

Метод оценки массового содержания парафинов в ачимовских конденсатах на основе хроматографических данных

С. А. Заночуев*, Т. С. Пономарева, Е. А. Громова, А. В. Поляков, Р. В. Мейер

ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень, Россия

*e-mail: sazanochuev@tnnc.rosneft.ru

Аннотация. Мониторинг содержания твердых парафинов в составе продукции добывающих скважин необходим для оценки рисков образования отложений при добыче, транспортировке и подготовке углеводородов. Особенно это важно при эксплуатации ачимовских залежей с пластовым флюидом, характеризующимся высоким содержанием тяжелых углеводородов парафинового ряда. Стандартный метод определения содержания парафинов в составе нефти в рамках аттестованных методик предполагает длительный процесс пробоподготовки и разделения на селективных колонках с последующим вымораживанием парафинов из толуольной вытяжки. Актуальной задачей является поиск методов оперативной оценки парафинсодержания конденсатов. В статье рассматривается методика оценки массового содержания парафинов в конденсатах, основанная на хроматографических данных по компонентно-фракционному и компонентно-групповому составу дегазированного конденсата. Представлено сравнение массовой доли парафинов, полученной по предложенной методике и измеренной по стандартному аттестованному методу.

Ключевые слова: мониторинг содержания парафинов; конденсат; ачимовские отложения; хроматографический метод; коэффициент «парафинистости»

Method for estimating mass content of paraffins in Achimov condensates based on chromatographic data

Sergey A. Zanochev*, Tatyana S. Ponomareva, Evgenia A. Gromova, Anton V. Polyakov, Roman V. Meir

Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen, Russia

*e-mail: sazanochuev@tnnc.rosneft.ru

Abstract. The paraffin content in production well streams must be monitored to assess the risks of wax formation during the production, transportation, and treatment of hydrocarbons. This is especially important when operating Achimov reservoirs containing fluids with a high content of heavy paraffin-type hydrocarbons. The standard approach for determining the paraffin content in oil using certified methods involves a long process of sample preparation and separation in selective columns followed by freezing out of paraffin from toluene extract. An urgent task is to find methods for the rapid assessment of paraffin content in condensates. The article considers a method for estimating the mass content of paraffins in condensates based on chromatographic data on the component-fractional and component-group composition of degassed condensate. The authors provide a comparison of

the mass fraction of paraffins obtained by the proposed method and measured by the standard certified method.

Key words: monitoring paraffin content; condensate; Achimov reservoirs; chromatographic method; paraffin content

Введение

Ввод в эксплуатацию уникальных ачимовских газоконденсатных залежей, характеризующихся высоким содержанием $C_{5+в}$ (пентана и выше) в составе пластового газа, сопровождается рядом проблем, связанных с отложениями парафинов, содержащихся в составе добываемой жидкой углеводородной продукции. Пластовый газ ачимовских продуктивных толщ в связи с аномально высокими пластовыми давлениями (более 60 МПа) и крайне высокими пластовыми температурами (до 120 °С) может растворять в себе большое количество длинноцепочечных углеводородов (УВ) алканового (парафинового) типа. В ходе эксплуатации скважин парафины поступают в составе продукции скважин на поверхность, особенно в начальный период разработки залежи, когда пластовое давление близко к давлению перехода системы в двухфазное состояние.

Исторические данные по изучению состава и свойств ачимовского конденсата приведены в работах Г. С. Федоровой, Л. С. Косяковой и др. [1] и А. Е. Рыжова, Н. М. Парфеновой и др. [2]. Конденсаты ачимовских залежей характеризуются молярной массой 128–183 г/моль, плотность варьируется в диапазоне 785,2–829,3 г/см³. Содержание серы низкое, не превышает 0,042 %. Содержание твердых парафинов относительно высокое: 3,3–7 % [3]. Согласно работе [4], массовое содержание тугоплавких парафинов в составе добываемой продукции может достигать 8 %.

Для прогнозирования рисков и своевременного планирования мероприятий по предупреждению парафиноотложений при транспортировке и подготовке добываемой продукции необходим постоянный мониторинг массового содержания парафинов в конденсатах добывающих скважин. Для этого предполагается периодическое проведение отбора проб дегазированного конденсата из эксплуатационных скважин и дальнейшее определение парафинсодержания в аккредитованной лаборатории.

В настоящее время определение содержания парафинов в конденсате регламентировано ГОСТ 11851-85 «Нефть. Метод определения парафина» или внутренней методикой, как, например, в ООО «ТННЦ» СТО 11-15-2014 «Нефть сепарированная. Методика измерений массовой доли смол, асфальтенов и парафинов». Указанная методика аттестована и входит в область аккредитации лаборатории.

В рамках используемой в ООО «ТННЦ» методики для определения массового содержания парафина производят предварительное отбензинивание пробы конденсата путем отгона фракции с температурой кипения выше 200 °С. Для дальнейших исследований отбирают навеску массой 1,0–5,0 г в зависимости от предполагаемого содержания парафинов. На следующем этапе проводят деасфальтизацию пробы. Для этого навеску заливают петролейным эфиром (фракция 40–70 °С) и оставляют в темном месте на длительное время (1 сутки). После этого проводят отделение

парафино-масляной фракции от смол и асфальтенов, содержащихся в пробе конденсата. Для этого используют разделительную колонку, заполненную силикагелем. Пролив через колонку также осуществляют фракцией 40–70 °С. Собранную парафино-масляную фракцию отгоняют от петролейного эфира. Для отделения парафинов от масел используют ацетон-толуольный раствор. Отделение происходит в бане-охладителе при температуре минус 20 °С. Застывшую в колбе массу перемешивают стеклянной палочкой, быстро переносят в воронку для фильтрования в два-три приема, каждый раз отсасывая растворитель вакуумным насосом. Из воронки горячим толуолом парафин смывается в доведенный до постоянной массы бюкс, затем, после вываривания толуола, определяют массу выделенного парафина.

Для оценки качества полученного парафина определяют температуру его плавления (если массовое содержание парафина в конденсате более 3 %). Шарик термометра типа ТН-5 помещают в расплавленный парафин, нагретый до температуры на 15–20 °С выше предполагаемой температуры плавления парафина, и, вынув термометр, охлаждают каплю парафина на шарике термометра, непрерывно вращая последний в наклоненной колбе. Температуру, при которой затвердевает капля парафина на шарике термометра, принимают за температуру плавления парафина. При получении температуры плавления ниже 50 °С проводят повторное выделение парафина.

По результатам выполненных работ массовая доля парафинов определяется с установленными для различных диапазонов показателями точности (таблица).

Показатели точности определения парафинов в рамках СТО 11-15-2014

Диапазон измерения массовой доли парафинов, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности) δ , %
От 0,03 до 0,05 вкл.	80
От 0,05 до 0,1 вкл.	50
От 0,1 до 0,5 вкл.	29
От 0,5 до 80,0 вкл.	19

Объект и метод исследования

Мониторинг содержания твердых парафинов в составе продукции добывающих скважин, снижающих эффективность работы технологических установок, необходим для оценки рисков образования отложений при добыче, транспортировке и подготовке УВ. С ростом числа скважин, вводимых в эксплуатацию на лицензионных участках (ЛУ) АО «Роспан Интернешнл», быстро растут объемы необходимых исследований по определению парафиносождения продукции на объектах добычи Ново-Уренгойского и Восточно-Уренгойского ЛУ. С учетом длительности лабораторных измерений массовой доли парафина (не менее двух суток) перед авторами работы была поставлена задача поиска «простого» метода корректной оценки парафиносождения.

Для решения этой задачи был предложен, верифицирован и апробирован метод, позволяющий с высокой достоверностью оценивать парафино-содержание добываемого конденсата. В основу разработанного метода заложено применение так называемых флюидальных коэффициентов, представляющих собой соотношение компонентов в составах различных пото-

ков изучаемой пластовой системы. Аналитические исследования с использованием «флюидальных коэффициентов» широко применяются в геохимии нефти и газа, а также при интерпретации данных газового каротажа. Выявление и корректное установление вида корреляционной связи определенного «флюидального коэффициента» с интересующей характеристикой (как правило, определяемой более трудоемкими методами), дает возможность:

- получить информацию для районов, своевременно не охваченных исследованиями;
- уточнить значения характеристики, которая по какой-то причине была определена с ошибкой;
- сократить затраты на проведение трудоемких и дорогостоящих промысловых и лабораторных исследований.

В работе Н. М. Парфеновой, Л. С. Косяковой [5] было предложено использовать данные газожидкостной хроматографии для оценки парафино-содержания в нефтях и конденсатах различных регионов. Авторами показано, что комплекс твердых парафинов представлен нормальными алканами начиная с n -эйкозана, то есть с фракции C_{20+} .

Опыт коллег и развитие методов газовой хроматографии позволили авторам работы предложить собственный комплекс, позволяющий с удовлетворительной точностью оценивать парафиносодержание в ачимовских конденсатах. Для этого предлагается ввести «коэффициент парафинистости», расчет которого осуществляется на основе результатов хроматографических исследований состава конденсата по следующей формуле:

$$K_{\text{пар}} = \gamma_{C_{20+}} \times \gamma_{\text{норм.алк.}}^{\text{бен.фр}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{C_{20+}}$ — массовое содержание УВ C_{20+} в составе конденсата, %;
 $\gamma_{\text{норм.алк.}}^{\text{бен.фр}}$ — доля нормальных алканов в бензиновой фракции конденсата, доли ед.

Массовое содержание УВ C_{20+} в составе конденсата определяется по хроматографическим данным имитированной дистилляции согласно ASTM 7168 (или подобными методами). Этот метод предполагает определение компонентно-группового состава конденсата с распределением фракций до температуры кипения 720 °С. Переход от фракций к группам УВ осуществляется согласно их стандартным температурам выкипания.

В связи с тем что определение массовой доли парафиновых структур во фракции C_{20+} напрямую затруднительно, для их характеристики используется доля нормальных алканов в бензиновой фракции конденсата, которая определяется путем суммирования массовой доли индивидуальных компонентов, определенных хроматографическим способом в рамках ASTM 6370. Доля алканов в бензиновой фракции характеризует распределение групп УВ в конденсате в целом, поэтому с высокой долей вероятности распределение парафиновых структур во фракции C_{20+} является аналогичным.

Результаты

На рисунке 1 приведен пример оценки параметров, входящих в формулу расчета коэффициента «парафинистости» для конденсата, отобранного из

скважины, вскрывшей ачимовские отложения. По данным имитированной дистилляции массовая доля УВ C_{20+} в составе конденсата составила 25,95 %. По результатам исследований индивидуального состава бензиновой фракции установлено, что массовая доля нормальных алканов составила 23,483 %. Расчет по формуле 1 дает значение коэффициента «парафинистости», равное 6,1.

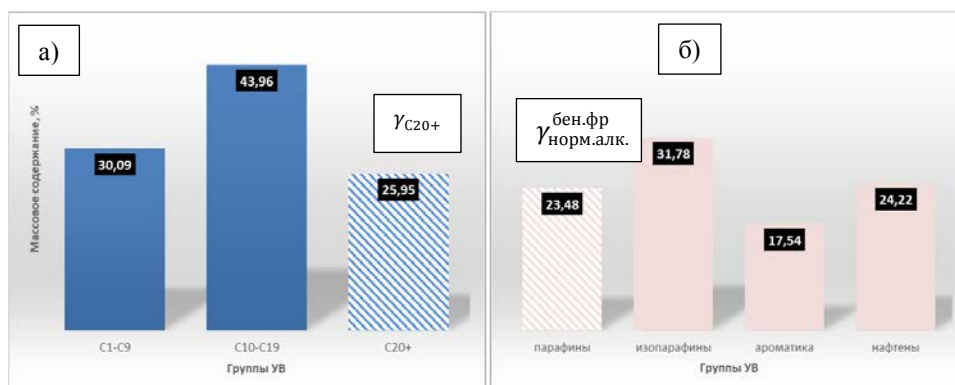


Рис. 1. Распределение групп УВ по компонентам в конденсате (а) и по типам УВ в бензиновой фракции (б) в ачимовском конденсате

Калибровка и верификация значений предложенного коэффициента «парафинистости» проводились по значениям, определенным стандартным методом. Сравнение проводилось на основе 12 замеров параметра в диапазоне массовой доли парафина 1,0–9,5 % (рис. 2 а). В результате сравнения установлена однозначная пропорциональная связь по абсолютной величине между коэффициентом «парафинистости» и массовой долей парафина (рис. 2 б):

$$K_{\text{пар}} \propto \gamma_{\text{пар}}, \quad (2)$$

где $K_{\text{пар}}$ — коэффициент «парафинистости»; $\gamma_{\text{пар}}$ — массовая доля парафинов, %.

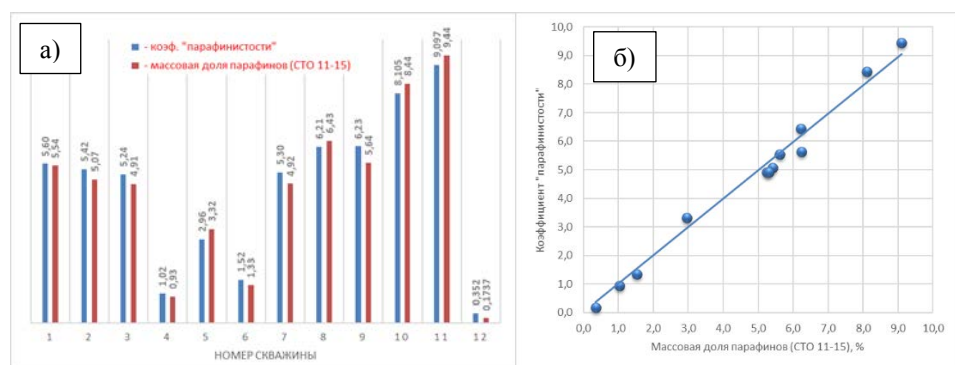


Рис. 2. Сравнение значений коэффициента «парафинистости» с измерениями массовой доли парафина по СТО 11-15-2014 (а) и их корреляционная связь (б)

Полная потеря текучести также напрямую зависит от присутствия в конденсате парафиновых структур. Исследования показали, что для ачимовских конденсатов наблюдается четкая корреляционная связь температуры застывания и массовой доли парафина (рис. 3).

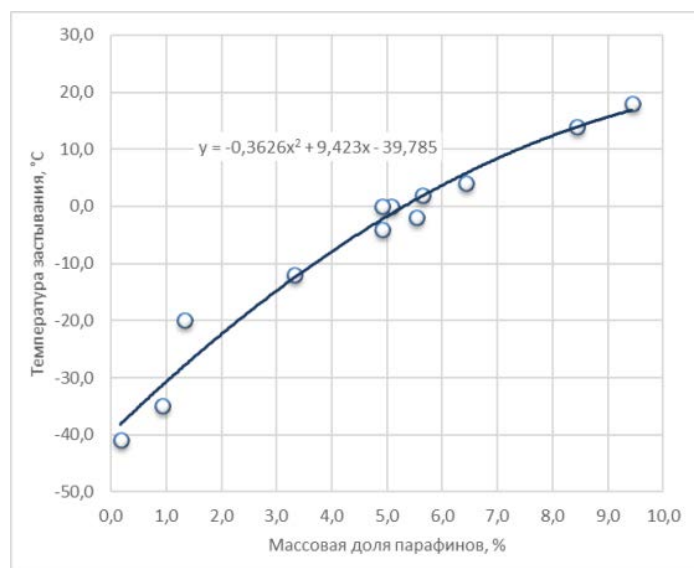


Рис. 3. Зависимость температуры застывания конденсата от массовой доли парафинов

Обсуждение

Предложенный авторами подход использования хроматографических данных был успешно подтвержден данными, полученными по аттестованным методикам. Быстрота получения исходной информации позволяет рассматривать практическое внедрение данной технологии в первую очередь при необходимости оперативной оценки содержания парафинов в составе добываемого конденсата ачимовских отложений. Задачей будущих исследований видится расширение диапазона применимости данной методики на конденсаты и легкие нефти других залежей.

В настоящее время авторы работы занимаются изучением фазовых переходов, связанных с образованием парафиновых структур внутри углеводородной системы, калориметрическим методом. Данный метод или другие подобные методы, по нашему мнению, могут дать полезную информацию для предотвращения условий выпадения твердых структур, ограничивающих пропускную способность технологического оборудования.

Выводы

В заключение необходимо отметить, что при постановке системы контроля за разработкой газоконденсатных залежей особое значение приобретает организация перманентного мониторинга за составом и свойствами добываемой продукции. Особенно это важно при разработке ачимовских залежей, характеризующихся высоким содержанием конденсата в пластовом газе.

Оптимизация временных и финансовых затрат на проведение тех или иных промысловых и лабораторных исследований позволяет повысить экономическую эффективность проекта при сохранении или даже повышении информативности.

Предложенный метод использования коэффициента «парафинистости», позволяющего без существенных трудозатрат позволяет оценить массовую долю парафинов в пластовом газе только лишь по имеющимся данным компонентно-фракционного конденсата и детального состава бензиновой фракции, обеспечивает оценку рисков, связанных с парафиноотложениями в технологическом оборудовании. Построение соответствующих карт распределения этого параметра по площади месторождения на прогнозный период разработки газоконденсатных залежей позволит заранее планировать необходимые оптимизационные мероприятия.

Библиографический список

1. Федорова, Г. С. Исследование углеводородных флюидов ачимовских отложений Уренгойского месторождения / Г. С. Федорова, Л. С. Косякова, М. Е. Субботина. – Текст : непосредственный // Изучение углеводородных систем сложного состава : сборник научных трудов. – Москва : ОАО «Газпром», ООО «ВНИИГАЗ», 2000. – С. 48–58.
2. Физико-химическая характеристика конденсатов ачимовских отложений Уренгойского нефtegазоконденсатного месторождения / А. Е. Рыжов, Н. М. Парфенова, Е. Б. Григорьев [и др.]. – Текст : непосредственный // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2013. – № 5 (16). – С. 91–98.
3. Пунанова, С. А. Углеводородные скопления ачимовских отложений северных регионов Западной Сибири / С. А. Пунанова. – DOI 10.24411/2076-6785-2019-10081. – Текст : непосредственный // Экспозиция Нефть Газ. – 2020. – № 3 (76). – С. 10–13.
4. Специфика промысловой подготовки газов ачимовских залежей / А. В. Прокопов, А. Н. Кубанов, В. А. Истомин [и др.]. – Текст : непосредственный // Вести газовой науки. – 2018. – № 1 (33). – С. 226–234.
5. Парфенова, Н. М. Особенности концентрационного распределения нормальных алканов в составе твердых парафинов, выделяемых по ГОСТ 11851-85 / Н. М. Парфенова, Л. С. Косякова. – Текст : непосредственный // Вести газовой науки. – 2011. – № 1 (6). – С. 71–75.

References

1. Fedorova, G. S., Kosyakova, L. S., & Subbotina, M. E. (2000). Issledovanie uglevodородnykh flyuidov achimovskikh otlozheniy Urengoy'skogo mestorozhdeniya. Izuchenie uglevodородnykh sistem slozhnogo sostava: sbornik nauchnykh trudov. Moscow, PJSC Gazprom Publ., VNIIGaz LLC Publ., pp. 48-58. (In Russian).
2. Ryzhov, A. E., Parfenova, N. M., Grigoryev, Ye. B., Shafiev, I. M. & Orman, M. M. (2013). Fiziko-khimicheskaya kharakteristika kondensatov achimovskikh otlozheniy Urengoy'skogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya. Vesti gazovoy nauki, (5(16)), pp. 91-98. (In Russian).
3. Punanova, S. A. (2020). Hydrocarbon accumulations of Achimov sediments northern regions of Western Siberia. Exposition Oil & Gas, (3(76)), pp. 10-13. (In Russian). DOI: 10.24411/2076-6785-2019-10081
4. Prokopov, A. V., Kubanov, A. N., Istomin, V. A., Snezhko, D. N., Chepurnov, A. N. & Akopyan, A. K. (2018). Specific character of field treatment in respect to gases from Achim deposits. Nauchno-tehnicheskii sbornik Vesti gazovoy nauki, (1(33)), pp. 226-234. (In Russian).
5. Parfenova, N. M. & Kosyakova (2011). Osobennosti kontsentratsionnogo raspredeleniya normal'nykh alkanov v sostave tverdykh parafinov, vydelyaemykh po GOST 11851-85. Vesti gazovoy nauki, (1(6)), pp. 71-75. (In Russian).

Сведения об авторах

Заночуев Сергей Анатольевич, к. т. н., начальник отдела, ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень, e-mail: sazanochuev@tnnc.rosneft.ru

Пономарева Татьяна Сергеевна, техник, ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень

Громова Евгения Александровна, к. т. н., эксперт, ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень

Поляков Антон Владимирович, заведующий лабораторией, ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень

Мейер Роман Владимирович, специалист, ООО «Тюменский нефтяной научный центр», г. Тюмень

Information about the authors

Sergey A. Zanochuev, Candidate of Engineering, Head of the Department, Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen, e-mail: sazanochuev@tnnc.rosneft.ru

Tatyana S. Ponomareva, Technical Specialist, Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen

Evgenia A. Gromova, Candidate of Engineering, Expert, Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen

Anton V. Polyakov, Head of the Laboratory, Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen

Roman V. Meir, Specialist, Tyumen Petroleum Scientific Center LLC, Tyumen