

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ В СОСТАВЕ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ПО ГОСТ 11851-85

Н.М. Парфёнова, Л.С. Косякова (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

Твердые насыщенные углеводороды метанового ряда – парафины – присутствуют практически во всех нефтях и в тяжелых конденсатах. По содержанию парафинов нефти подразделяются на три вида: малопарафинистые (до 1,5 % мас.), парафинистые (от 1,5 % мас.) и высокопарафинистые (более 6,0 % мас.) [1]. В соответствии с ГОСТ Р 51858 [2], в нефтях, идущих на экспорт, массовая доля парафина не должна превышать 6,0 %.

Повышенное содержание парафина в нефтях приводит к образованию тугоплавких отложений (парафин + асфальтово-смолистые вещества) в промышленном оборудовании и в трубопроводах, что осложняет процессы добычи и транспортировки нефти и конденсата. Борьба с отложениями механическим путем или дорогостоящими химическими методами повышает стоимость освоения залежей. В то же время парафин сам по себе является ценным товарным продуктом.

Таким образом, точные сведения о содержании твердых парафинов в добываемом углеводородном сырье имеют важное значение и необходимы как для оптимизации процессов добычи и транспортировки сырья, так и для выбора оптимальной схемы его переработки.

В настоящее время определение содержания твердых парафинов в нефтях и конденсатах осуществляется по ГОСТ 11851-85 [3] двумя методами. Метод А заключается в предварительном удалении асфальтово-смолистых веществ из нефти, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при температуре -20 °С. Метод Б заключается в предварительном удалении асфальтово-смолистых веществ из нефти вакуумной перегонкой с отбором фракций $250-550$ °С и выделении парафина парным растворителем – смесью спирта и эфира при температуре -20 °С. Для оценки качества полученного парафина определяют температуру его плавления (по ГОСТ 23683-89 [4]), которая не должна быть ниже 50 °С. В противном случае проводят повторное выделение парафина.

Углеводородные флюиды имеют разный химический состав, который и определяет количество твердых парафинов.

Для определения состава парафинов, выделенных по ГОСТ 11851-85, методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) был изучен комплекс твердых углеводородов, полученный из стабильных конденсатов и нефтей различных регионов России.

Исследование проводилось на газовом хроматографе *Autosystem* фирмы *Perkin-Elmer*, снабженном кварцевой капиллярной колонкой с силиконовой фазой и пламенно-ионизационным детектором, в режиме программирования температуры. Полученные образцы твердых парафиновых углеводородов предварительно растворялись в гексане.

Типичная хроматограмма комплекса твердых парафинов приведена на рис. 1.

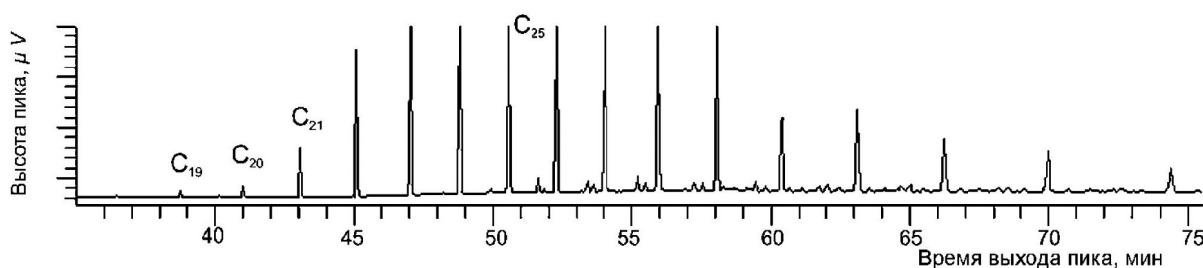


Рис. 1. Хроматограмма комплекса твердых парафинов, выделенных вымораживанием из ацетон-толуольной смеси по ГОСТ 11851-85

На рис. 2 представлен типичный график распределения нормальных алканов в комплексе твердых парафинов.

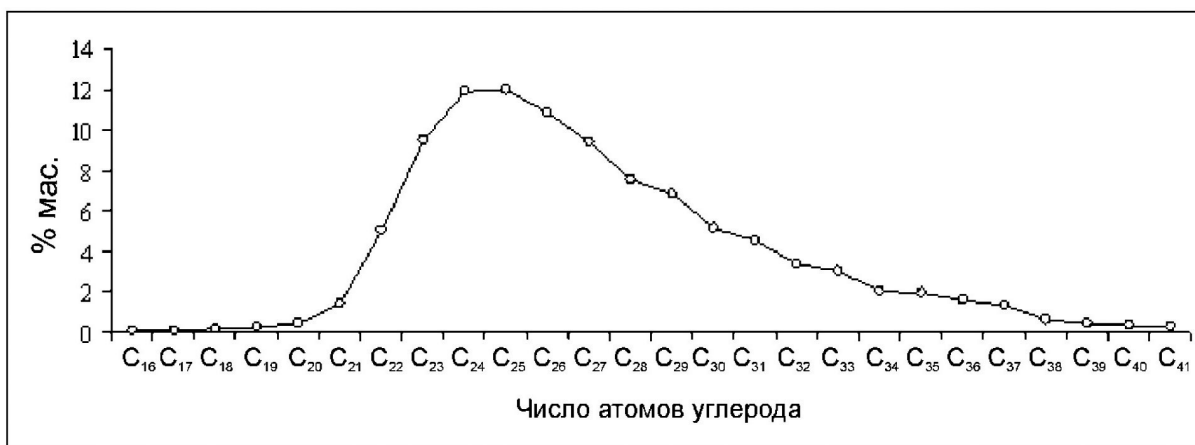


Рис. 2. Относительное распределение нормальных алканов в комплексе твердых парафинов, выделенных вымораживанием из ацетон-толуольной смеси по ГОСТ 11851-85

Как видно из рис. 1 и 2, комплекс твердых парафиновых углеводородов представлен нормальными алканами, начиная с н-эйкозана ($C_{20}H_{42}$), т.е. фракцией C_{20+} . Другие нормальные алканы, начиная с

н-гексадекана ($C_{16}H_{34}$) и до н-нонадекана ($C_{19}H_{40}$), которые при комнатной температуре также являются твердыми, в комплексе, выделенном по ГОСТ 11851-85, были обнаружены в следовых количествах. Максимум приходится на углеводороды C_{24} – C_{25} .

Поскольку содержание твердых парафинов (н-алканов), начиная с эйкозана ($C_{20}H_{42}$) и далее, можно определить методом ГЖХ, было проведено сопоставление результатов, полученных с помощью этого метода и по ГОСТ 11851-85.

С этой целью методом ГЖХ был исследован компонентный состав нормальных алканов стабильных парафинистых и высокопарафинистых флюидов – конденсатов, выкипающих до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, и нефтей. Пример сравнительного распределения нормальных алканов в исходном флюиде (конденсат, нефть) и в комплексе твердых парафинов приведен на рис. 3.

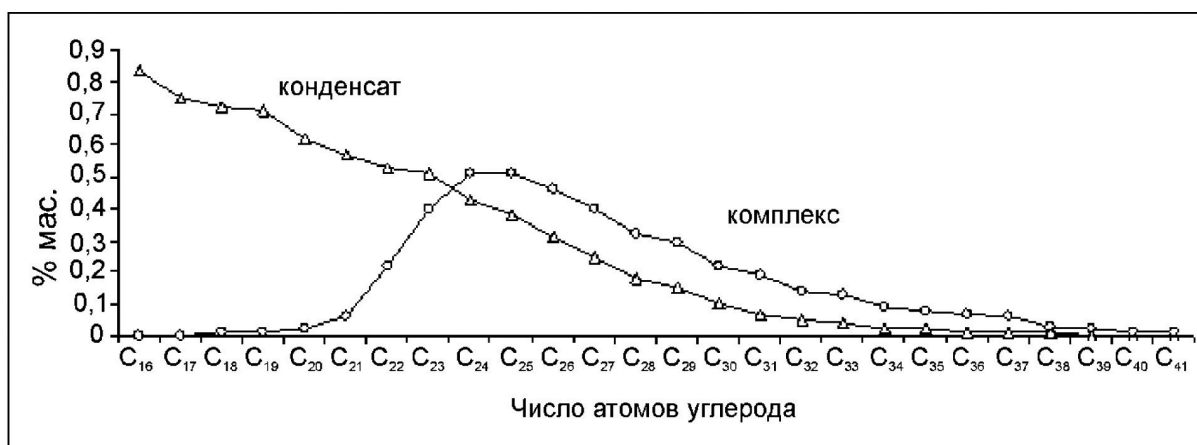


Рис. 3. Характер концентрационного распределения нормальных алканов в исходном флюиде и в комплексе твердых парафинов

Как видно из рис. 3, характер распределения нормальных алканов в исходном флюиде и в комплексе различен. Во флюиде наблюдается монотонное снижение содержания нормальных алканов, тогда как в комплексе твердых парафинов отчетливо отмечается максимум. Несмотря на различия в характере распределения нормальных алканов, сумма C_{20+} хорошо коррелируется, что показано в таблице. Наблюдаемая разница в содержании углеводородов C_{20} – C_{22} компенсируется некоторым захватом в комплекс твердых парафинов при вымораживании ацетон-толуольной смесью при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ высокомолекулярных гибридных структур.

Сопоставление результатов количественного определения содержания
твердых парафинов в конденсатах и нефтях, полученных
по ГОСТ 11851-85 и методом газожидкостной хроматографии

Месторождение, скважина	Содержание твердых парафинов, % мас.	
	ГОСТ 11851-85	ГЖХ, фракция C ₂₀₊
Уренгой, скв. 778	3,47	5,06
Уренгой, скв. 283.	4,37	4,96
Уренгой, скв. Р-694	6,14	6,41
Уренгой, скв. 727	5,04	5,46
Уренгой, скв. 754	3,86	4,36
Уренгой, скв. 705	4,36	5,57
Уренгой, скв. 732	3,64	4,82
Уренгой, скв. 774	3,58	5,05
Уренгой, скв. 285	4,68	5,92
Восточный Уренгой, скв. 800	3,29	4,51
Новый Уренгой, скв. 440	3,02	4,26
Восточный Уренгой, скв.336	2,67	3,89
Песцовое, скв. 210	5,48	6,20
Песцовое, скв. 211	3,65	3,51
Южно-Песцовое, скв. П-1	2,79	3,29
Северо-Самбургское, скв. 101	5,14	6,18
Северо-Самбургское, скв. 103	3,58	4,91
Сухареченское, скв. 73	14,62	15,44
Средне-Надымское, скв. 68	8,28	8,73
Северо-Надымское, скв. 68	7,41	8,82
Северо-Прибрежное, скв. 21	9,75	11,03
Прибрежное, скв. 3	7,67	6,24
Прибрежное, скв. 9	5,35	6,82
Прибрежное, скв. 14	8,14	8,54
Прибрежное, скв. 15	9,73	9,99
Восточно-Прибрежное, скв. 1	8,66	9,12
Терноватое, скв. 1	4,26	6,73

Заключение

Анализ состава комплекса твердых парафинов, выделенных согласно ГОСТ 11851-85, показал, что в него входят нормальные алканы с числом углеродных атомов выше 20 (n-эйкозан и далее). Кривая концентрационного распределения нормальных алканов проходит через максимум, который, как правило, приходится на C₂₄–C₂₅. Сравнение составов твердых парафинов, выделенных по ГОСТ 11851-85 и определенных методом ГЖХ, показало некоторые различия в концентрационном распределении нормальных алканов, которые, однако, не сказались существенным образом на суммарном содержании твердых парафинов в исследованных конденсатах и нефтях.

Список литературы

1. ОСТ 38.01197-80. Нефти СССР. Технологическая индексация. Разработан ДП УкрНДИНП «МАСМА». – Киев: Изд-во стандартов, 1980. – 7 с.
2. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М: Госстандарт России, 2002. – 8 с.
3. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 9 с.
4. ГОСТ 23683-89. Парафины нефтяные твердые. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 7 с.