

П. М. Зобов (к.т.н., зав.лаб.)¹, А. С. Мишин (к.т.н., инж.)¹,
В. А. Любименко (д.х.н, проф.)², Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)³,
И. В. Хамидуллина (к.т.н., доц.)⁴, В. Н. Хлебников (д.т.н., проф.)²

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА АЧИМОВСКОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

¹ Центр исследования углеводородов Сколковского института науки и технологий
121205, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1; e-mail: p.zobov@skoltech.ru

² Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра прикладной экологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

⁴ Бауманская инженерная школа №1580
117639, г. Москва, Балаклавский проспект, 6А; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

P. M. Zobov¹, A. S. Mishin¹, V. A. Lyubimenko²,
T. D. Khlebnikova³, I. V. Khamidullina⁴, V. N. Khlebnikov²

EFFECT OF LOW-TEMPERATURE TREATMENT ON PROPERTIES ACHIMOV GAS CONDENSATE

¹ Center for Hydrocarbon Research of the Skolkovo Institute of Science and Technology
121205, Moscow, Bolshoy Bulvar, 30, p. 1; e-mail: p.zobov@skoltech.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas

119991, Moscow, Leninsky Prospekt, 65, building 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University

1 Kosmonavtov str., Ufa, 450064; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

⁴ Bauman Engineering School No.1580

6A Balaklavsky Prospekt, Moscow, 117639; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

Изучен процесс низкотемпературной обработки ачимовского газового конденсата, позволяющий снизить начальную температуру кристаллизации парафина и температуру его полного расплавления при нагреве, а также получить ценный технический продукт (сырой парафин). Исследована возможность использования современных приборов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для быстрого определения количества парафина в углеводородном флюиде. Сопоставление результатов ДСК, вискозиметрии и определения температуры помутнения позволяет эффективно исследовать процессы кристаллообразования в технологических потоках.

Ключевые слова: Ачимовский газовый конденсат; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); низкотемпературная обработка конденсата; реологическое исследование.

The process of low-temperature processing of Achimov gas condensate has been studied, which allows reducing the initial crystallization temperature of paraffin and the temperature of its complete melting during heating, as well as obtaining a valuable technical product (gray paraffin). The possibility of using modern differential scanning calorimetry (DSC) devices to quickly determine the amount of paraffin in a hydrocarbon fluid is investigated. Comparison of the results of DSC, viscometry and determination of the turbidity temperature makes it possible to effectively investigate the processes of crystal formation in technological flows.

Key words: Achimov gas condensate; differential scanning calorimetry (DSC); low-temperature condensate treatment; rheological examination.

Для того чтобы решить проблему выпадения твердых парафинов в тяжелых технологических потоках, необходимо: научиться определять точку начала кристаллизации парафина, выбрать метод эффективного выделения твердого парафина из технологических потоков и экспрессно определять количество парафина, которое выделится из раствора при определенных термобарических условиях (учитывая, что традиционный метод определения парафина в минеральном сырье по ГОСТ 11851-85 ¹ весьма сложен, длителен и трудоемок).

Температура начала кристаллизации парафина является одним из трудно определяемых параметров нефти или углеводородных жидкостей. Трудность вызвана тем, что в момент начала кристаллизации происходит выделение из нефти чрезвычайно мелких кристалликов наиболее высокоплавкого парафина, к тому же обычно присутствующего в жидкости в минимальных количествах. При этом удается зарегистрировать не начало фазового перехода, а какой-то промежуточный момент процесса кристаллизации, зависящий от чувствительности прибора.

Для определения температуры начала кристаллизации парафина используют визуальный, ультразвуковой, фотометрический, вискозиметрический, диэлькометрический и калориметрический методы ²⁻⁴. Визуальный метод позволяет с помощью микроскопа следить за процессом кристаллизации. Ультразвуковой метод ненадежен, т.к. при облучении изменяется процесс кристаллизации и температура перехода (так, увеличение частоты колебаний ультразвука ускоряет кристаллизацию). Вискозиметрический метод применим только при достаточно большом содержании парафина. Фотометрический метод позволяет определить температуру начала кристаллизации парафина только прозрачных растворов. Метод определения температуры помутнения по ГОСТ 5066-91 ⁵ применим только для прозрачных жидкостей и не позволяет определить количество кристаллов парафина в растворе (помутнение может происходить при выпадении ничтожного количества высокоплавкого парафина). Диэлькометрический метод основан на изменении диэлектрической проницаемости, зависящей как от состава, так и от агрегатного состояния вещества и применим для достаточно концентрированных растворов парафина ³. Метод «холодного стержня» позволяет моделировать процесс образования твердых отложений на поверхности, это наиболее прямой и наглядный метод моделирования образования парафиновых отложений. Прогресс в развитии калориметрических методов анализа и развитие метода дифференциально-сканирующей

калориметрии (ДСК) ⁶ сделал возможным их использование для исследования процессов выделения твердых парафинов из растворов.

Выпадение парафина осложняет транспорт и использование газового конденсата. Один из путей решения проблемы заключается в депарафинизации технологических потоков. Одновременно можно получать ценный продукт – технический парафин без асфальтенов и смол. Целями исследования были оценка возможности депарафинирования Ачимовского конденсата, а также применение метода ДСК для исследования процессов образования твердого парафина и определения его концентрации.

Экспериментальная часть

Образцы исходных конденсатов были предоставлены ООО «Газпром добыча Ямбург» (г. Новый Уренгой). Исследование проводили ДСК калориметром фирмы Меттлер-Толедо марки DSC 823/400 с разрешением в 0.04 мкВт. Охлаждение в измерительной ячейке осуществляли жидким азотом. Основные измерения были проведены в закрытых тиглях, предотвращающих испарение компонентов газового конденсата. Условия измерения ДСК приведены в табл. 1.

Моделирование охлаждения конденсата. Образец (объемом около 100 мл) ачимовского газового конденсата в закрытом сосуде охлаждали в жидкостном криостате до 0 °С или минус 15 °С, выдерживали при этой температуре не менее 1 часа, затем, переносили в предварительно охлажденную фильтровальную ячейку и еще термостатировали при выбранной температуре не менее 0,5 часа. Фильтровальная ячейка представляла собой стеклянный реактор с краном внизу и охлаждаемой рубашкой. В качестве фильтра использовали минеральную вату, которую помещали в низ реактора. После завершения охлаждения кран открывали и сливали фильтрат в приемник. Фильтрацию ускоряли действием ручной груши (парафин забивал фильтр и под действием силы тяжести фильтрация практически не шла). Были получены фильтраты ачимовского конденсата: первый – из охлажденного до 0 °С конденсата, и второй – из охлажденного до минус 15 °С конденсата. Получить фильтрат из конденсата, охлажденного до минус 20 °С, не удалось, т.к. конденсат терял текучесть, превращаясь в мазеподобную дисперсную систему, и профильтровать его не удалось.

Исследование влияния температуры на реологические свойства фильтратов ачимовского конденсата проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реостресс-600» (фирма Хааке).

Условия проведения ДСК анализа образцов ачимовского конденсата
(скорость изменения температуры 10 °С/мин)

Номер образца/ измерения	Программа изменения температуры		
	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3
1*; 2-1**; 2-2; 5	нагрев от 25 до 70 °С	охлаждение от 70 до минус 100 °С	нагрев от минус 80 до 70 °С
4-1	-	охлаждение от 25 до минус 100 °С	нагрев от минус 100 до 25 °С
4-2	нагрев от 25 до 70 °С	охлаждение от 70 до минус 80 °С	нагрев от минус 80 до 70 °С
4-3	нагрев от 25 до 70 °С	охлаждение от 70 до минус 100 °С	нагрев от минус 80 до 70 °С
6-1; 6-2; 6-3	нагрев от 25 до 70 °С	охлаждение от 70 до минус 100 °С	нагрев от минус 80 до 70 °С

Таблица 2

Влияние низкотемпературной обработки ачимовского конденсата (образец №6) на образование парафинов при охлаждении и их плавление при нагреве

Образец	Температура помутнения, °С	Температуры °С, определенные методом ДСК				Вискозиметрический метод, °С
		Температура начала выделения парафина (начало пика 2), °С	Максимум на кривой ДСК при кристаллизации парафина (пик 2), °С	Температура начала расплавления парафина при нагреве (пик 3), °С	Максимум на кривой ДСК при плавлении парафина (пик 3), °С	
Исходный конденсат	19	11.92	-3.86	17.57	-1.98	10.9
Фильтрат при 0 °С	0	-3.58	-5.27	3.79	-0.22	1.2
Фильтрат при минус 15 °С	-15	-18.43	-19.97	-12.49	-22.52	?-14.2

Примечания: * – валанжинский конденсат (проба 1), измерение проведено в открытом тигле;

** – пробы 2–6 были ачимовского конденсата, их исследовала в закрытых тиглях

Исследуемый образец помещали в измерительную ячейку вискозиметра, прогревали до 30 °С и перемешивали измерительным ротором. Измерение вязкости проводили при скорости сдвига 300 с⁻¹ по ступенчатой программе изменения температуры с шагом около 0.5 °С через каждые 300 с, после чего прибор переходил к следующей температурной ступени. После достижения минимума температуры (около минус 14 °С) по аналогичной температурной программе температуру ступенчато поднимали до 30 °С.

Результаты и их обсуждение

Влияние низкотемпературной обработки на начало кристаллизации парафина в фильтратах ачимовского конденсата. Результаты эксперимента (табл. 2) демонстрируют явное снижение температуры помутнения при низкотемпературной обработке, что указывает на удаление из конденсата части парафинов. При этом температура помутнения и температура обработки газового конденсата совпадают.

Исследование фильтратов и исходного ачимовского конденсата методом ДСК. Эксперимент

проводили по описанной методике. Пример типичной ДСК-граммы исходного ачимовского конденсата приведен на рис. 1. Результаты ДСК приведены в табл. 3. Тот факт, что низкотемпературная обработка мало повлияла на вид и положение пика 1 на кривых ДСК ачимовского конденсата, позволяет его атрибутировать как тепловой эффект конденсации паров в измерительном тигле.

Основное влияние низкотемпературная обработка оказывает на положение пиков 2 и 3 на кривых ДСК, с помощью которых можно определить температуры начала кристаллизации парафина и его полного расплавления, а также тепловые эффекты для оценки концентрации. Видно (табл. 3), что в результате низкотемпературной обработки конденсата происходит снижение температуры начала кристаллизации парафина при охлаждении и его полного расплавления при нагреве, а также уменьшаются температуры, при которых наблюдаются максимумы пиков кристаллизации парафина. Низкотемпературная обработка ачимовского конденсата позволяет снизить содержание парафинов в конденсате и тем облегчить его транспортировку.

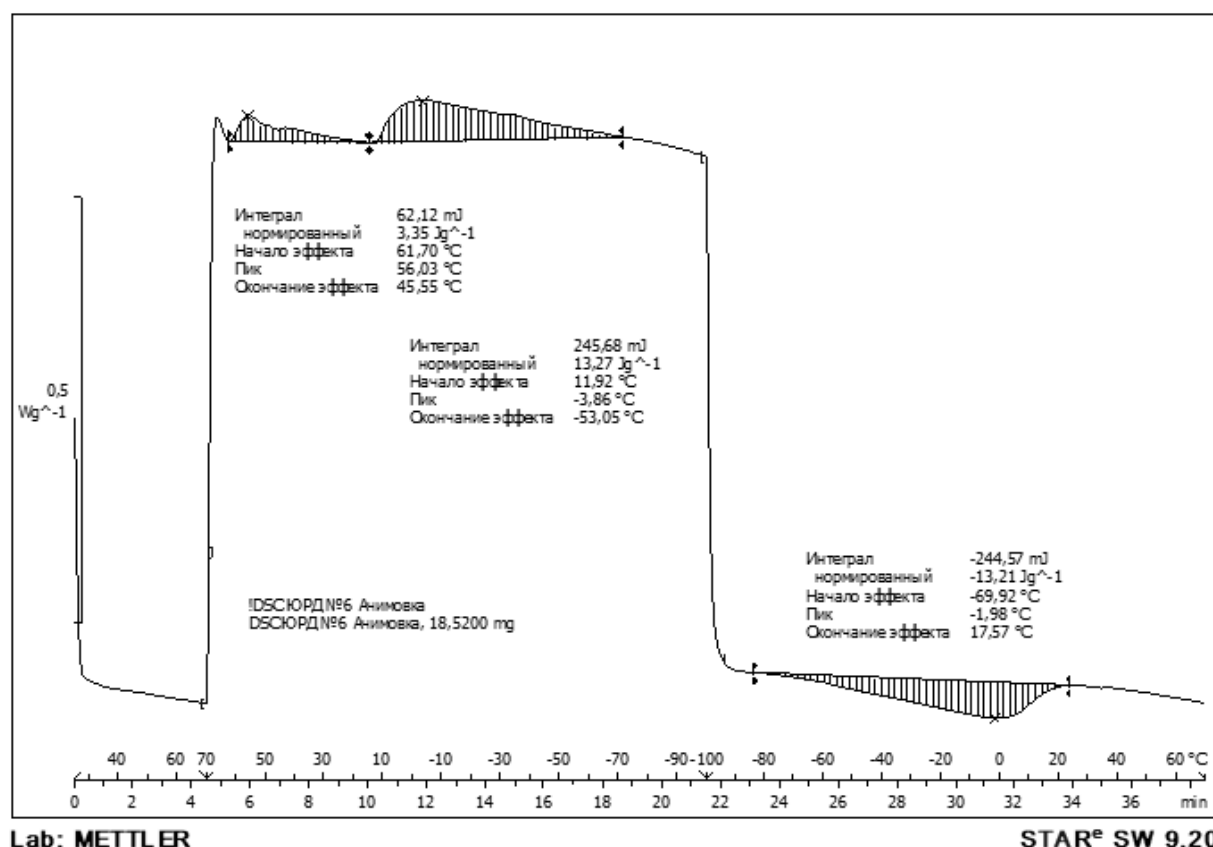


Рис. 1. ДСК-грамма ачимовского конденсата (образец 6, измерение 1). Пики: 1 – конденсация паров; 2 – выпадение парафина; 3 – плавление парафина

Таблица 3

Результаты интегрирования ДТА-грамм образцов газового конденсата

Тип конденсата	Но- мер изме- рения	Пик 1 (нагрев)			Пик 2 (охлаждение)			Пик 3 (нагрев)			Концентрация парафина, %	
		$T_{\text{макс}},$ °C	$T_n/T_k,$ °C	$\Delta H_1,$ Дж/г	$T_{\text{макс}},$ °C	$T_n/T_k,$ °C	$\Delta H_1,$ Дж/г	$T_{\text{макс}},$ °C	$T_n/T_k,$ °C	$\Delta H_1,$ Дж/г	C_2	C_3
Валанжинский	1	37.74	46.31/ 25.74	+1.84	-55.56	-38.80/- 99.91	-5.83	-53.77	-89.72/ 55.7	+23.05	0	0
Ачимовский	2-1	44.20	44.20/ 35.69	+1.09	-3.34	9.72/- 61.58	+13.20	-1.49	-70.86/ 18.35	-13.21	6.6	6.6
	2-2	43.37	43.37/ 33.72	+1.24	-4.51	9.64/- 56.97	+13.02	-1.33	-65.30/ 18.26	-13.09	6.5	6.5
	5	40.06	40.06/ 23.48	+1.84	-7.32	10.04/- 43.09	+11.43	-2.68	-64.05/ 17.50	-11.46	5.7	5.7
	4-2	54.75	54.75/ 34.33	+4.45	-4.99	10.55/- 48.19	+10.30	-2.68	-52.01/ 17.55	-10.30	4.6	4.6
	4-3	51.24	51.24/ 54.24	+2.53	-4.99	10.23/- 49.37	+9.13	-2.01	-47.47/ 17.48	-9.13	4.6	4.6
	4-1	-	-	-	-2.06	12.33/- 47.14	+9.13	-3.44	-3.70/ 18.40	-9.13	5.3	5.2
	6-1	56.03	61.70/ 45.55	+3.35	-3.86	13.27/- 53.05	+13.27	-1.98	-69.92/ 17.57	-13.21	6.6	5.1
Средние значения для Ачимовского конденсата											5.7±2.0	5.7±0.7
Фильтрат 1, охлажденный до 0 °C	6-2	53.63	60.75/ 35.57	+4.40	-5.27	-3.58/- 23.97	+13.02	-6.22	54.17/3. 79	-13.00	6.51	6.5
Фильтрат 2, охлажденный до минус 15 °C	6-3	53.79	61.03/ 39.98	4.56	-19.97	-18.43/- 26.24	+10.30	-22.52	-61.14/- 12.49	-10.29	5.15	5.1

Примечания: $T_{\text{макс}}$ – температура максимума пика, T_n-T_k – интервал интегрирования пиков, начальная и конечная температура интегрирования; ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 , соответственно, нормированные пики 1, 2 и 3.

Уменьшение тепловых эффектов (табл. 3) показывает, что в результате низкотемпературной обработки происходит уменьшение содержания парафиновых углеводородов в конденсате. Однако, снижение ΔH_2 (С2) и ΔH_3 (С3) относительно небольшое, что показывает вовлечение в процесс осаждения парафинов части компонентов маточных растворов.

Оценка содержания парафина в образцах ачимовского газового конденсата методом ДСК. Оценить количество парафинов в конденсате можно по энтальпии (теплоте) фазового перехода определяемой современными приборами ДСК. Интегрирование кривой ДСК позволяет получать площадь пиков, которая пропорциональна теплоте, выделившейся (или поглощенной) при фазовом переходе. Одновременно можно определить начало генерирования теплоты фазового перехода, т.е. достаточно точно оценить начало парафинообразования и узнать интервал температур, в котором образуется основное количество твердого парафина. Это важно, как для определения технологии выделения парафина из тяжелого углеводородного сырья (конденсата), так и для оценки его ресурса, и в целях борьбы с отложением парафина на технологическом оборудовании.

Тепловые эффекты парафиноотложения зависят состава парафина и маточного раствора ⁷ и обычно равны 150–250 Дж/г, однако в случае каждого конкретного технологического потока можно ожидать постоянства состава и свойств парафина. Главное в ДСК - возможность быстрого определения количества парафина и встраивания метода анализа в технологический процесс (подобно ГЖХ в химической промышленности). При необходимости метод (по месту) может калиброваться по результатам анализа по ГОСТ 11851-85 ¹. Пример применения современного высокочувствительного ДСК описан ниже.

Кроме изменения состава на результат термического анализа ДСК может накладываться переход одной твердой модификации парафина в другую при изменении температуры. Кристаллы парафина (как хорошо заметно в опытах «холодного стержня») захватывают (адсорбируют) компоненты маточного растворителя, при этом возможны эндотермичные тепловые процессы плавления парафина и растреклования жидкости. Надежность определения теплового эффекта выделения парафина зависит от правильности выбора начала и конца интервала интегрирования на кривых ДСК (подбирается экспериментально) и проведением базовой линии (линии сравнения), чего добиваются отработкой методики измерения при использовании в качестве жидкости сравне-

ния депарафинированного конденсата и модельных смесей. Нижеприведенный пример носит полукваликативный, предварительный характер и приведен только для иллюстрации принципиальных возможностей метода ДСК.

При оценке концентрации (количества выделившегося парафина) использовали среднее значения удельной теплоты плавления парафина (200 Дж/г) и пики ДСК-граммы ачимовского конденсата (пик **2** – образование парафина, энтальпия ΔH_2 , пик **3** – плавление парафина, энтальпия ΔH_3 , в табл. 3). Оценка дала среднее содержание парафина в ачимовском конденсате, равное 5.7%. Ясно, что проведенная оценка является приближенной и завышенной по сравнению с ГОСТ 11851-85 ¹, т.к. в методике ¹ используется меньшая степень охлаждения образца, чем нижний предел интегрирования при определении площадей пика на кривой ДСК (табл. 3). Но следует отметить экспрессность методики ДСК по сравнению с методом определения парафина и возможность ее встраивания в технологический процесс.

Исследования фильтратов ачимовского конденсата вискозиметрическим методом проводили по вышеописанной методике. Исследовали только этап охлаждения фильтратов газового конденсата, как наиболее информативный. Результаты экспериментов приведены на рис. 2, 3.

Исследование фильтрата **1** Ачимовского конденсата при 0 °С показало, что эффективная вязкость постепенно увеличивается по мере снижения температуры от 30 до 1.2 °С. Рост вязкости в данном температурном интервале происходил с постоянной скоростью 6.6·10⁻² мПа·с/°С. В температурном интервале от 1.2 до минус 0.7 °С происходит увеличение скорости изменения вязкости с 6.6·10⁻² мПа·с/°С до 4.04 мПа·с/°С (среднее значение), т.е. в 61 раз, что указывает на выпадение парафина. При температуре ниже минус 0.7 °С скорость изменения вязкости постоянна, что, по видимому, связано с завершением основного процесса кристаллизации парафина. По сравнению с необработанным Ачимовским конденсатом в фильтрате **1** начало кристаллизации парафина происходит при более низкой температуре.

Скорость роста вязкости в фильтрате **1** после начала кристаллизации парафина намного выше (рис. 2), иногда даже выше, чем в исходном конденсате. Это указывает на образование из легкоплавкого парафина большего числа частиц с участием компонентов маточного раствора или на их структурирование.

У фильтрата, полученного при минус 15 °С из Ачимовского конденсата (фильтрат **2**) на кривых зависимости вязкости и скорости изменения

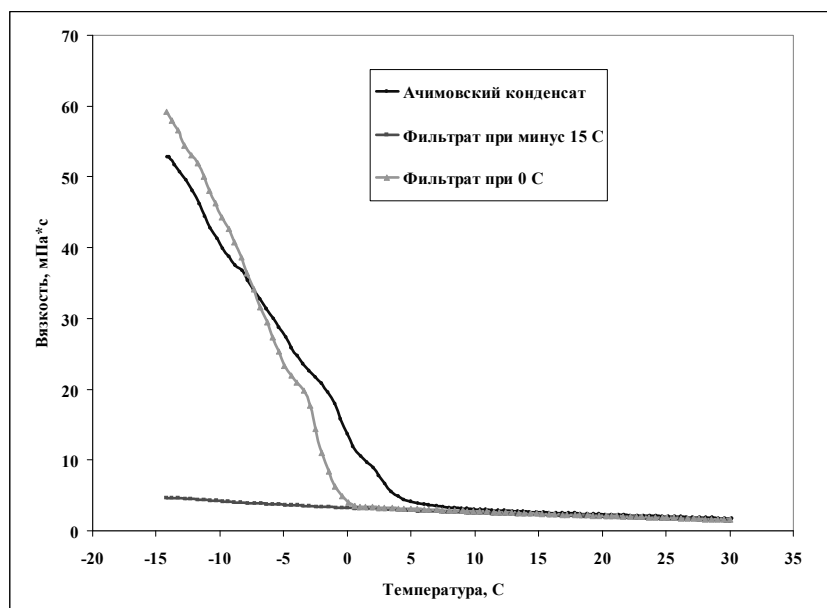


Рис. 2. Влияние низкотемпературной обработки Ачимовского конденсата на зависимость вязкости от температуры

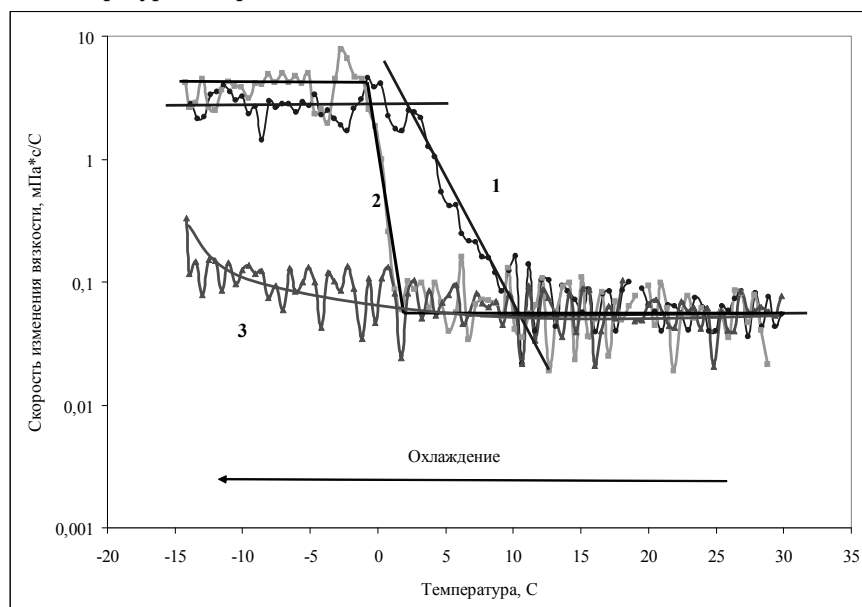


Рис. 3. Влияние низкотемпературной обработки Ачимовского конденсата на зависимость скорости изменения вязкости от температуры: 1 – исходный ачимовский конденсат; 2 – фильтрат при 0 °С; 3 – фильтрат при минус 15 °С

вязкости от температуры нет изломов и перегибов в температурном интервале от 30 до минус 14 °С (рис. 3). Но перегиб будет наблюдаться при более глубоком охлаждении системы (что видно из последней точки на реологической кривой). В температурном интервале от 30 до 0 °С наблюдается постоянная скорость изменения температуры, равная в среднем $6.2 \cdot 10^{-2}$ мПа·с/°С.

Данные рис. 2, 3 и табл. 3 показывают, что низкотемпературная обработка Ачимовского конденсата позволяет снизить температуру выпадения

кристаллов парафина при охлаждении. При этом количество парафинов, определяемых ДСК, уменьшается незначительно (табл. 3). Причина этого заключается в том, что при низких температурах из Ачимовского конденсата выделяется дополнительное количество парафина, не образующегося при более высоких температурах.

Предварительная кристаллизация парафина из газового конденсата является эффективным способом борьбы с парафиноотложением при транспорте тяжелых технологических потоков.

Литература

1. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина. – М.: Стандартинформ, 2006. Электронный ресурс: <https://docs.cntd.ru/document/1200024284>.
2. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация парафина в присутствии поверхностно-активных веществ // Сетевое издание Нефтегазовое дело. – 2007. – №2. – С.26.
3. Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. Воздействие электромагнитного поля на процесс кристаллизации парафина // Сетевое издание Нефтегазовое дело. – 2007. – №1. – С.93
4. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. – М.: Химия, 1986. – 176 с.
5. ГОСТ5066-91 Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. – М: Издательство стандартов, 1992.
6. Сочевко Т.И., Лукашевич И.П. Связь фазового состояния со структурно-механическими свойствами твердых парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1972. – №5. – С.21-23.
7. Доценко С.П., Марцинковский А.В., Данилин В.Н. Теплоаккумулирующие свойства n-парафинов, жирных кислот и многокомпонентных систем на их основе // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. – 2003. – №1. – 12 с.

References

1. GOST 11851-85. *Metod opredeleniya parafina* [Oil. Method of paraffin determination]. Moscow, Standartinform Publ., 2006.
2. Beschagina E.V., Yudina N.V., Loskutova Yu.V. *Kristallizatsiya parafina v prisutstvi poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Crystallization of paraffin in the presence of surfactants]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2007, no.2, p.26.
3. Fatykhov M.A., Bagautdinov N.Ya. *Vozdeystviye elektromagnitnogo polya na protsess kristallizatsii parafina* [Effect of an electromagnetic field on the paraffin crystallization process]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2007, no.1, p.93.
4. Kazakova L.P. *Tverdye uglevodorody nefi* [Solid hydrocarbons of oil]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, 176 p.
5. GOST 5066-91 *Topliva motornyye. Metody opredeleniya temperatury pomutneniya, nachala kristallizatsii i kristallizatsii* [Motor fuels. Methods for determining the cloud point, the beginning of crystallization and crystallization]. Moscow, Standards Publishing House, 1992.
6. Sochevko T.I., Lukashevich I.P. *Svyaz' fazovogo sostoyaniya so strukturno-mekhanicheskimi svoystvami tverdykh parafinov* [Connection of the phase state with the structural and mechanical properties of solid paraffins]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 1972, no.5, pp.21-23.
7. Dotsenko S.P., Martsinkovsky A.V., Danilin V.N. *Teploakkumuliruyushchiye svoystva n-parafinov, zhirnykh kislot i mnogokomponentnykh sistem na ikh osnove* [Heat storage properties of n-paraffins, fatty acids and multicomponent systems based on them]. *Fiziko-khimicheskiy analiz svoystv mnogokomponentnykh sistem* [Physico-chemical analysis of the properties of multicomponent systems], 2003, no.1, 12 p.