их соотношения. Последнее является одним из основных свойств насыщенного флюида, которое используют для его физической рекомбинации. Так как для сравнения насыщенных систем между собой и их классификации объемы сепарированных фаз приводят к стандартным условиям [5], приравняем газосодержание R_v к заданному значению и зафиксируем его. Доступными для изменения остаются компонентные составы сепарированных фаз.

При решении прямой задачи известны w_i^L по результатам газохроматографических исследований предоставленной дегазированной пробы жидкости. Предположим, что она является сепарированной жидкой фазой для композиции насыщенной системы. При стандартной сепарации ее состав в основном представлен фракциями с единым углеродным числом от C_6 и больше

по углеродному числу. Сепарированный газ и имитатор природного газа в основном состоят из неуглеводородных компонентов и n -алканов до C_6 . В ГОСТ 31369-2008 и ГОСТ 31369-2020 состав газовой смеси ограничен C_{10} и C_{15} соответственно. При анализе лабораторной практики авторы выявили, что состав газа стандартной сепарации в основном ограничен C_9 . Т. е. для изменения значений y_i^S достаточно изменять концентрации компонентов в сепарированном газе.

Выразим w_i^V из (12):

$$w_i^V = w_i^S + \frac{w_i^S - w_i^L}{R}. \quad (14)$$

Определим y_i^V по формуле:

$$y_i^V = \frac{\frac{w_i^V}{M_i}}{\sum_{i=1}^{|V|} \left(\frac{w_i^V}{M_i} \right)}. \quad (15)$$

Для дальнейшего изложения назовем выражение (14) – «декомпозиция по жидкой фазе»². Значение R получим по формуле (11) из значения R_v , которое ранее приняли постоянным. В таком случае для расчета компонентного состава имитатора природного газа необходимо знать его плотность D_{stc}^V . Запишем выражение материального баланса стандартной сепарации:

$$b_{res} = \frac{R_v D_{stc}^V - D_{stc}^L}{D_{res}^S},$$

где b_{res} – объемный коэффициент при пластовых условиях, д. ед.;

D_{res}^S – плотность насыщенной системы при пластовых условиях, кг/м³.

² Термин «декомпозиция» использован в значении разделения целого на части.

Выразим D_{stc}^V :

$$D_{stc}^V = \frac{b_{res} D_{res}^S - D_{stc}^L}{R_v} \quad (16)$$

Однако материальный баланс стандартной сепарации вкладывает дополнительную неопределенность в (16). На момент подготовки к рекомбинации системы ее плотность и объемный коэффициент могут быть неизвестны. В ином случае, варьирование значений составов и свойств дегазированных фаз в ходе исследований добавляет неопределенность в расчет. Дегазированная жидкость не будет соответствовать устьевой пробе. Объяснение этому было дано в начале раздела. Следовательно, если будут получены реальные данные, то их величины не будут равны составу и свойствам планируемой пробы.

Так как полученные y_i^V принадлежат имитатору природного газа, они доступны для гравиметрического метода. Следовательно, они доступны для анализа методом газовой хроматографии.

Свойства природного газа, состав которого определен по ГОСТ 31371.7-2008 или ГОСТ 31371.7-2020, рассчитывают по ГОСТ 31369-2008 или ГОСТ 31369-2021 соответственно. Такой газ имеет конечный состав и его свойства аддитивны по составу:

$$M^V = \sum_{i=1}^{|V|} y_i^V M_i.$$

$$D_{stc}^{ideal} = \frac{M^V P_{stc}}{T_{stc} R_{const}},$$

где D_{stc}^{ideal} – плотность идеального газа при стандартных условиях, кг/м³;

P_{stc} и T_{stc} – стандартные давления в кПа и температура в К;

R_{const} – универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹.

$$Z_{stc} = 1 - \left(\sum_{i=1}^{|V|} y_i^V \sqrt{S_{stc,i}} \right)^2, \quad (17)$$

где Z_{stc} – коэффициент сверхсжимаемости газа при стандартных условиях;

$S_{stc,i}$ – коэффициент суммирования i -го компонента при стандартных условиях.

Так как композицию системы рассчитывают для фаз при стандартных условиях, то и коэффициенты суммирования в формуле (17) соответствуют им.

$$\bar{D}_{stc}^V = \frac{D_{stc}^{ideal}}{Z_{stc}}, \quad (18)$$

где \bar{D}_{stc}^V – плотность реального газа при стандартных условиях, кг/м³.

Для расчета y_i^V по декомпозиции по жидкой фазе необходимо знать плотность газовой смеси. Для расчета \bar{D}_{stc}^V по составу необходимо его определить.

3.3. Релевантные свойства

Несмотря на то, что декомпозиция по жидкой фазе является прямой задачей относительно цели исследования, она является обратной задачей относительно композиции системы. Одним из признаков обратных задач является необходимость определения недостающих для однозначного решения условий [6]. В рассматриваемом случае известен результат – рекомбинированная проба пластового флюида. Неизвестными являются исходные данные – состав имитатора природного газа и его количество на единицу устьевой пробы жидкости. Добавленными условиями к задаче являются предположение о том, что w_i^L в декомпозиции по жидкой фазе принадлежат устьевой пробе жидкости, и что принятое газосодержание постоянно и равно заданному значению.

Однако задача все еще поставлена некорректно в том смысле, что для нее

существует множество решений, среди которых необходимо выделить единственное.

Для поиска решения конкретизируем результат исследовательской деятельности – модель флюида, которая воспроизводит его свойства, но не является им [7, с. 25–42]:

$$\lambda(\text{Spec}, \text{RecF}, \text{ResF}) \& \sigma(\text{RecF}) < \sigma(\text{ResF}), \quad (19)$$

где λ – тернарное модельное отношение;
Spec – специалист, который рассматривает рекомбинированную пробу как модель пластового флюида;
RecF и *ResF* – рекомбинированная проба и пластовый флюид;
 $\sigma(\text{RecF})$ и $\sigma(\text{ResF})$ – области релевантных свойств рекомбинированной пробы и пластового флюида.

Представленное выражение описывает модельное отношение для отображения структуры на структуру. Т. е. *RecF* является моделью *ResF* только тогда, когда *Spec* может выделить для них общие релевантные свойства $\sigma(\text{RecF})$. Из чего следует, что не существует внутренне присущих свойств, которые делали бы рекомбинированную пробу моделью насыщенной системы. Это позволяет расширять область релевантных свойств, добавляя новые условия к задаче до достижения единственного решения.

Важно отметить, что в модельном отношении $\sigma(\text{RecF})$ меньше $\sigma(\text{ResF})$. Если рекомбинированная проба столь же богата свойствами, что и насыщенная система, то она является ею. Что невозможно из-за отсутствия идеальных процессов в исследовательской и промышленной деятельности. Перенасыщение *RecF* релевантными свойствами также недопустимо, так как может привести к обнаружению у нее новых свойств, которые отсутствуют у *ResF*. Это значительно снижает способность рекомбинированной пробы воспроизводить

насыщенную систему и сказывается на результатах исследований.

В настоящей работе *Spec* – авторы; *RecF* и *ResF* – рекомбинированная проба и модель заданной насыщенной системы соответственно. Для расчета y_i^V необходимо выделить единственное решение на основании $\sigma(\text{RecF})$. При добавлении новых свойств в область релевантных добавляются и новые условия в обратную задачу. Для определения $\sigma(\text{RecF})$ рассмотрим процесс физической рекомбинации.

Рекомбинированную пробу получают при смешении имитатора природного газа и дегазированной пробы жидкости. Для определения количества этих фаз опираются либо на газосодержание смеси, либо на ее давление насыщения. В любом из случаев избыточное воспроизведение одного свойства влияет на отклонение другого. Многократные определения самих свойств увеличивают экономические и временные затраты на исследования. Авторы определили одним из релевантных свойств компонентный состав *ResF*. Мету близости свойства выразим через корень среднеквадратичной разности мольных долей компонентов в *ResF* и *RecF*:

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{|\hat{S}|} \sum_{i=1}^{|\hat{S}|} (y_i^{\hat{S}} - y_i^S)^2}, \quad (20)$$

где ξ – метрика;

\hat{S} – заданное множество компонентов в пластовом флюиде;

$y_i^{\hat{S}}$ – заданная мольная доля i -го компонента, д. ед.

Заменяем S в (14) на \hat{S} . Предпочтительное решение можно определить, опираясь на метрику ξ и количество требуемого имитатора природного газа. Т. е. необходимо перебирать значения D_{stc}^V до достижения компромисса между доступным количеством газовой смеси и приемлемой величиной ξ . Для автоматизации процесса перебора значений авторы используют итерационные методы. В общем случае для реализации последних необходимо определить целевой параметр, целевую функцию и интервал поиска оптимального решения.

3.4. Целевая функция

Авторы рассматривают D_{stc}^V как целевой параметр. Интервал поиска решения ограничен интервалом $[0,083752; 2,4958]$, где границы интервала – плотности H_2 и NC_4 при стандартных условиях. Их значения получены из NIST REFPROP³. Неопределенной остается целевая функция.

Для примера рассмотрим первый шаг метода Ньютона–Рафсона. Первое приближение $D_{stc,0}^V$ получим из выражения материального баланса стандартной сепарации или возьмем случайным образом из указанного раннее интервала. Подставим $D_{stc,0}^V$ в выражение (11) и рассчитаем R_0 соответственно. Проведем декомпозицию по жидкой фазе и получим $y_{i,0}^V$.

Ранее уже было сказано, что для реальных флюидов условие (10) не выполняется. В следующем разделе авторами

экспериментально подтверждено существование ситуаций, в которых значения $y_{i,0}^V$ для некоторых компонентов принимают отрицательные значения. Их зануление нарушает материальный баланс фаз и компонентов и приводит к тому, что сумма $y_{i,0}^V$ не равна единице. Для разрешения последнего авторы нормируют значения массовых долей:

$$\bar{w}_{i,0}^V = \frac{w_{i,0}^V}{\sum_{i=1}^{|S|} w_{i,0}^V}, \quad (21)$$

где $\bar{w}_{i,0}^V$ – нормализованная массовая доля i -го компонента в газе при первой итерации метода Ньютона–Рафсона, д. ед.;

$w_{i,0}^V$ – исходная доля i -го компонента в газе на первом шаге метода Ньютона–Рафсона, д. ед.

Заменяем w_i^V на $\bar{w}_{i,0}^V$ в (15) и рассчитаем $\bar{y}_{i,0}^V$ соответственно. Затем рассчитаем плотность $\bar{D}_{stc,0}^V$ по составу. С одной стороны, $D_{stc,0}^V$ определена первым приближением метода Ньютона–Рафсона. С другой стороны, $\bar{D}_{stc,0}^V$ аддитивна по составу. Для физически приемлемого решения оба значения должны быть равны. Представим это в виде целевой функции

$$\Theta = \frac{D_{stc,0}^V - \bar{D}_{stc,0}^V}{\bar{D}_{stc,0}^V} \cdot 100 = 0, \quad (22)$$

где Θ – целевая функция;

$D_{stc,0}^V$ – предположенная на первом шаге метода Ньютона–Рафсона плотность газа, кг/м³;

$\bar{D}_{stc,0}^V$ – полученная на первом шаге метода Ньютона–Рафсона по составу плотность газа, кг/м³.

³ Lemmon E.W., Bell I.H., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP, Version 10.0. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2018. <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>

Подробный анализ функции представлен в следующем разделе. Нулем функции на отрезке $[0,083752; 2,4958]$ является искомое единственное решение для некоторого множества компонентов V . Следующее приближение определим из геометрической интерпретации метода. Для этого построим касательную к функции в текущей точке, для которой найдем пересечение с осью абсцисс. Для j -го шага метода

$$\Theta'(D_{stc,j}^V) = \frac{\Theta(D_{stc,j}^V) - 0}{D_{stc,j+1}^V - D_{stc,j}^V},$$

где $\Theta'(D_{stc,j}^V)$ – производная целевой функции на j -м шаге метода Ньютона–Рафсона;

$\Theta(D_{stc,j}^V)$ – значение целевой функции на j -м шаге метода Ньютона–Рафсона;

$D_{stc,j}^V$ – предположенная на j -м шаге метода Ньютона–Рафсона плотность газа, кг/м^3 .

Выразим $D_{stc,j+1}^V$:

$$D_{stc,j+1}^V = D_{stc,j}^V - \frac{\Theta(D_{stc,j}^V)}{\Theta'(D_{stc,j}^V)}.$$

Целевая функция сложна для расчета дифференциала первого порядка. Выразим производную из ее определения. Так как дифференциал – это предел отношения приращения функции к приращению ее аргумента, когда приращение аргумента стремится к нулю, – предел отношений приращений вычислим по формуле:

$$\Theta'(D_{stc,j}^V) = \frac{\Theta(D_{stc,j}^V + \epsilon) - \Theta(D_{stc,j}^V)}{\epsilon},$$

где ϵ – бесконечно малое приближение.

Определим критерий останова метода через меру сходимости

$$|\Theta(D_j^V)| < \tau,$$

где τ – мера сходимости.

Без расчета неопределенности количество знаков после запятой для плотности определено в ГОСТ 31369-2008 и составляет 4 знака. По этой причине авторы рекомендуют следующие значения: $\tau = 0,0001$ и $\epsilon = 0,00001$. Используем соответствующие D_j^V значения $\bar{w}_{i,j}^V$ для математической композиции системы из предполагаемого имитатора природного газа и устьевого пробы жидкости. Для расчета ξ полученные значения $\bar{y}_{i,j}^S$ подставим в (20).

3.5. Функция принадлежности

Неопределенным остается множество компонентов V в неравенстве (10). Напомним, что не существует операции, обратной объединению множеств (3). Поэтому авторы рассматривают V как нечеткое множество [8], которое задано функцией принадлежности

$$\mu_V(\hat{s}) = \begin{cases} 1, & \hat{s} \in V, \\ 0, & \hat{s} \notin V, \end{cases} \quad (23)$$

где $\mu_V(\hat{s})$ – функция принадлежности.

Накладываемые ею ограничения гласят, что если компонент не принадлежит насыщенной системе, то он и не принадлежит имитатору природного газа. Например, если в рекомбинируемой пробе нет H_2S , то и в газовой смеси его не должно быть.

Функция принадлежности также позволяет исключить из расчета компоненты, для которых мольные доли отрицательны по условию (10). Кроме того, модельное отношение позволяет *Spec* исключать компоненты при условии, что ξ остается релевантным свойством. Например, если в насыщенной системе концентрации H_2 и He незначительны, то их исключение из состава имитатора природного газа упростит процесс его приготовления и не окажет сильного влияния на поиск единственного решения.

4. Апробация

Эвристический алгоритм поиска y_i^V состоит из: функции принадлежности (23); целевой функции (22), релевантных свойств и потребного количества газовой смеси. Корень Θ позволяет получить единственное решение для некоторой $\mu_V(\xi)$. На основании ξ и требованиях гравиметрического метода *Spec* составляет функцию принадлежности для решения поставленной задачи.

Алгоритм основан на задаче обратной композиции насыщенной системы по результатам стандартной сепарации в лаборатории. Дополнительные условия для решения обратной задачи: предоставленную устьевую пробу жидкости используют в декомпозиции системы по жидкой фазе; объемное соотношение газа рекомбинации и устьевой пробы приравнивают заданному газосодержанию; рекомбинированную пробу считают моделью потребной насыщенной системы только в области релевантных свойств; *Spec* определяет $\sigma(RecF)$ для каждого конкретного случая.

Эвристическое решение отличает от термодинамического решения отсутствие контакта и равновесия между флюидами. Вследствие этого нарушены равенства (4) и (7). Указанное отличие существенно при определении свойств рекомбинированной

пробы насыщенной системы. А именно, перераспределение компонентов в соответствии с их коэффициентами летучести влияет на величину газосодержания полученной пробы. Т.е. при стандартной сепарации системы будет получено отличное от декомпозиции по жидкой фазе значение. Согласно материальному балансу стандартной сепарации это скажется на объемном коэффициенте и плотности при пластовых условиях. Также авторы ожидают отклонения для давления насыщения и вязкости.

Для определения достаточной $\sigma(RecF)$ авторы проверяют на экспериментальных данных: термодинамическую совместимость для выражения (4), материальный баланс стандартной сепарации для выражения (7); расхождения основных свойств с задаваемыми значениями.

Проверка термодинамической совместимости. Идея заключается в сравнении фактических значений K_i для имитатора природного газа и устьевой пробы жидкости с общепринятыми корреляциями. Для графической интерпретации отложим на оси ординат левые части равенств (24)–(25); по оси абсцисс – значения правых. Аппроксимируем полученные множества точек линейной функцией. Проверку считаем пройденной, если коэффициент детерминации R^2 не менее 0,95.

Корреляция для углеводородных (УВ) компонентов Хоффманна и др. [9]:

$$\lg \left(K_i \frac{P_{sep}}{P_{stc}} \right) = \frac{P_{c,i}}{\left(\frac{1}{T_{b,i}} - \frac{1}{T_{c,i}} \right)} \left(\frac{1}{T_{b,i}} - \frac{1}{T_{sep}} \right), \quad (24)$$

где P_{sep} и $P_{c,i}$ – давление сепарации и критическое i -го компонента, кПа; T_{sep} , $T_{c,i}$, $T_{b,i}$ – температура сепарации, критическая и кипения i -го компонента, К.

Корреляция для неУВ и УВ компонентов Уилсона [9]:

$$\ln K_i = (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T_{sep}} \right), \quad (25)$$

где P_{sep} и $P_{c,i}$ – ацентрический фактор i -го компонента.

В методе Хоффманна сделано допущение об идеальности паровой и жидкой фаз. Это не противоречит первому приближению при решении задачи парожидкостного равновесия, но сказывается на неопределенности для реальных флюидов. Наиболее точной считают модифицированную корреляцию Уилсона, которая учитывает неидеальность молекул реальных флюидов [10].

Проверка материального баланса сепарации. Идея заключается в преобразовании материального баланса фаз и компонентов к линейному виду для его аппроксимации.

Выразим $y_i^V n^V$ из равенства (7):

$$y_i^V n^V = y_i^S n_i^S - y_i^L n^L.$$

Разделим обе части уравнения на $n^V \neq 0$:

$$y_i^V = \frac{y_i^S n_i^S}{n^V} - \frac{y_i^L n^L}{n^V}.$$

Разделим обе части уравнения на $y_i^S \neq 0$:

$$\frac{y_i^V}{y_i^S} = - \left(\frac{n^L}{n^V} \right) \frac{y_i^L}{y_i^S} + \frac{n_i^S}{n^V}. \quad (26)$$

Для графической интерпретации по оси ординат откладывают левую часть равенства

(26); по оси абсцисс – значения y_i^L/y_i^S . Полученные множества $\left(\frac{y_i^V}{y_i^S}; \frac{y_i^L}{y_i^S} \right)$ аппроксимируют линейной функцией вида

$$\frac{y_i^V}{y_i^S} = \alpha \frac{y_i^L}{y_i^S} + \beta, \quad (27)$$

где α – коэффициент наклона; β – точка пересечения.

Из выражений (26)–(27) видно, что угловой коэффициент α тождественен отрицательному отношению количества молей, сепарированных жидкости и газа. Зная молярные массы M^V , M^L и плотности D_{stc}^V , D_{stc}^L , рассчитаем объемное газосодержание

$$R_v^{mb} = - \frac{1}{\alpha} \frac{M^V D_{stc}^L}{M^L D_{stc}^V}, \quad (28)$$

где R_v^{mb} – газосодержание полученное по материальному балансу, м³/м³.

Проверку считаем пройденной, если коэффициент детерминации R^2 для (27) не менее 0,95, а относительное отклонение газосодержания по формуле (28) от принятого не более 5% [5].

4.1. Базовый сценарий

Для тестирования декомпозиции по жидкой фазе авторы выбрали эксперимент стандартной сепарации из лабораторной практики. В нем система представлена сепараторной пробой насыщенной нефти. По результатам эксперимента определены составы и физико-химические показатели сепарированных фаз. Компонентный состав насыщенной нефти получен из композиции системы.

Будем считать тест пройденным, если рассчитанные значения \bar{y}_i^V соответствуют определенным в газе сепарации. По результатам газохроматографических исследований компонентный состав газа представлен множеством $V = \{CO_2, C_1, C_2, C_3, IC_4, NC_4, IC_5, NC_5, C_6, C_7, C_8, C_9\}$. На рис. 1а представлен график функции Θ для базового сценария. Из него видно, что на рассматриваемом отрезке Θ соответствует всем требованиям метода Ньютона–Рафсона:

- функция непрерывна и дифференцируема,
- функция унимодальная и гладкая,
- существует решение.

На рис. 1б представлены значения свойства ξ для различных функций $\mu_V(\hat{s})$. По оси абсцисс указан самый тяжелый углеводород в составе газовой смеси. Группы $CO_2+УВ$ и $УВ$ в легенде диаграммы получены включением и исключением

углекислого газа из функции $\mu_V(\hat{s})$ соответственно. Наименьшее значение ξ получено для множества компонентов имитатора природного газа, которое тождественно множеству компонентов сепарированного газа. Значения \bar{y}_i^V для этого множества соответствуют определенным в паровой фазе.

На рис. 1б можно заметить, что начиная с C_7 и больше по углеродному числу исключение CO_2 из $\mu_V(\hat{s})$ не сказывается на значении ξ . Собранных данных недостаточно для проверки влияния остальных неУВ компонентов на релевантные свойства рекомбинированной пробы. Также их недостаточно для проверки корреляции между $\mu_V(\hat{s})$, ξ и основными свойствами рекомбинированной пробы. Авторы считают, что на данном этапе исследований мало оснований для расширения области $\sigma(ResF)$.

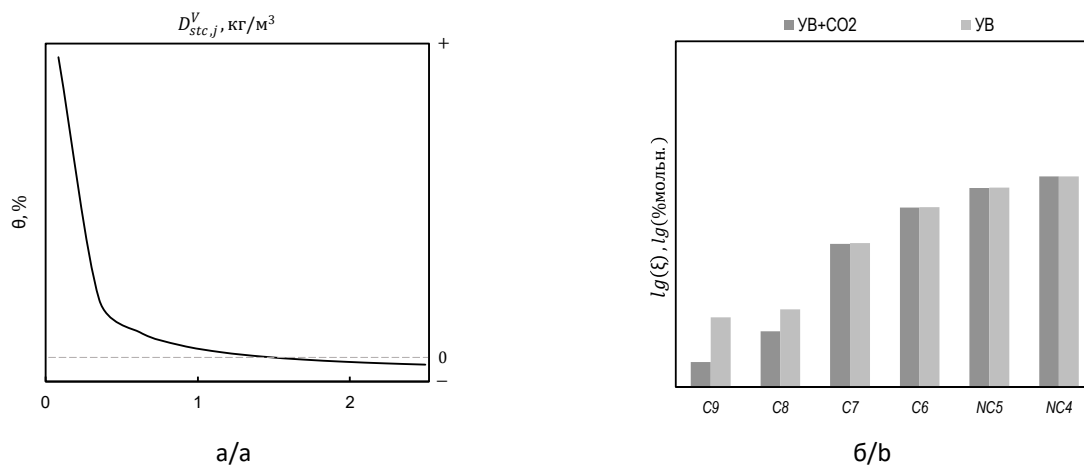


Рис. 1. Метрики декомпозиции по жидкой фазе:
а – график оптимизируемой функции; б – диаграмма релевантного свойства

Fig. 1. Metrics of the decomposition by liquid phase:
а – plot of the optimized function; б – diagram of the relevant parameter

4.2. Флюид 1

Задача – определение оптимального раствора закачки для снижения риска гидратообразования; оценка снижения продуктивности при образовании газовых

гидратов. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{H_2, He, N_2, CO_2, C_1-C_{36+}\}$. Равенство (10) для компонентов $ResF$ и устьевой пробы нарушено с IC_4 .

Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, C_1-NC_4\}$. По результатам проверки его термодинамической совместимости по выражениям (24) и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,9764 и 0,9928 соответственно.

Приготовленная газовая смесь использована для подбора раствора закачки и рекомбинации пробы под давлением для фильтрационных исследований. Оптимальная концентрация ингибитора получена на основании кривых гидратообразования для имитатора природного газа и различных растворов закачки. Для исследования безгидратного режима проведены эксперименты в тонких трубках различного диаметра.

Снижения продуктивности фильтрации при образовании газовых гидратов проведены на составных керновых колонках.

Проба *RecF* 1 получена в лаборатории при смешении имитатора природного газа и устьевой пробы нефти в заданном соотношении R_v . Определенное для нее давление насыщения выше давления насыщения *ResF*. Поэтому для приготовления пробы *RecF* 2 из *RecF* 1 отведена газовая шапка, образованная при снижении давления до давления насыщения. Полученная проба признана представительной и использована для фильтрационных исследований.

На рис. 2 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид 1».

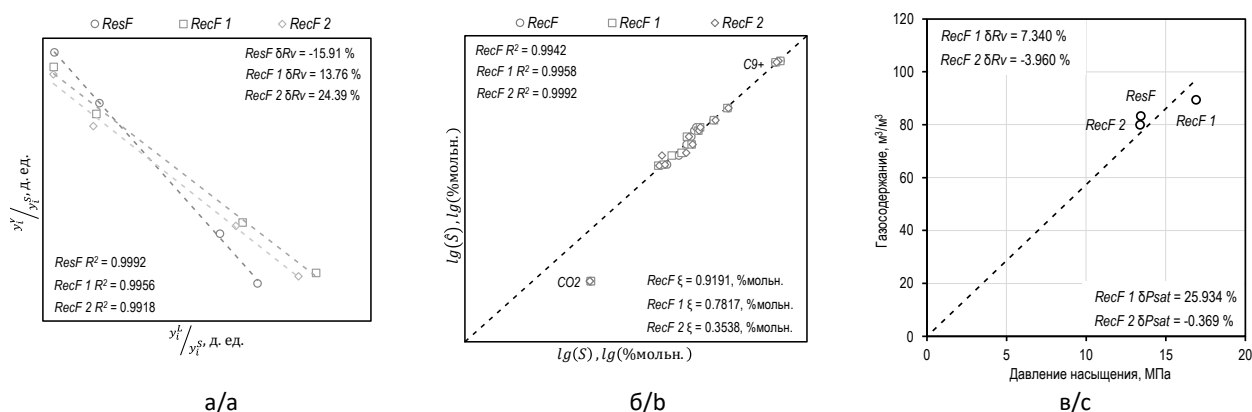


Рис. 2. Сводные результаты исследований «Флюид 1»:

а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения

Fig. 2. Summary of the results of the Fluid 1 research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas–oil ratio vs. bubble point pressure

На рис. 2а приведен материальный баланс сепарации (28) для экспериментальных данных. Величины коэффициентов детерминации рассчитаны для *ResF* и *RecF*. В случае рекомбинации нескольких проб пластовых флюидов им присвоены соответствующие порядковые номера. Сепарированными фазами для материального баланса являются имитатор природного газа и устьевая проба жидкости. Относительное отклонение R_v^{mb} от R_v

соответствующего флюида обозначены символом δR_v .

На рис. 2б представлено сопоставление компонентных составов *ResF* и *RecF*. По оси абсцисс отложены концентрации компонентов в рекомбинированных пробах; по оси ординат – в *ResF*. Результат математической композиции имитатора природного газа и устьевой пробы жидкости обозначен *RecF*. Для рекомбинированных проб используются соответствующие порядковые номера.

Коэффициент детерминации характеризует точность воспроизведения состава потребной насыщенной системы. Среднее отклонение между компонентами соответствует ξ .

На рис. 2в показана зависимость газосодержания от давления насыщения для флюидов. Теоретическая интерпретация графика гласит, что для одного объекта исследования точки лежат на одной прямой, проходящей через начало координат. Относительные отклонения газосодержания и давления насыщения рекомбинированных проб от газосодержания и давления насыщения *ResF* обозначены символами δR_v и δP_b соответственно.

4.3. Флюид 2

Задача – определение эффективности технологии циклической закачки CO₂ для добычи высоковязкой нефти. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{N_2, He, N_2, CO_2, H_2S, C_1-C_{36+}\}$. Равенство (10) для компонентов *ResF* и устьевой пробы нарушено с IC₅. Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, C_1-NC_5\}$. По результатам проверки его термодинамической совместимости по выражениям (24)

и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,9801 и 0,9992 соответственно.

Пластовая нефть *ResF* имеет высокую вязкость, низкие величины газосодержания и давления насыщения, высокое содержание азота. Из-за последнего приготовленный имитатор природного газа более чем наполовину состоит из N₂. Мольная доля этого компонента в газовой смеси находится вне установленных стандартами диапазонов. Для рекомбинированной пробы проведен тест на набухание при смешении с CO₂.

Проба *RecF 1* получена в лаборатории при смешении имитатора природного газа и устьевой пробы нефти в соотношении R_p . Абсолютные отклонения основных свойств *RecF 1* от *ResF* составили: молярная масса – –46,88 г/моль; объемный коэффициент – 0,0027 д. ед.; плотность – –20,451 кг/м³; вязкость – –62,189 МПа·с. Проба признана представительной и использована для исследований.

На рис. 3 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид 2».

Условные обозначения на диаграммах и комментарии к рис. 3а–3в соответствуют вышеприведенным для рис. 2а–2в.

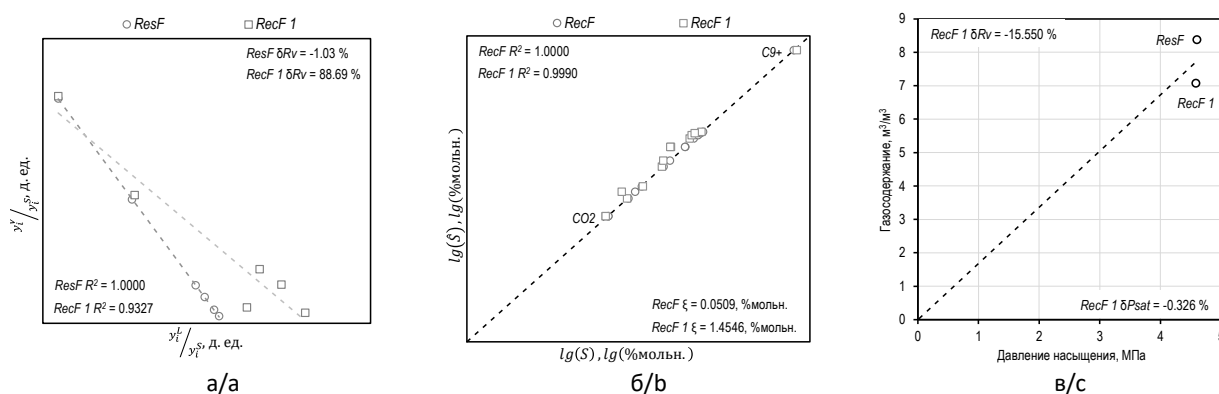


Рис. 3. Сводные результаты исследований «Флюид 2»:

а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения

Fig. 3. Summary of the results of the Fluid 2 research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas–oil ratio vs. bubble point pressure

4.4. Флюид 3

Задача – определение эффективности водогазового воздействия для вытеснения остаточной нефти. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{N_2, CO_2, C_1-C_{6+}\}$. Равенство (10) для компонентов *ResF* и устьевой пробы нарушено с NC_4 . Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, C_1-NC_5\}$. По результатам проверки его термодинамической совместимости по выражениям (24) и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,9206 и 0,9993 соответственно.

Проба *ResF* 1 получена в лаборатории из имитатора природного газа и устьевой

пробы нефти, при смешении до достижения давления насыщения P_b . Абсолютные отклонения основных свойств *RecF* 1 от *ResF* составили: молярная масса – 2,28 г/моль; объемный коэффициент – 0,047 д. ед.; плотность – $-39,774$ кг/м³; вязкость – $-0,489$ МПа с. Проба признана представительной и использована для фильтрационных исследований. Смеси между пробой *ResF* 1 и смесями попутного нефтяного газа (ПНГ) и N_2 различных концентраций определены в тонкой трубке. Эффективность водогазового воздействия оценена на составных керновых колонках.

На рис. 4 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид 3».

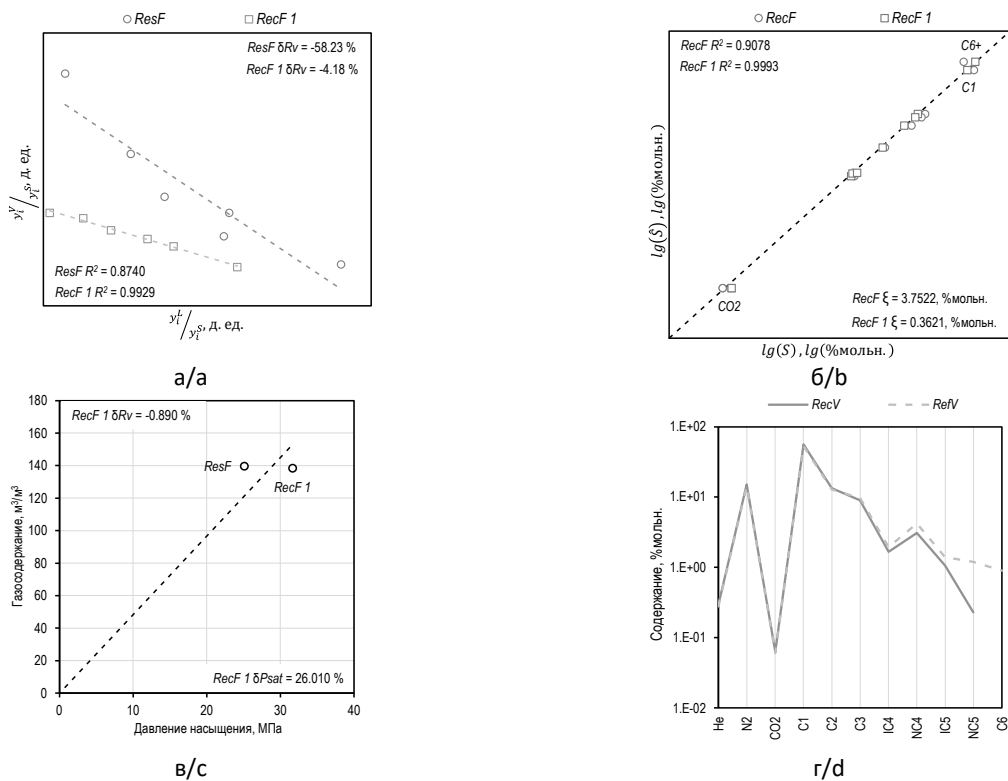


Рис. 4. Сводные результаты исследований «Флюид 3»: а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения; г – график компонентных составов газов

Fig. 4. Summary of the results of the *Fluid 3* research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas–oil ratio vs. bubble point pressure; г – diagram of gas components

Условные обозначения на диаграммах и комментарии к рис. 4а–4в соответствуют вышеприведенным для рис. 2а–2в. На рис. 4г

сопоставлены компонентные составы имитатора природного газа (*ResV*) и заданного газа стандартной сепарации (*RefV*).

Множество компонентов газа рекомбинации соответствуют принятой функции принадлежности $\mu_V(\hat{S})$.

4.5. Флюид 4

Задача – определение эффективности водогазового воздействия для вытеснения остаточной нефти. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{H_2, He, N_2, CO_2, H_2S, C_1-C_{36+}\}$. Равенство (10) для компонентов *ResF* и устьевой пробы нарушено с NC_4 . Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, C_1-NC_5\}$. По результатам проверки его термодинамической совместности по выражениям (24) и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,8905 и 0,9961 соответственно.

Проба *ResF 1* получена в лаборатории при смешении имитатора природного газа

и устьевой пробы нефти в соотношении R_V . Абсолютные отклонения основных свойств *ResF 1* от *ResF* составили: молярная масса – 0,35 г/моль; объемный коэффициент – -0,1061 д. ед.; плотность – 8,08 кг/м³; вязкость – -0,032 МПа·с. Из пробы *ResF 1* отведена газовая шапка, образованная при снижении давления до установленного им значения. Полученная проба *ResF 2* использована для фильтрационных исследований. Смеси между *ResF 2* и смесями ПНГ и CO_2 различных концентраций определены в тонкой трубке. Эффективность водогазового воздействия оценена на составных керновых колонках.

На рис. 5 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид 4».

Условные обозначения на диаграммах и комментарии к рис. 5а–5в и рис. 5г соответствуют вышеприведенным для рис. 2а–2в и рис. 4г.

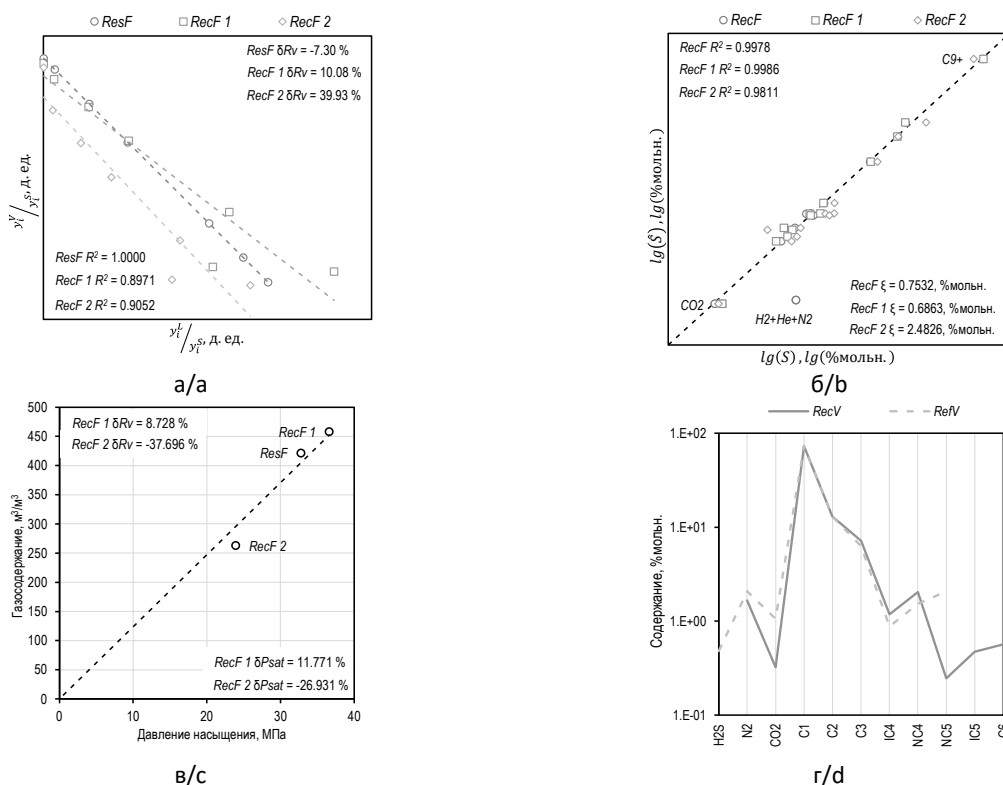


Рис. 5. Сводные результаты исследований «Флюид 4»: а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения; г – график компонентных составов газов

Fig. 5. Summary of the results of the Fluid 4 research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas-oil ratio vs. bubble point pressure; г – diagram of gas components

4.6. Флюид 5

Задача – определение эффективности водогазового воздействия для вытеснения остаточной нефти. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{H_2, He, N_2, CO_2, H_2S, C_1-C_{36+}\}$. Равенство (10) для компонентов *ResF* и устьевой пробы нарушено с NC_4 . Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, H_2S, C_1-NC_3\}$. По результатам проверки его термодинамической совместимости по выражениям (24) и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,9938 и 0,9988 соответственно.

В имитаторе природного газа присутствует сероводород. Авторы самостоятельно адаптировали гравиметрический метод для новых требований охраны труда. Для исследований использовано оборудование, которое произведено для работы с H_2S . Газовый хроматограф для анализа состава имитатора природного газа также оснащен детектором сероводорода.

Проба *ResF 1* получена в лаборатории из имитатора природного газа и устьевой пробы нефти, при смешении до достижения давления насыщения P_b . Абсолютные отклонения основных свойств *ResF 1* от *ResF* составили: молярная масса – $-3,81$ г/моль; объемный коэффициент – $-0,347$ д. ед.; плотность – $37,482$ кг/м³; вязкость – $0,0567$ МПа·с. Для приготовления пробы *ResF 2* из *ResF 1* отведена газовая шапка, образованная при снижении давления до установленного давления. Полученная проба признана представительной и использована для фильтрационных исследований. Смеси между пробой *ResF 2* и смесями ПНГ и CO_2 различных концентраций определены в тонкой трубке. Эффективность водогазового воздействия оценена на составных керновых колонках.

На рис. 6 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид 5».

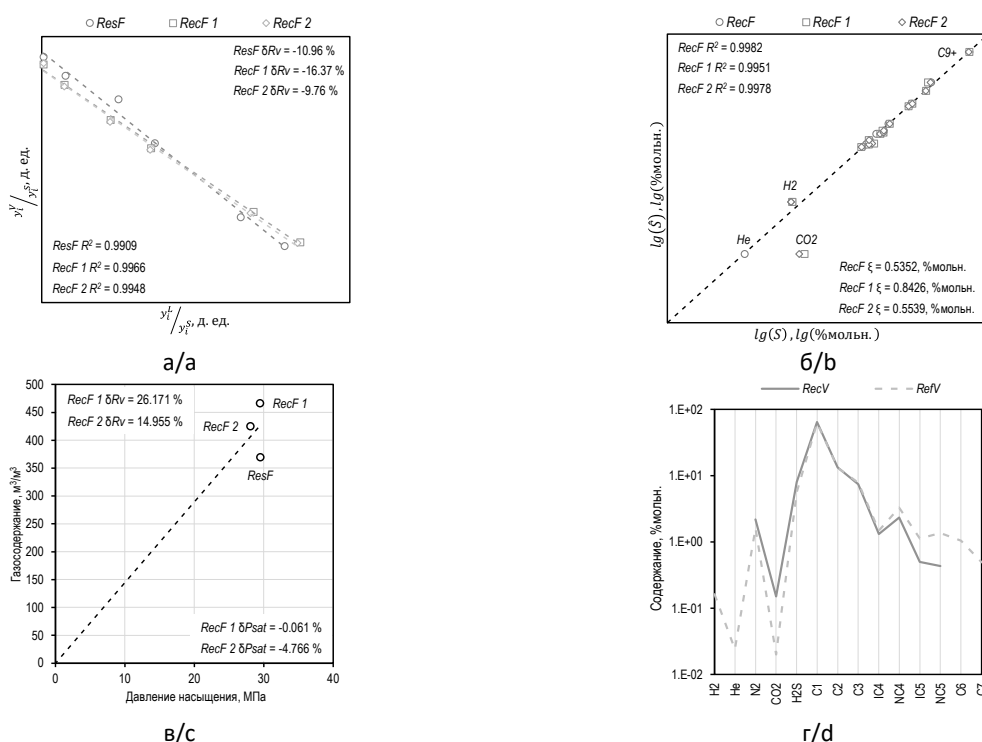


Рис. 6. Сводные результаты исследований «Флюид 5»: а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения; г – график компонентных составов

Fig. 6. Summary of the results of the *Fluid 5* research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas–oil ratio vs. bubble point pressure; г – diagram of gas components

Условные обозначения на диаграммах и комментарии к рис. ба–бв и рис. бг соответствуют вышеприведенным для рис. 2а–2в и рис. 4г.

4.7. Флюид б

Задача – определение эффективности водогазового воздействия для вытеснения остаточной нефти. Пластовая нефть представлена множеством компонентов $\hat{S} = \{N_2, CO_2, C_1-C_{36+}\}$. Равенство (10) для компонентов *ResF* и устьевой пробы нарушено с NC_4 . Принятое множество компонентов для имитатора природного газа $V = \{N_2, CO_2, C_1-NC_6\}$. По результатам проверки его термодинамической совместимости по выражениям (24) и (25) коэффициенты детерминации R^2 составили 0,9862 и 0,9973 соответственно.

Проба *ResF* 1 получена в лаборатории из имитатора природного газа и устьевой пробы нефти, при смешении до достижения давления насыщения P_b . Абсолютные отклонения основных свойств *ResF* 1 от *ResF* составили: молярная масса – 1,1 г/моль; объемный коэффициент – 0,129 д. ед.; плотность – 15,097 кг/м³; вязкость – 0,0105 МПа с. Проба признана представительной и использована для фильтрационных исследований. Смеси между пробой *ResF* 2 и смесями ПНГ и CO_2 различных концентраций определены в тонкой трубке. Эффективность водогазового воздействия оценена на составных керновых колонках.

На рис. 6 представлены диаграммы сводных результатов исследований «Флюид б».

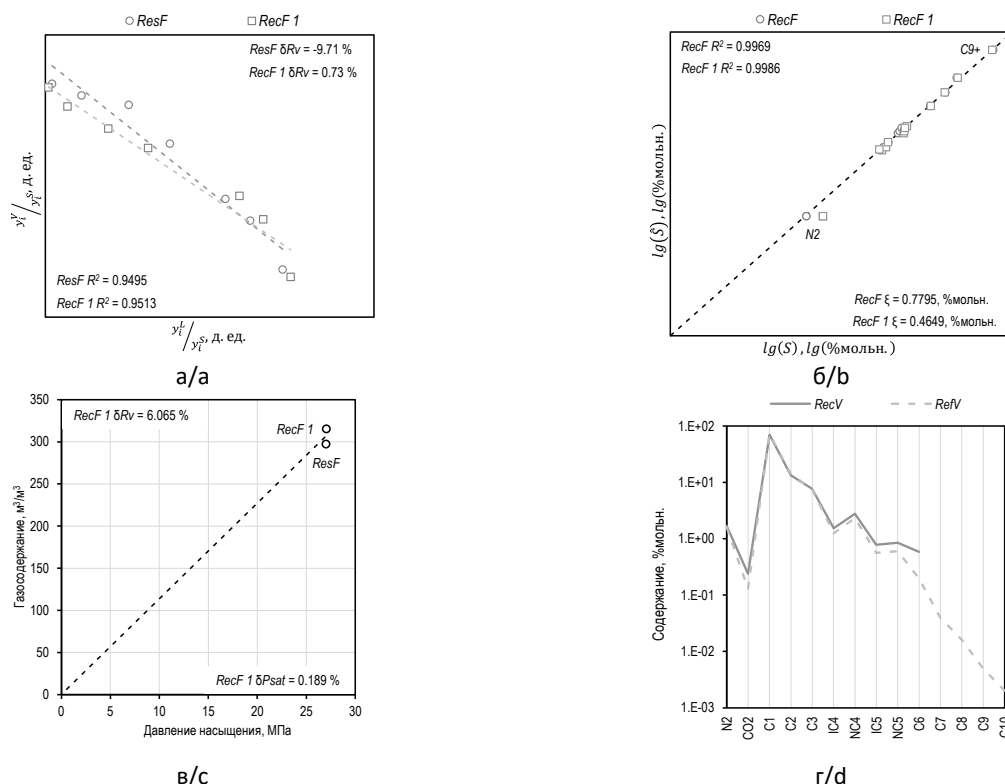


Рис. 7. Сводные результаты исследований «Флюид б»: а – диаграмма материального баланса разгазирования; б – диаграмма воспроизведения состава; в – диаграмма зависимости газосодержания от давления насыщения; г – график компонентных составов газов

Fig. 7. Summary of the results of the *Fluid 6* research: а – diagram of material balance for degassing; б – composition reproduction diagram; в – diagram of gas–oil ratio vs. bubble point pressure; г – diagram of gas components

Условные обозначения на диаграммах и комментарии к рис. 7а–7в и рис. 7г соответствуют вышеприведенным для рис. 2а–2в и рис. 4г.

Заключение

Представлена реализация эвристического алгоритма расчета компонентного состава газа рекомбинации. Для его применения не требуется использование адаптированного уравнения состояния для пластового флюида. Необходимые для приготовления рекомбинированной пробы имитатор природного газа и устьева проба жидкости являются доступными и предпочтительными при больших объемах исследований.

Предложенный метод не лишен недостатков. Так как алгоритм расчета – эвристический, то найденное им решение не является точным. По результатам исследований получаемая рекомбинированная проба представительна для проведения фильтрационных и специальных РVT-исследований для проектов газовых МУН. При помощи итерационных методов авторы предлагают искать оптимальное для

имеющихся данных решение. В случае если результаты неудовлетворительны, дозагрузка имитатора природного газа или отвод газовой шапки приближают рекомбинированную систему к необходимым параметрам.

На данный момент алгоритм применен только для исследования нефтяных объектов. Для повышения его точности необходим сбор дополнительных данных для различных пластовых систем. Также авторы не исключают наличия аналитического решения, которое на данный момент ими не найдено.

Выводы. Работа будет интересна специалистам в области лабораторных исследований проектов газовых методов увеличения нефтеотдачи. Дискуссионными остаются вопросы о повышении точности прикладного алгоритма и его дальнейшего развития. Особый интерес вызывает прогнозирование отклонения полученного для рекомбинированной пробы газосодержания от заданного. Предположительно его приближение к нулю снизит отклонение полученных основных свойств от ожидаемых.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. *Stratiev D., Sotirov S., Sotirova E. et al.* Prediction of molecular weight of petroleum fluids by empirical correlations and artificial neuron networks // *Processes*. 2023. Vol. 11, No. 2. P. 426. <https://doi.org/10.3390/pr11020426>
2. *Elliott J.R., Diky V., Knotts T.A., Wilding W.V.* The Properties of Gases and Liquids. 6th ed. New York: McGraw Hill, 2023. 768 p.
3. *Gómez-Siurana A., Font-Escamilla A.* Spreadsheet to illustrate the application of relaxation methods for multicomponent distillation separations // *Education for Chemical Engineers*. 2023. Vol. 45. P. 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2023.06.005>
4. *Whitson C.H., Brulé M.R.* Phase Behavior. Richardson, TX: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 2000. 233 p. <https://doi.org/10.2118/9781555630874>

5. Hashemi S.M.H., Monfaredi K., Sedaee B. An inclusive consistency check procedure for quality control methods of the black oil laboratory data // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2020. Vol. 10, No. 5. P. 2153–2173. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00869-6>
6. Holzschuh B.J., Vegetti S., Thuerey N. Solving inverse physics problems with score matching, // Proceedings of the 37th Conference on Neural Information Processing Systems (NeurIPS 2023). Red Hook, NY: Curran Associates, 2023. P. 61888–61922. (Advances in Neural Information Processing Systems. Vol. 36).
7. Gelfert A. How to Do Science with Models: A Philosophical Primer. Cham, Switzerland: Springer, 2016. 135 p. (SpringerBriefs in Philosophy). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27954-1>
8. Couso I., Borgelt C., Hullermeier E., Kruse R. Fuzzy sets in data analysis: From statistical foundations to machine learning // IEEE Computational Intelligence Magazine. 2019. Vol. 14, No. 1. P. 31–44. <https://doi.org/10.1109/MCI.2018.2881642>
9. Aghamiri S., Tamtaji M., Ghafoori M.J. Developing a K-value equation for predict dew point pressure of gas condensate reservoirs at high pressure // Petroleum. 2018. Vol. 4, No. 4. P. 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.08.002>
10. Bai L., Wang Y., He M., Zhang Y., Liu X. A cubic equation of state with a repulsion term // Fluid Phase Equilibria. 2024. Vol. 578. P. 114014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.114014>

Информация об авторах

Роман Владимирович Бондарев – инженер-проектировщик, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия; <https://orcid.org/0009-0009-7972-205X>; e-mail: bondarev.r.mail@gmail.com

Ильсеяр Раисовна Сираева – младший научный сотрудник, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия; <https://orcid.org/0009-0005-2204-1772>; e-mail: ilseyar788@gmail.com

Георгий Дмитриевич Сергеев – младший научный сотрудник, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия; SPIN-код: 1855-7832, <https://orcid.org/0000-0002-4748-6090>; e-mail: gdm.sergeev@gmail.com

Алсу Илшатовна Валеева – лаборант, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия; <https://orcid.org/0009-0007-8870-6540>; e-mail: alsuhhv@gmail.com

Алсу Инсуровна Сафиуллина – лаборант, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия; <https://orcid.org/0009-0001-3646-8794>; e-mail: safalu.06@gmail.com

Алексей Александрович Лобанов – к.т.н., доцент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия; SPIN-код: 4342-5177, <https://orcid.org/0000-0002-6085-4636>; e-mail: lobanov.mdh@gmail.com

Поступила в редакцию 24.05.2024

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF THERMODYNAMIC FEATURES AND PHASE BEHAVIOR OF HYDROCARBON MIXTURES

Original article

<https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2024-15-2.art1>

Heuristic algorithm for calculating the component composition of recombination gas without an adapted equation of state

R.V. Bondarev, I.R. Siraeva, G.D. Sergeev ✉, A.I. Valeeva, A.I. Safiullina, A.A. Lobanov
Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

Abstract. *Background.* To conduct laboratory research of projects of gas enhanced oil recovery methods, a large volume of reservoir system is required. Often its replenishment by depth and/or separator samples is not economically feasible. Therefore, the task of fluid recombination from wellhead liquid sample and natural gas simulator arises. *Objective.* To calculate the component composition of recombination gas under the conditions of the task. *Materials and methods.* The heuristic calculation algorithm uses the tools of: modeling, inverse problems of physics, set theory, mathematical programming. Special focus is given to its empirical and theoretical justification. *Results.* The paper considers the limitations of the thermodynamic method. The conditions of the problem to be solved are outlined and justified. The applied algorithm of the solution is formulated and derived. The efficiency of the algorithm for oil systems is experimentally confirmed. *Conclusions.* The work will be of interest for specialists in the field of laboratory research projects of gas enhanced oil recovery methods. The issues of improving the accuracy of the applied algorithm and its further development are still under discussion.

Keywords: gas-based enhanced oil recovery methods, natural gas imitator, component composition, material balance, reservoir fluid model, sample preparation, recombined sample, wellhead sample, filtration research

Funding: this work was funded by the subsidy allocated to Kazan (Volga Region) Federal University for the State Assignment in the sphere of scientific activities, project No. FZSM-2023-0014.

For citation: Bondarev R.V., Siraeva I.R., Sergeev G.D., Valeeva A.I., Safiullina A.I., Lobanov A.A. Heuristic algorithm for calculating the component composition of recombination gas without an adapted equation of state. *Actual Problems of Oil and Gas*. 2024. Vol. 15, No. 2. P. 97–121. (In Russ.). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2024-15-2.art1>

✉ Georgy D. Sergeev, e-mail: gdm.sergeev@gmail.com

© Bondarev R.V., Siraeva I.R., Sergeev G.D., Valeeva A.I., Safiullina A.I., Lobanov A.A., 2024



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

References

1. Stratiev D., Sotirov S., Sotirova E. et al. Prediction of molecular weight of petroleum fluids by empirical correlations and artificial neuron networks. *Processes*. 2023. Vol. 11, No. 2. P. 426. <https://doi.org/10.3390/pr11020426>
2. Elliott J.R., Diky V., Knotts T.A., Wilding W.V. *The Properties of Gases and Liquids*. 6th ed. New York: McGraw Hill, 2023. 768 p.
3. Gómez-Siurana A., Font-Escamilla A. Spreadsheet to illustrate the application of relaxation methods for multicomponent distillation separations. *Education for Chemical Engineers*. 2023. Vol. 45. P. 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2023.06.005>
4. Whitson C.H., Brulé M.R. *Phase Behavior*. Richardson, TX: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 2000. 233 p. <https://doi.org/10.2118/9781555630874>
5. Hashemi S.M.H., Monfaredi K., Sedae B. An inclusive consistency check procedure for quality control methods of the black oil laboratory data. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. Vol. 10, No. 5. P. 2153–2173. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00869-6>
6. Holzschuh B.J., Vegetti S., Thuerey N. Solving inverse physics problems with score matching, In: *Proceedings of the 37th Conference on Neural Information Processing Systems (NeurIPS 2023)*. Red Hook, NY: Curran Associates, 2023. P. 61888–61922. (Advances in Neural Information Processing Systems. Vol. 36).
7. Gelfert A. *How to Do Science with Models: A Philosophical Primer*. Cham, Switzerland: Springer, 2016. 135 p.
8. Couso I., Borgelt C., Hullermeier E., Kruse R. Fuzzy sets in data analysis: From statistical foundations to machine learning. *IEEE Computational Intelligence Magazine*. 2019. Vol. 14, No. 1. P. 31–44. <https://doi.org/10.1109/MCI.2018.2881642>
9. Aghamiri S., Tamtaji M., Ghafoori M.J. Developing a K-value equation for predict dew point pressure of gas condensate reservoirs at high pressure. *Petroleum*. 2018. Vol. 4, No. 4. P. 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.08.002>
10. Bai L., Wang Y., He M., Zhang Y., Liu X. A cubic equation of state with a repulsion term. *Fluid Phase Equilibria*. 2024. Vol. 578. P. 114014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.114014>

Information about the authors

Roman V. Bondarev – Concept Engineer, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0009-0009-7972-205X>; e-mail: bondarev.r.mail@gmail.com

Ilseyar R. Siraeva – Junior Researcher, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0009-0005-2204-1772>; e-mail: ilseyar788@gmail.com

Georgy D. Sergeev – Junior Researcher, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-4748-6090>; e-mail: gdm.sergeev@gmail.com

Alsu I. Valeeva – Laboratory Assistant, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0009-0007-8870-6540>; e-mail: alsuhhv@gmail.com

Alsu I. Safiullina – Laboratory Assistant, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0009-0001-3646-8794>; e-mail: safalu.06@gmail.com

Alexey A. Lobanov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-6085-4636>, e-mail: lobanov.mdh@gmail.com

Received 24.05.2024