

УДК 665.613

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМЕ ВЫСОКОВЯЗКАЯ НЕФТЬ–ВОДНАЯ ФАЗА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2015 г. Л. К. Алтунина^{1,3}, О. В. Серебренникова^{1,2}, И. В. Русских¹, Л. Д. Стахина^{1,3}

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск

²Томский политехнический университет

³Томский государственный университет

E-mail: rus@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 21.05.2014 г.

Изучены химический состав высоковязкой нефти Монголии и влияние нефте вытесняющих композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) на распределение углеводородов (УВ) в процессе термостатирования системы нефть–композиция (нефть–вода) в лабораторных условиях. Показано, что присутствие композиции в системе приводит к перераспределению и изменению состава УВ нефтяной фазы и увеличению содержания нефтяных компонентов в водной фазе, особенно заметному при использовании ПАВ; в нефти увеличивается доля легких алканов C_{10} – C_{15} , в водной фазе преобладают алканы и циклогексаны C_{16} – C_{25} .

Ключевые слова: высоковязкая нефть, нефте вытесняющие композиции, поверхностно-активные вещества, углеводороды.

DOI: 10.7868/S0028242115010025

В настоящее время в балансе УВ, добываемых в мире, преобладают высоковязкие нефти, причем наблюдается тенденция к увеличению их доли, что сильно усложняет технологические процессы нефтедобычи. Технология добычи нефти, особенно высоковязкой, парафинистой и смолистой, требует особых подходов. Нефть – сложная смесь веществ, среди которых есть также природные водо- и маслорасторимые ПАВ, – залегает в гидрофильтральных породах совместно с засоленной водой. Адсорбция нефти на породе приводит к ее лиофилизации. Для облегчения доступа к нефти после бурения в скважину закачивают раствор хемосорбирующегося ПАВ, который гидрофобизирует гидрофильтральные участки породы и облегчает поступление нефти по трещинам и капиллярам к скважине. Впоследствии, для полноты извлечения нефти (часто извлекают только 30–40%) используют законтурное заводнение: в ряд вспомогательных скважин закачивают воду, растворы ПАВ, мицеллообразующие растворы, которые улучшают избирательное смачивание водой и оттесняют нефть к промысловой скважине [1].

Первые результаты экспериментальных и промысловых исследований по применению ПАВ как добавок при заводнении нефтяных пластов были опубликованы в США в 40–50-х гг. прошло-

го столетия, в нашей стране эта проблема изучается более 40 лет [2–4]. За это время разработаны главным образом физико-химические и технологические основы метода, предложены приближенные критерии применимости ПАВ, произведены испытания метода в различных геологопромысловых условиях [5]. Однако до настоящего времени многие аспекты этой проблемы до конца не изучены, требуют уточнения и дальнейшего исследования. Механизм нефтеотдачи при воздействии водных растворов ПАВ на остаточную и добывую нефть сложен и многогранен, что предопределяет необходимость дальнейших экспериментальных и промысловых исследований на современной научной основе.

В процессе вытеснения нефти ПАВ оказывают влияние на следующие взаимосвязанные факторы: межфазное натяжение на границах нефть – вода, вода – порода и нефть – порода, обусловленное их адсорбцией на этих поверхностях раздела фаз. Кроме того, действие ПАВ проявляется в изменении избирательного смачивания поверхности породы водой и нефтью, разрыве и отмывании с поверхности пород пленки нефти, стабилизации дисперсии нефти в воде, приросте коэффициентов вытеснения нефти водной фазой при вытеснении и при капиллярной пропитке, в повышении от-

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти месторождения Зуунбаян, Монголия

Показатели	Значения
Глубина отбора, м	700–800
Средняя температура в пласте, °C	45
Плотность при 20°C, кг/м³	889.4
Вязкость динамическая при 20°C, мПа с	1996
Содержание компонентов, мас.% :	
углеводороды	76.4
смолы	22.8
асфальтены	0.8

носительных фазовых проницаемостей пористых сред [6, 7].

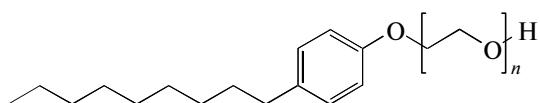
В данной работе изучены особенности совместного влияния состава нефти и нефте вытесняющих композиций на распределение отдельных групп нефтяных углеводородов в модельных водо-нефтяных системах на примере высоковязкой, парафинистой нефти Монголии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – нефть из основного продуктивного пласта месторождения Зуунбаян Монголии, содержащая 10.5 мас. % парафинов. Физико-химические характеристики и компонентный состав нефти [8] представлены в табл. 1.

Как видно, нефть Зуунбаян содержит относительно высокое количество смол и асфальтенов (23.6 мас. %), доля легких фракций (н.к. – 200°C) не превышает 8.5 мас. %.

В качестве нефте вытесняющей композиции использовали разработанный в ИХН СО РАН состав НИНКА® на основе водного раствора карбамида, аммиачной селитры и различных видов ПАВ [4–6]. С целью изучения влияния различных ПАВ на состав и свойства нефти применяли нейоногенные ПАВ (НПАВ) – оксиэтилованные алкилфенолы с различной степенью оксиэтилирования общей формулы RArO(CH₂CH₂O)_nH, где Ar – бензольное кольцо, R – длинный углеводородный радикал (обычно C₉–C₁₈), n – среднее число оксиэтильных групп в молекуле НПАВ (степень оксиэтилирования), структурная формула:



В частности, использовали НПАВ Неонол АФ 9–12 производства РФ – оксиэтилованный изононилфенол на основе тримеров пропилена

со степенью оксиэтилирования 9–12 и НПАВ производства КНР Неонол NP-50 – оксиэтилованный изононилфенол со степенью оксиэтилирования 50. Использовали также комплексный ПАВ Нефтенол ВВД марки ЗТ – частично сульфицированный Неонол АФ 9–12 – смесь НПАВ Неонола АФ 9–12 и АПАВ – его сульфоэтоксилата (29–35%) с этиленгликолем (25–30%).

Нефть термостатировали при +125°C в течение 32 ч в присутствии дистиллированной воды или нефте вытесняющей композиции в лабораторных условиях, моделирующих пластовые [9–11]. По окончании термостатирования и охлаждения автоклава до +20°C водную фазу отделяли от нефтяной и анализировали. Из водной фазы методом трехкратной экстракции хлороформом, а затем удалением растворителя, были выделены нефтяные (органические) соединения – хлороформенный аквабитумоид (ХАБ).

ИК-спектры образцов нефтей и ХАБ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение 4 см⁻¹, число сканов пробы – 64) в области 1800–600 см⁻¹ в тонком слое между стеклами из КВг. По ИК-спектрам были рассчитаны спектральные коэффициенты как отношения оптических плотностей (*D*) характеристических полос поглощения различных типов связи в молекулах органических соединений [12, 13].

Индивидуальный и групповой состав насыщенных и ароматических углеводородов, содержащихся в нефтяной фазе и ХАБ, определяли методом ГЖХ и масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия) [14, 15].

В качестве контрольных образцов применяли: 1) исходную нефть – для изучения влияния нефте вытесняющих композиций на состав нефтяной фазы в процессе термостатирования (контроль 1); 2) нефтяную фазу и ХАБ, выделенные после термостатирования системы нефть – вода (дистиллированная) в отсутствие ПАВ (контроль 2 и 3, соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая нефть по физико-химическим характеристикам (табл. 1) в соответствии с [15] является высоковязкой, тяжелой, парафинистой и смолистой, относится к трудноизвлекаемому углеводородному сырью, которое требует применения различных методов повышения нефтеотдачи, в том числе, использования нефте вытесняющих композиций.

В результате термостатирования систем нефть – композиция (нефть – вода) произошло перераспределение органических компонентов между нефтяной и водной фазами. Анализ данных ГХ-МС выделенной нефтяной фазы показал, что в со-

Таблица 2. Содержание углеводородов в нефти и нефтяной фазе, выделенной после термостатирования системы нефть–вода и нефть–композиция

Углеводороды	Контроль 1	Контроль 2	ПАВ в композиции		
			нефтенол ВВД	неонол АФ 9-12	неонол NP-50
	содержание углеводородов, отн. %				
Алканы	86.80	85.36	84.61	86.13	85.63
Моноцикланы (алкилциклогексаны)	6.75	7.92	8.25	7.27	7.51
Бицикланы (сесквитерпаны)	0.50	0.56	0.49	0.42	0.52
Трицикланы (трициклические терпаны)	0.02	0.07	0.10	0.11	0.09
Тетрацикланы (стераны, секогопаны)	1.42	1.37	1.47	1.31	1.32
Пентацикланы (гопаны)	1.76	1.79	1.98	1.86	1.75
Моноарены (алкилбензолы)	0.41	0.47	0.58	0.42	0.48
Биарены (нафталины, бифенилы)	1.45	1.57	1.67	1.43	1.77
Триарены (фенантрены)	0.77	0.82	0.76	0.90	0.81
Тетраарены (бензантрацены пирены, хризены, флуорантены)	0.12	0.4	0.09	0.15	0.12

ставе нефтяных УВ произошли изменения, наиболее существенные при воздействии композиции, включающей в качестве ПАВ Нефтенол ВВД (табл. 2).

Содержание алканов снизилось на 2.2 отн.%, тетрааренов – на 0.3 отн.%; выросла относительная доля алкилциклогексанов, три-, тетра- и пентацикланов, моно- и биароматических соединений. В образцах нефти, взаимодействующих с композициями на основе Неонолов АФ 9-12 и NP-50, обнаружены менее заметные изменения в распределении насыщенных (алканов и нафтенов) и ароматических углеводородов.

В результате термостатирования системы нефть – композиция (нефть – вода) нефтяные компоненты частично перешли в водную фазу,

причем большее их количество – в присутствии композиции, содержащей ПАВ (рис. 1). Известно, что ПАВ уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и способствуют переходу углеводородов в водную фазу [16].

Максимальное количество ХАБ (0.09 г/дм³) было обнаружено в водной фазе после термостатирования нефти с композицией, содержащей Нефтенол ВВД; при этом содержание ХАБ увеличилось по сравнению с контрольным экспериментом в 5 раз. Известно, что неионогенные ПАВ, к которым относятся Неонолы NP-50 и АФ 9-12, хорошо совместимы с водами высокой минерализации и обладают солюбилизирующей способностью (в мицеллах ПАВ растворяются вещества, нерастворимые в дисперсионной среде)

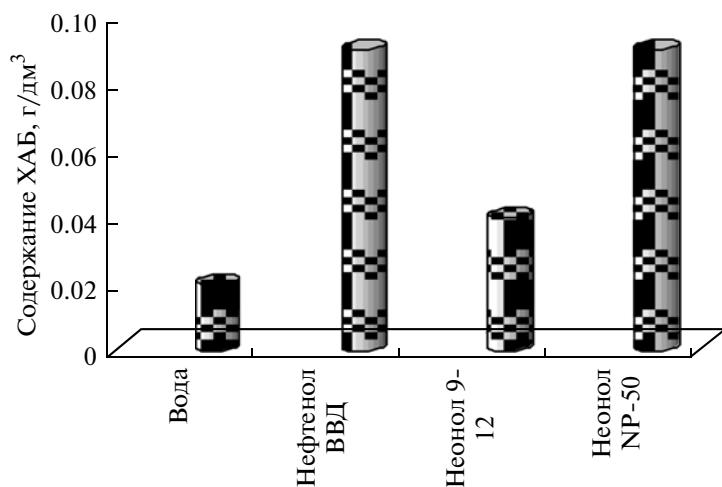


Рис. 1. Содержание ХАБ в водной фазе после термостатирования нефти с водой и композициями на основе ПАВ.

Таблица 3. Спектральные характеристики органических соединений нефтяной и водной фаз

ПАВ в композиции	Спектральные коэффициенты				
	$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	$C_2 = D_{1380}/D_{1465}$	$C_3 = D_{818}/D_{1610}$	$C_4 = D_{1710}/D_{1465}$	$C_5 = D_{1670}/D_{1465}$
Нефтяная фаза					
Контроль 2	0.50	0.53	0.79	0.05	0.06
Нефтенол ВВД	0.52	0.47	0.81	0.03	0.04
Неонол АФ 9-12	0.52	0.50	0.82	0.04	0.05
Неонол NP-50	0.47	0.50	0.80	0.03	0.05
Водная фаза					
Контроль 3	1.36	0.56	0.00	1.04	0.00
Нефтенол ВВД	1.11	0.54	0.94	0.12	0.17
Неонол АФ 9-12	0.97	1.51	1.95	0.12	0.39
Неонол NP-50	2.55	0.75	0.30	0.03	0.45

[7]. Нефтенол ВВД представляет смесь неионогенных и анионактивных ПАВ. Последние, как известно, обладают более высокими солюбилизирующими свойствами по сравнению с неионогенными ПАВ, что способствует большему переходу органических компонентов из нефти в водную fazu [16].

Состав органических соединений в нефтяной и водной fazах определяли по ИК-спектральным коэффициентам, которые условно отражают содержания различных структур (табл. 3).

Коэффициент ароматичности C_1 , определяющий соотношение ароматических и алифатических соединений, максимальен для ХАБ, выделенного после термостатирования нефти с композицией, содержащей Неонол NP-50, тогда как минимальное его значение наблюдается в эксперименте с Неонолом АФ 9-12. По сравнению с нефтяными fazами повышенное содержание ароматических соединений в водных fazах, содержащих ПАВ, возможно, объясняется наличием и количеством в составе используемых ПАВ оксиэтильных групп – гидрофильных полярных групп, хорошо растворимых в воде и способствующих переходу в нее ароматических соединений из нефтяной fazы. Так, у Неонола NP-50 степень оксиэтилирования равна 50, что практически в 4 раза больше, чем у Неонола АФ 9-12 (степень оксиэтилирования 12).

Содержание разветвленных структур (коэффициент C_2) в ХАБ, практически одинаково как в контрольном эксперименте, так и в экспериментах с Нефтенолом ВВД и Неонолом NP-50, максимальное значение наблюдается в случае с Неонолом АФ 9-12. В нефтяной fazе отмечено незначительное снижение доли разветвленных структур.

Максимальное количество полизамещенных ароматических структур (коэффициент C_3), как для водной, так и нефтяной faz, наблюдается в

экспериментах с Неонолом АФ 9-12, тогда как минимальное их содержание отмечено в контрольных образцах.

Количество карбонилсодержащих соединений (коэффициент C_4) в водных fazах во всех экспериментах выше, чем в нефтяных. Установлено, что максимальное значение C_4 наблюдается для ХАБ контрольного образца, и минимальное – для ХАБ, выделенного в эксперименте с композицией, содержащей Неонол NP-50. Как известно, кислородсодержащие соединения, являясь полярными, обладают хорошей растворимостью в водных fazах, что объясняет их более низкое содержание в нефти.

В нефтяных fazах и ХАБ были обнаружены амиды карбоновых кислот (коэффициент C_5), образующиеся в результате взаимодействия нефтяных карбоновых кислот с аммиаком, выделяющимся при разложении карбамида, присутствующего в композиции.

Результаты определения группового состава идентифицированных насыщенных и ароматических углеводородов в аквабитумоидах приведены в табл. 4.

Анализ полученных данных показал, что во всех образцах ХАБ в максимальных количествах присутствуют алканы. Кроме того, в меньших количествах в ХАБ были обнаружены моноциклоаны (алкилциклогексаны), моно-, би- и триарены (алкилбензолы, нафталины, фенантрены, флуорены), и в следовых количествах – тетраарены (пирены, хризены, флуорантены, бензантрацены). Молекуллярно-массовое распределение *n*-алканов, присутствующих в нефтяной и водной fazах (рис. 2), показало, что во всех исследуемых образцах доминируют алканы C_{16} – C_{25} .

В результате термостатирования нефти с композициями в нефтяных (рис. 2а) fazах возросло

Таблица 4. Содержание углеводородов в аквабитумоиде после термостатирования нефти с водой и композициями

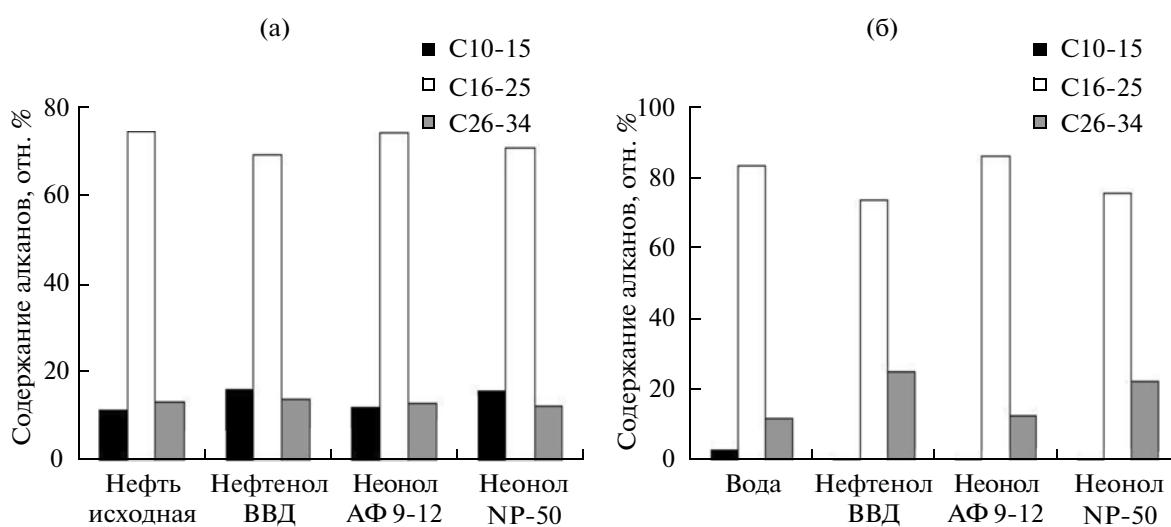
Углеводороды	Контроль 3	ПАВ в композиции		
		нефтенол ВВД	неонол АФ 9-12	неонол NP-50
		содержание углеводородов, отн. %		
Алканы	93.92	91.44	91.99	91.50
Моноцикланы (алкилциклогексаны)	3.79	5.35	4.30	4.04
Тетрацикланы (стераны)	0.05	0.62	0.15	0.17
Пентацикланы (гопаны)	0.44	1.08	0.32	0.40
Моноарены (алкилбензолы)	0.55	0.56	0.83	1.27
Биарены (нафталины, бифенилы)	следы	0.03	0.05	0.06
Триарены (фенантрены, ретен, флуорены)	0.95	2.31	2.47	3.08
Тетраарены (пирены, хризены, флуорантены, бензантрацены)	0.01	0.00	0.02	0.23

относительное содержание более легких алканов $C_{10}-C_{15}$, незначительно снизилась доля гомологов $C_{16}-C_{25}$ по сравнению с контрольным экспериментом. Изменения в содержании высокомолекулярных алканов $C_{26}-C_{34}$ оказались несущественными.

В аквабитумоидах, полученных после термостатирования нефти с композициями (рис. 2б), зафиксировано увеличение содержания алканов $C_{26}-C_{34}$ и снижение доли их гомологов $C_{10}-C_{15}$ до следовых концентраций. Это может являться следствием увеличения растворимости высокомолекулярных УВ в водных системах при высоких температурах и присутствия в них ПАВ [14, 16, 17]. Подобный характер распределения наблюдается и для других идентифицированных УВ, например, алкилциклогексанов. Состав ал-

килциклогексанов (ЦГ) в аквабитумоидах после термостатирования как системы нефть–вода, так и нефть–композиция оказался более узким по сравнению с исходной нефтью. В нефти алкилциклогексаны представлены гомологами $C_{12}-C_{32}$ с максимальным содержанием C_{23} .

Обнаружено, что в водной фазе отсутствует низкомолекулярная часть, и смесь алкилциклогексанов включает лишь гомологи $C_{18}-C_{28}$, среди которых преобладает C_{21} . Среди идентифицированных полициклических соединений в нефти в максимальных концентрациях присутствуют гопаны, стераны, а также ароматические УВ (би- и триарены), все эти соединения переходят в водную фазу, но в меньших количествах. В максимальных количествах переходят в водную фазу го-

**Рис. 2.** Распределение нормальных алканов в нефтяной (а) и водной (б) фазах после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими ПАВ.

паны и стераны в присутствии Нефтенола ВВД, а би- и триарены – в присутствии Неонола NP-50.

Помимо вышеуказанного влияния композиций, содержащих различные типы ПАВ, особенности распределения УВ в системе нефть – водная фаза также связаны со свойствами и составом исследуемой нефти. В работе [14] при исследовании влияния нефте вытесняющих композиций на распределение УВ в результате термостатирования системы нефть – водная фаза использовали нефть Майского месторождения (Западная Сибирь), которая является высокопарафинистой, но более легкой, малосмолистой и менее вязкой по сравнению с нефтью Зуунбаян (Монголия). В отличие от нефти Монголии, для нефти Майского месторождения в нефтяной фазе наблюдалось снижение содержания алкилциклогексанов и увеличение доли алканов, среди которых преобладали практически в одинаковом количестве гомологи C_{10} – C_{15} и C_{16} – C_{25} . Как и для нефти Монголии, изменения в содержании высокомолекулярных алканов C_{26} – C_{34} нефти Майского месторождения были малозаметны, среди наftenовых и ароматических УВ, составляющих малую долю от всех идентифицированных соединений, произошли также несущественные изменения в содержании.

В водных фазах для нефти Майского месторождения, подобно водным фазам нефти Монголии, было зафиксировано увеличение содержания наftenовых и ароматических УВ, снижение доли алканов, среди которых значительно преобладали гомологи C_{16} – C_{25} . В отличие от нефти Монголии, присутствие в водных фазах композиций при контакте с высокопарафинистой, но более легкой, малосмолистой нефтью Майского месторождения способствует увеличению содержания низкомолекулярных алканов C_{10} – C_{15} и уменьшению доли гомологов C_{26} – C_{34} .

Таким образом, анализ продуктов термостатирования системы нефть – композиция (нефть – вода) в лабораторных условиях, моделирующих пластовые, показал, что изменения в составе УВ нефтяной и водной фаз зависят как от вида ПАВ, используемых в композиции, так и от типа нефти. При взаимодействии как высоковязких парафинистых, так и легких малосмолистых нефтей с композициями меняется характер распределения УВ между нефтяной и водной фазами. В нефтяной фазе незначительно увеличилось содержание алкилциклогексанов, три-, тетра- и пентациклических, моно- и биароматических соединений, особенно заметное при использовании комплексного ПАВ Нефтенола ВВД. Количество нефтяных компонентов, перешедших из нефти в водную фазу при наличии композиций выше, чем в контрольных экспериментах, причем оно максимально при использовании в композиции Нефтенола ВВД. Среди алканов и циклогексанов в вод-

ной фазе, как и в нефти, доминируют гомологи C_{16} – C_{25} , однако, в отличие от нефтяной фазы, присутствие композиций в реакционной среде вызывает снижение доли низкомолекулярных гомологов C_{10} – C_{15} и увеличение высокомолекулярных алканов C_{26} – C_{34} . Максимальное содержание гопанов и стеранов в водной фазе отмечено в присутствии Нефтенола ВВД, тогда как концентрация би- и триаренов высока в присутствии Неонола NP-50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максутов Р.А., Орлов Г.И., Осипов А.В.* // Технологии ТЭК. 2005. № 6. С. 36.
2. *Kimbler O.K., Reed R.L., Silberger I.H.* // Soc. of Petroleum Engineers J. 1966. June. P. 153.
3. *Бабалян Г.А., Ованесов Г.П., Пелевян Л.А. и др.* Применение поверхностно-активных веществ с целью увеличения нефтеотдачи. М.: Недра, 1970. 112 с.
4. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.* Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 196 с.
5. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 331.
6. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.* Обзор // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 10. С. 1034.
7. Добыча нефти и газа. Применение ПАВ и композиций на их основе для увеличения нефтеотдачи пластов. Механизм вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ. 2012. URL: <http://oil-loot.ru> (дата обращения 12.06.2013).
8. *Даваацэрэн Б., Головко А.К., Туяа М., Величкина Л.М.* Разработка нетрадиционных способов переработки высокопарафинистой нефти месторождения Зуунбаян / Сб. науч. трудов “Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии”. Улан-Батор, 2007. С. 26.
9. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А.* // Пат. № 2361074 РФ. БИ № 19. 2009.
10. *Sherstyuk S.N., Stakhina L.D., Serebrennikova O.V., Kadichagov P.B.* // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. V. 3. № 2. P. 110.
11. *Chuikina D.I., Stakhina L.D., Serebrennikova O.V., Nikolaeva T.L., Russkikh I.V.* // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2011. V. 3. № 1. P. 11.
12. *Стахина Л.Д., Русских И.В., Красноярова Н.А., Стрельникова Е.Б., Гуляя Е.В., Серебренникова О.В.* // Изв. Томского политехнического университета. Химия. 2013. Т. 323. № 3. С. 4.
13. *Серебренникова О.В., Шерстюк С.Н., Стахина Л.Д., Кадычагов П.Б.* // Изв. Томского политехнического университета. Химия. 2010. Т. 317. № 3. С. 122.
14. *Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Русских И.В., Гуляя Е.В., Стахина Л.Д., Кадычагов П.Б.* // Изв. Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 3. С. 171.
15. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов.
16. *Сыркин А.М.* Дисперсные системы в нефтепромысловом деле. Уфа, 1990. 90 с.
17. *Гришин А.Н., Ребиндер П.А., Александрова Э.А., Маркина З.Н.* // ДАН СССР. 1970. Т. 194. № 4. С. 850.