

Метод расчета молекулярных масс и плотностей углеводородных фракций пластовых систем

А.Г. Захарченко

соискатель степени кандидата наук¹, заведующий отделом физико-химических исследований²; alex.zakh1@gmail.com

О.В. Андреев

д.х.н., заведующий кафедрой¹

¹Тюменский Государственный Университет, Химический факультет, Кафедра неорганической и физической химии, Тюмень, Россия

²ОАО СибНИИ НП, Тюмень, Россия

В настоящее время при моделировании фазовых переходов используются молекулярные массы и плотности фракций, взятые из справочных данных, либо определенные экспериментально. Справочные данные могут не подойти для исследуемого флюида, экспериментальное определение долгое и дорогое. В то же время, в России уже накоплено достаточно экспериментальных данных по определению свойств фракций нефтей и конденсатов. В работе представлен метод расчета молярных масс и плотностей углеводородных фракций пластовых углеводородных систем, основанный на статистической схожести свойств фракций углеводородных флюидов.

Материалы и методы

Результаты разгонок ИТК и определения физических свойств узких фракций нефтей и конденсатов. Методы — определение компонентно-фракционного состава нефти/газового конденсата хроматографическим методом (имитированная дистилляция) по ГОСТ Р 54291-2010 или ASTM D 2887, определение молекулярной массы криоскопическим методом, определение плотности углеводородной жидкости плотномером.

Ключевые слова

пластовые углеводородные флюиды, углеводородные фракции, молекулярная масса, плотность, компонентный состав

Авторами предлагается экспресс-способ подбора молярных масс и плотностей углеводородных фракций стабильной углеводородной жидкости — стабильного газового конденсата или нефти. В качестве исходных параметров принимается определенный с помощью хроматографии компонентно-фракционный состав, молярную массу и плотность. Также для расчета потребуется набор результатов определенных молярной массы и плотности фракций по флюидам различных месторождений, близких по свойствам к исследуемому. Для подготовки материала к данной статье авторами использовались результаты разгонок ИТК (истинная температура кипения), описанные в [1] и [2], а также результаты разгонок ИТК, проведенных аналитической лабораторией ОАО «СибНИИ НП» в период с 2010–2013гг.

В настоящее время для расчетов физико-химических свойств и математического моделирования фазовых превращений

пластовых углеводородных систем в процессе разработки месторождений часто пользуются наборами физических свойств углеводородных фракций, разделяющихся температурами кипения нормальных алканов. Такой метод представления удобен, потому что при хроматографическом исследовании легко идентифицировать сами нормальные алканы-границы фракций. Один из таких самых известных наборов данных приведен в [3]. В различных программных продуктах, например, Eclipse от компании Schlumberger, используется своя фиксированная библиотека свойств углеводородных фракций. Авторами Eclipse подчеркивается необходимость научного подхода к описанию свойств тяжелых фракций исследуемого флюида [4].

Известен подход, при котором молярную массу и плотность фракций определяют экспериментально, предварительно разделяя стабильную углеводородную жидкость на требуемые фракции и рассчитывая

Т кип. Фракции, °С	молярная масса фракции, г/моль		Разница эксперта и расчета ММ, %	Плотность фракции, кг/м ³		Разница эксперта и расчета плотности, %
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
135	120	114,1	4,94	759,7	762,8	0,41
145	125	118,1	5,51	767,8	771,1	0,44
155	130	122,3	5,93	776,5	778,9	0,31
165	135	126,6	6,19	784,5	786,2	0,22
175	140	131,1	6,33	793,0	793,0	0,00
185	146	140,8	3,57	802,1	799,4	0,33
195	152	147,0	3,28	810,0	805,5	0,55
205	158	153,5	2,86	817,9	811,3	0,81
215	164	160,2	2,33	823,8	816,8	0,85
225	172	167,1	2,83	826,3	822,0	0,52
235	179	174,3	2,62	827,9	827,0	0,11
245	188	181,7	3,33	828,9	831,8	0,35
255	196	189,4	3,35	829,7	836,4	0,81
265	205	197,4	3,72	830,8	840,8	1,20
275	214	205,6	3,94	832,1	845,1	1,56
285	224	214,0	4,45	834,6	849,2	1,74
295	234	222,7	4,81	836,4	853,1	2,00
305	244	231,9	4,97	840,5	856,9	1,95
315	255	241,2	5,41	845,1	860,6	1,84
325	266	250,9	5,69	849,8	864,2	1,69
335	277	260,8	5,85	852,9	867,7	1,73
345	289	271,0	6,22	856,9	871,0	1,65

Таб. 1 — Результаты сравнения значений молярных масс и плотностей фракций, полученных экспериментальным и расчетным методом

остальные свойства через полученные результаты через корреляционные зависимости. Экспериментальный подход хорошо описан в признанной зарубежной литературе [5], [6], [7].

Сущность метода заключается в следующем. Исследуемый жидкий флюид подвергают разгонке на лабораторном дистилляционном аппарате с достаточным числом теоретических тарелок (не менее 15). При этом сливают испарившийся и затем сконденсировавшийся флюид, меняя приемный сосуд для сливаемой жидкости при достижении заранее намеченной температуры колонки. Температуру, при которой разделяют фракции, как правило, выбирают либо равной температуре кипения нормального алкана, либо берут температуру на несколько градусов выше. При достижении определенной температуры (как правило, около 200°C), создают пониженное давление в емкости с разделяемым на фракции флюидом, чтобы кипение углеводородов происходило при низких температурах (для предотвращения деструктивных процессов). Истинная температура кипения фракции (в англоязычной литературе TBP—trueboiling point) вычисляется, исходя из величины установившегося вакуума и реальной температуры. Сам процесс так и называется разгонкой ИТК или TBP distillation.

У выделившихся фракций определяют

плотность и молярную массу любым экспериментальным методом, за температуру кипения принимают, например, температуру выхода половины объема фракции, и из полученных параметров рассчитывают все остальные. Данный подход необходим для исследования недавно открытых залежей, при проектировании и прогнозировании разработки, несмотря на его дороговизну и требования к аппаратуре.

Цель работы предложить достоверный метод вычисления свойств углеводородных фракций, слагающих данный флюид, на основе статистических данных по подобным углеводородным флюидам.

В ОАО «СибНИИ НП» разработан метод, который позволяет найти молярную массу и плотность фракций углеводородного флюида. В России к настоящему времени накоплены результаты многих разгонок ИТК по флюидам многих залежей. Эта работа является частью стандартного комплекса определения товарных свойств продукции скважины и является базовым для недропользователя с точки зрения переработки добываемого флюида. Флюид, как правило, делится уже описанным методом атмосферно-вакуумной дистилляции на фракции, впоследствии у полученных фракций определяются вязкость, плотность, молярная масса, коэффициент преломления, содержание серы и т.д. Все эти данные потенциально можно использовать для вычисления нужных параметров.

Сущность метода

Определяем компонентно-фракционный состав исследуемого флюида методом имитированной дистилляции, его молярную массу криоскопическим методом и плотность ареометром или любым плотномером.

Возьмем набор результатов разгонок ИТК (далее выборка) легче и тяжелее исследуемого флюида. Температура кипения каждой фракции в выборке представляется одним числом — условной температурой кипения. Можно взять среднюю из температур начала и конца кипения, а можно взять температуру, соответствующую выходу половины объема фракции. Можно также взять температуру кипения конца фракции, соответствующую температуре кипения n-алкана.

Далее, помещаем все нужные нам свойства фракций выборки (молярную массу и плотность) в интервалы кипения температур, в соответствии с которыми исследован фракционный состав исследуемого флюида. Выбираем в каждом таком интервале экстремальные значения исследуемых величин. Приписываем их условным температурам кипения исследуемых фракций.

Аппроксимируем полученные графики экстремумов исследуемых свойств монотонными функциями от условной температуры кипения фракции. На рис. 1 и 2 представлен примерный результат обработки выборки с аппроксимирующими

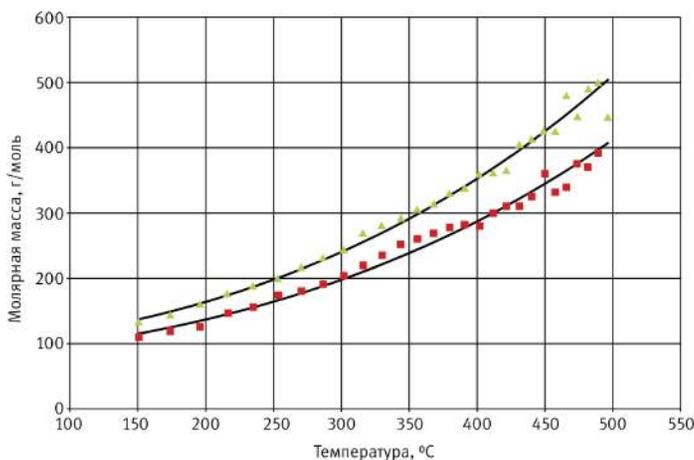


Рис. 1 — Экстремумы выборки с аппроксимирующими кривыми, молярная масса

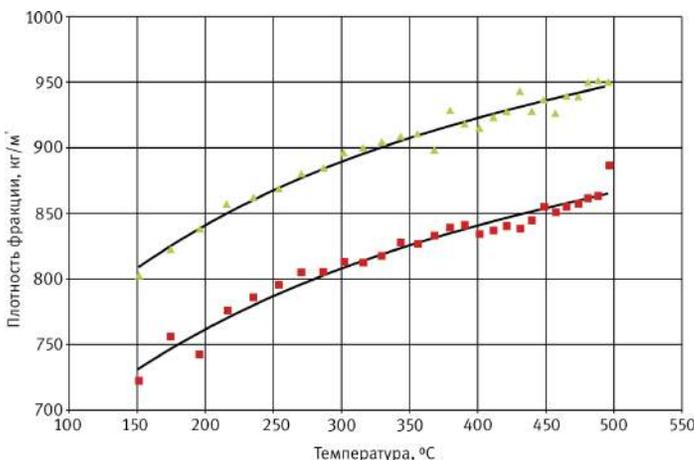


Рис. 2 — Экстремумы выборки с аппроксимирующими кривыми, плотность

кривыми (рис. 1 — молярная масса, рис. 2 — плотность).

Для каждой вычисляемой величины искомое значение находится в данном интервале экстремумов. При этом соотношение положения всех фракций относительно соответствующих экстремумов считаем постоянным.

Когда посчитаны молярные массы и плотности всех исследуемых фракций кроме остатка, можно посчитать плотности остатка из формул:

$$\mu_{\text{ост}} = \sum \mu_i c_i + \mu_{\text{ост}} c_{\text{ост}} \text{ и}$$

$$\rho_{\text{ост}} = \sum \rho_i c_i + \rho_{\text{ост}} c_{\text{ост}}, \text{ где символы}$$

$$\mu — \text{молярная масса}$$

$$\rho — \text{плотность}$$

c — массовая концентрация компонента (фракции) и индексы i , общ и ост означают номер компонента (фракции), исследуемый флюид и остаток соответственно.

Для проверки методики проводилась разгонка ИТК с определением плотности и молярной массы узких фракций и сравнение экспериментальных и рассчитанных результатов. Компонентно-фракционный состав исследуемого флюида был рассчитан по группам углеводородов, выкипающим между нормальными алканами (SCNF—single carbon number fractions). Была сделана выборка, состоящая из 79 элементов, использовались результаты разгонок нефтей Западной Сибири, Узбекистана и Сахалина с плотностями от 802,2 до 859,9 кг/м³. Исследуемый флюид имеет плотность 835,4 кг/м³. В выборке

определены минимумы и максимумы молярных масс и плотностей в интервалах кипения температур нормальных алканов, и построены соответствующие аппроксимирующие функции.

Проведена атмосферно-вакуумная разгонка флюида по ГОСТ 11011-85 на аппарате АРН-2 с выделением узких фракций через каждые 10°C.

Так как экспериментальная разгонка проводилась с интервалами в 10°C, то в посчитанные рассчитанные аппроксимирующие функции были подставлены середины этих интервалов. Результаты сравнения приведены в таблице 1:

Как видно из таблицы 1, разница между расчетом и определением молярной массы не превысила 7% от своего значения, также разница возрастает с увеличением температуры кипения фракции. При равномерном возрастании величины этой разницы с ростом температуры до 500°C она не превышает порога 10%. Сравнительно высокая разница при расчете молярной массы связана с низкой точностью экспериментального определения молярной массы криоскопическим методом.

Разница в расчете плотности выше в более тяжелых фракциях (температура кипения выше 200°C), что связано с тем, что после выкипания флюида до 200°C при атмосферном давлении, дальнейшая разгонка ведется под вакуумом, что изменяет свойства получаемых фракций.

Итоги

Предложенная авторами методика расчета молекулярных масс и плотностей углеводородных фракций показала свою достоверность и эффективность.

Выводы

Предложенную методику можно использовать для получения первичных данных для моделирования фазовых переходов пластового углеводородного флюида в условиях отсутствия детальных экспериментов.

Список используемой литературы

1. Дриацкая З.В., Ходжаев Г.Х. Нефти СССР (справочник) т. IV. М.: Химия, 1974. 792 с.
2. Дриацкая З.В., Павлова С.Н. Новые нефти восточных регионов СССР (справочник). М.: Химия. 1967. 670 с.
3. Katz D.L., and Firoozabadi A. Predicting phase behavior of condensate crude oil systems using methane interaction coefficients. *Petroleum Technology*, 1978, issue 11. pp. 1649-1655.
4. PVTi and ECLIPSE 300 Manual, Schlumberger 2005.
5. Whitson C.H., Brule M.R. Phase Behavior. SPE Monograph Series. Richardson. Texas: 2000, pp. 68–70.
6. Danesh A. PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. Elsevier, 1998. pp. 210–212;
7. Riazi M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. ASTM. 2005. pp. 88–89.

ENGLISH

CHEMICAL TECHNOLOGY

UDC 66

Method of calculation of molecular weights and densities of hydrocarbon fractions of reservoir fluids

Authors:

Aleksei G. Zakharchenko — competitor ph.d degree¹, head of department of physical and chemical research²; alex.zakh1@gmail.com
Oleg V. Andreev — prof., head of department¹;

¹Tyumen State University, Department of Chemistry, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Tyumen, Russian Federation

²SibNIINP, Tyumen, Russian Federation

Abstract

Properties of hydrocarbon fractions for phase change simulation are uncertain and in most cases are taken from datasets (so-called libraries). Better way is to perform a TBP experiment to acquire molecular weights and densities and calculate the rest of the properties from these two. Dataset properties could turn up being not fit for a studied fluid, and experiments are expensive and time consuming. At the same time there is a lot of experimental TBP results performed in Russian Federation with experimentally determined molecular weights and densities of fractions. Method of hydrocarbon fractions' molecular weights

and densities calculation is proposed, based on a statistical similarity of similar reservoir fluids.

Materials and methods

Materials — TBP results set with molecular weights and densities of narrow petroleum fractions determined experimentally; Methods — determination of fractional composition of a petroleum fluid by ASTM D2887, GOST R 54291-2010 or similar (simulated distillation by gas chromatography), determination of molar weights by cryoscopic method, determination of hydrocarbon fluid density with densitometer.

Results

Presented method of molecular weights and densities calculation proved its effectiveness.

Conclusions

Presented method could be used for producing primary data for phase behavior modeling of reservoir fluids when detailed experiments have not been performed.

Keywords

reservoir hydrocarbon fluids, hydrocarbon fraction, molecular weights, density, component composition

References

1. Driatskaya Z.V., Khodzhaev G.Kh. *Nefti SSSR (spravochnik) t. IV*. [USSR Oils (directory) vol. IV.] Moscow: *Khimiya*, 1974, 792 p.
2. Driatskaya Z.V., Pavlova S.N. *Novye nefi vostochnykh regionov SSSR (spravochnik)*. [New oils of eastern regions of the USSR (directory)]. *Khimiya*, 1967, 670 p.
3. Katz D.L., Firoozabadi A. Predicting phase behavior of condensate crude oil systems using methane interaction coefficients. *Petroleum Technology*, 1978, issue 11. pp. 1649–1655;
4. PVTi and ECLIPSE 300 Manual, Schlumberger 2005.
5. Whitson C.H. and Brulé M.R. Phase Behavior. SPE Monograph Series. Richardson. Texas: 2000, pp. 68–70;
6. Danesh A. PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. Elsevier, 1998. pp. 210–212.
7. Riazi M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. ASTM. 2005. pp. 88–89.