

УДК 54.01:547.912

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ПЛАСТА МЕТОДАМИ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2017 г. Т. Н. Юсупова^{1,2}, Ю. М. Ганеева^{1,2,*}, Г. В. Романов^{1,2}, Е. Е. Барская^{1,2}, В. И. Морозов¹, Е. С. Охотникова^{1,2}, А. В. Вахин²

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, Казань, Россия

²Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия

*E-mail: ganeeva@iopc.ru

Поступила в редакцию 03.02.2016 г.

Проведен сравнительный анализ данных термического анализа и ЭПР-спектроскопии асфальтенов из битумов Ашальчинского и Мордово-Кармального месторождений, добываемых с использованием паротеплового воздействия и внутрипластового горения. Установлено, что паротепловое воздействие не меняет структурно-групповой состав асфальтенов, тогда как внутрипластовое горение приводит к преобразованию асфальтенов до коксообразных частиц, которые выпадают на поверхности породы в пласте. Показано, что асфальтены с высокой долей конденсированных ароматических структур являются носителями генетической информации нефтяной системы.

Ключевые слова: асфальтены, природные битумы, тепловые методы воздействия на пласт.

DOI: 10.7868/S0028242117020186

В настоящее время проблема эффективного извлечения высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ) для Республики Татарстан (РТ) является важнейшей. Природные битумы РТ – некондиционное углеводородное сырье, т.к. по своим физическим и химическим характеристикам оно крайне неоднородно.

Наиболее эффективными способами добычи ВВН считаются методы теплового воздействия на пласт. В РТ эти методы используются на двух месторождениях ПБ – Мордово-Кармальском [внутрипластовое горение (ВПГ) и циклическое паротепловое воздействие (ПТВ)] и Ашальчинском [парогравитационный дренаж (SAGD)] [1]. При использовании тепловых методов добычи происходят изменения как состава углеводородов [2], так и фазового состояния высокомолекулярных компонентов (асфальтенов) ВВН. Следует отметить отсутствие в литературе данных об изменении состава и свойств добываемой продукции из битумных пластов при разработке их тепловыми методами. Процесс термических превращений асфальтенов описан в [3, 4], однако изучен он для фазы асфальтенов, выделенной из нефти. Изменение структурно-группового состава асфальтенов внутри нефтяной дисперсной системы при тепловых воздействиях на пласт не охарактеризовано, что и определило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами для исследования были эмульсии, извлеченные из битумных пластов пермских отложений Мордово-Кармального и Ашальчинского месторождений РТ тепловыми методами, асфальтены, выделенные из обезвоженных битумов, а также керновый материал, отобранный по разрезу пласта Мордово-Кармального месторождения после применения метода ВПГ. Обезвоживание эмульсий проводили с применением CaCl_2 . Для выделения битума из керна использовали метод экстракции смесью хлороформа, бензола и изопропилового спирта (1 : 1 : 1 по объему) с последующим упариванием растворителей.

Термический анализ (ТА) образцов проводили на дериватографе Q–1500D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20–1000°C со скоростью нагрева печи 10°/мин. Атмосфера в печи воздушная стационарная. В качестве инертного вещества использовали оксид алюминия. В опытах применяли платиновый тигель. Навеска асфальтенов составляла 30 мг, керна материала – 300 мг.

Содержание асфальтенов в обезвоженных битумах определяли методом осаждения 40-кратным избытком *n*-гептана. Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием смесей растворителей: петролейный эфир

Таблица 1. Компонентный состав битумов Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений, фракционный состав асфальтенов и содержание в них парамагнитных центров свободных стабильных радикалов (ССР) и ванадилпорфириновых комплексов (ВК)

Обезвоженный битум (метод теплового воздействия)	Ашальчинский (SAGD)	Мордово-Кармальский (ВПП)	Мордово-Кармальский (ПТВ)
Компонентный состав, мас. %			
Масла (М)	56.4	60.1	65.4
Смолы (С)	35.1	32.2	28.1
Асфальтены (А)	7.5	4.7	4.5
Характеристики дисперсного строения ССЕ битума			
A/(C + A)	0.18	0.13	0.14
C/A	4.7	6.9	6.2
Фракционный состав асфальтенов, мас. %			
A1	83.0	80.4	83.5
A2	17.0	19.6	16.5
Содержание в асфальтенах парамагнитных центров, $\times 10^{18}$ отн. сп/г (исходных/A1/A2)			
ССР	81.6/88.9/61.5	59.5/66.0/42.6	92.9/94.6/59.1
ВК	25.4/26.6/24.4	24.8/28.1/23.6	25.6/25.1/21.4
L = ССР/ВК	3.2/3.3/2.5	2.4/2.4/1.8	3.6/3.8/2.7

(40–70°C) + CCl₄ (4 : 1 по объему) для получения масел и изопропиловый спирт + бензол (1 : 1 по объему) для получения смол.

Фракционирование асфальтенов проводили по методике, описанной в [5]: фракция А1 –асфальтены, выпадающие из бензольного раствора исходных асфальтенов при добавлении 65% петролейного эфира ($T_{кип}$ 40–70°C). Фракция А2 получена упариванием фильтрата, полученного после осаждения асфальтенов. Содержание парамагнитных центров в асфальтенах определялось методом ЭПР на спектрометре типа SE/X – 2544 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по компонентному составу обезвоженных битумов Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений, фракционному составу асфальтенов и содержанию в них парамагнитных центров свободных стабильных радикалов (ССР) и ванадилпорфириновых комплексов (ВК), а также значения, так называемого, показателя нефтяной индивидуальности L [6], рассчитываемого по соотношению интенсивностей ЭПР сигналов ССР и ВК в асфальтенах и их фракциях и характеризующего возраст нефтеносных отложений.

Ранее нами было показано, что ашальчинский (SAGD) и мордово-кармальский (ВПП) битумы существенно различаются по составу и свойствам [7]. Результаты, представленные в табл. 1, свиде-

тельствуют о существенных различиях в строении сложных структурных единиц (ССЕ) в них. Ядро ССЕ ашальчинского битума, образованное ассоциатами асфальтенов, больше, а толщина сольватного слоя смол существенно меньше по сравнению с ССЕ мордово-кармальских битумов.

Для описания строения ядра ССЕ были исследованы асфальтены, выделенные из обезвоженных битумов. Как известно [8], асфальтены представляют собой смесь молекул с большими различиями по растворимости, химической структуре и молекулярной массе. К настоящему времени общеприняты две основные структуры молекул асфальтенов – А1 и А2 (рис. 1) и называемые соответственно “континент” и “архипелаг”. При фракционировании по методике [5] асфальтены разделены на 2 фракции А1 и А2, обогащенные молекулами типа А1 и А2 соответственно (табл. 1). Обогащенность фракции А1 молекулами с высокой долей конденсированных ароматических структур по сравнению с фракцией А2 доказаны методами ЭПР, ¹H ЯМР спектроскопии и ТА. По данным ЭПР спектроскопии асфальтеновая фракция А1 характеризуется повышенным содержанием свободных стабильных радикалов (ССР) (табл. 1), что свидетельствует о более развитом поликонденсированном нафтено-ароматическом ядре ее средней молекулы. По данным ТА (рис. 2) асфальтеновая фракция А1 является более термостойкой (полное сгорание фракции А1 происходит при 800°C, тогда как фракции А2 – уже при 700°C), а большие потери веса в интервале темпе-

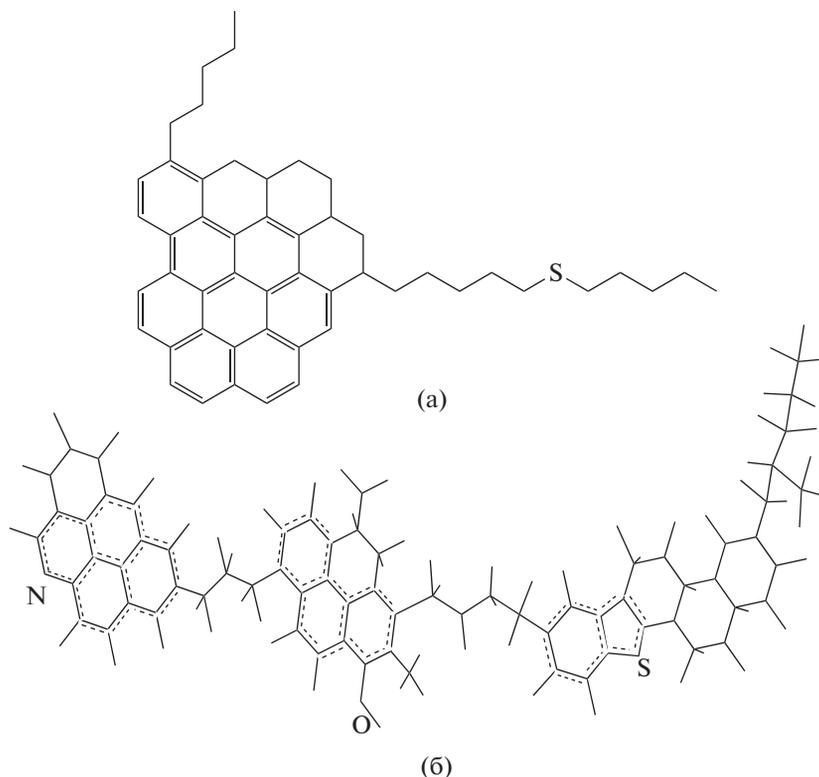


Рис. 1. Гипотетические структуры молекул асфальтенов – А1 (а) и А2 (б).

ратур 510–800°C свидетельствуют о большей ароматичности и меньшей замещенности полициклического ядра молекул этой фракции (рис. 2).

С целью аргументации данных о преобладающем циклическом или алифатическом типе структур асфальтеновых фракций А1 и А2 на примере асфальтенов из Мордово-Кармального битума, полученного из зоны ВПГ, исследован фрагментарный состав асфальтенов и их фракций методом ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения. Для регистрации ^1H ЯМР-спектров готовили растворы асфальтенов и их фракций в CCl_4 с относительной массовой долей асфальтенов 1%. Результаты исследования асфальтенов и их фракций методом ^1H ЯМР спектроскопии представлены в табл. 2.

Анализ данных ЯМР-спектроскопии показал, что фракция асфальтенов А1 характеризуется значительно более высокими долями протонов $\text{H}_{\text{ар}}$ по сравнению с исходными асфальтенами и фракцией А2. Это свидетельствует о том, что асфальтены А1 имеют большую степень ароматичности по сравнению с асфальтенами А2. Для всех фракций характерно повышенное содержание протонов группы H_{β^*} , свидетельствующее о значительном содержании во всех исследуемых образцах алифатических цепей средней длины. Для фракции А2 наблюдается повышенное содержа-

ние протонов H_{γ} - и $\text{H}_{\beta^{**}}$ -групп, что свидетельствует о высоком содержании в этой фракции алифатических протонов и, следовательно, о большей средней длине алифатических цепей по сравнению с асфальтенами А1.

По данным табл. 1 для исходных асфальтенов и фракций А1 из битумов, добытых паротепловыми методами воздействия на пласт, значения показателя нефтяной индивидуальности L изменяются в узком интервале от 3.2 до 3.8. Значения L

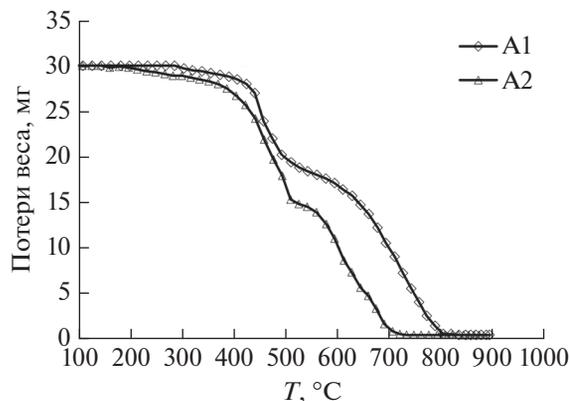


Рис. 2. Термогравиметрические кривые асфальтеновых фракций А1 и А2.

Таблица 2. Относительная интегральная интенсивность линий соответствующих групп атомов водорода в ¹H ЯМР спектрах 1%-х растворов исходных асфальтенов и их фракций (Мордово-Кармальское месторождение, ВПГ) в CCl₄

Образец	H _γ , %	H _{β**} , %	H _{β*} , %	H _α , %	H _{ар} , %
Исходные асфальтены	10.8	13.7	57.4	12.6	5.5
A1	6.2	12.0	59.8	11.2	10.8
A2	13.9	15.9	55.1	12.9	2.2

для фракции A2 существенно меньше (2.5–2.7). Значение L для асфальтенов из битума, добытого из зоны ВПГ, также значительно меньше. Следует отметить, что ранее нами были исследованы асфальтены других битумов пермских отложений, не подвергавшихся тепловым воздействиям. Было установлено, что значения показателя L, например для Екатериновского, Горского и других месторождений также изменяются в интервале 3.2–3.8. Это позволяет принять данный интервал значений как характерный для асфальтенов из битумов пермских отложений РТ. В связи с вышесказанным можно сделать вывод о том, что соотношение содержания углеродных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов в асфальтенах не претерпевает существенных изменений при тепловых воздействиях на пласт до ≈300°C (ПТВ). Меньшие значения показателя L (2.5–2.7) для фракции асфальтенов A2 могут быть обусловлены их образованием из смол как в процессе эволюции уже сформированной залежи ПБ, так и в процессах термического преобразования при разработке месторождения. Вероятно, только молекулы типа A1 являются носителями генетической информации, которая сохраняется и при добыче битума методами ПТВ.

Сравнительный анализ структурно-группового состава асфальтенов мордово-кармальского битума, отобранного из зоны ВПГ и добытого методом ПТВ, показал (табл. 1), что первые (из зоны ВПГ) характеризуются меньшей долей конденсированных ароматических структур (ниже содер-

жание фракции A1, ССР). Это противоречит традиционным представлениям о термическом преобразовании асфальтенов, согласно которым при высоких температурах происходит процесс карбонизации и образования кокса, который сопровождается увеличением концентрации в асфальтенах ССР. Можно предположить, что снижение доли конденсированных ароматических структур в асфальтенах в процессе внутрислоевого горения обусловлено выпадением коксообразных частиц в силу больших размеров и высокого удельного веса из нефтяной системы в поровом пространстве породы пласта.

Для доказательства данного предположения были исследованы образцы кернового материала, отобранные по разрезу продуктивного пласта из зоны ВПГ. Исследованы три образца породы по разрезу скв. 465а Мордово-Кармальского месторождения с глубиной отбора 101–102, 104–105 и 111–112 м. Методом комплексного термического анализа определено содержание органического вещества (ОВ) в исходной породе и нерастворимого органического вещества (НОВ) в породе после экстракции битума растворителями (табл. 3). Установлено, что пробы, отобранные с различных глубин скв. 465а, обогащены НОВ (5.2–9.9%), представленным коксообразными частицами, о чем свидетельствует высокое содержание в породе после экстракции парамагнитных частиц (табл. 4) особенно для образца с глубины 101–102 м. Для сравнения приведены данные для образца породы из скв. 347 (глубина отбора 75–76 м), куда не дошел фронт горения. В этом образце НОВ, по-видимому, представлено керогеном с низким содержанием парамагнитных центров. Вероятно, именно в интервале глубин 101–102 м была самая высокая температура в пласте, а в интервале 111–112 м – самая низкая, при которой степень преобразования ОВ не столь глубокая. Следует отметить, что в случае анализа породы методом ЭПР спектроскопии определить содержание ванадилпорфириновых комплексов невозможно из-за присутствия в породе примесей марганца.

Таким образом, в ходе проведенного исследования выявлены особенности изменения структурно-группового состава асфальтенов под влия-

Таблица 3. Данные термического анализа образцов кернового материала и породы после экстракции, отобранных из продуктивного пласта (скв. 465а) после прохождения ВПГ

Интервал отбора, м	Δm ₁ (20–400°C)	Δm ₂ (400–550°C)	Δm ₃ (550–750°C)	ОВ, %	Выход экстракта, %	НОВ, %
101–102 м	4.2	5.2	6.0	15.4	5.5	9.9
104–105 м	5.7	4.2	3.1	13.0	7.8	5.2
111–112 м	4.5	4.6	3.8	12.9	6.8	6.1
Скв. 347 75–76 м	4.3	2.7	1.0	8.0	5.7	2.3

Δm₁, Δm₂, Δm₃ – потери массы в интервалах температур 20–400, 400–550 и 550–750°C соответственно.

Таблица 4. Данные ЭПР спектроскопии образцов породы из битуминозного пласта после ВПГ по разрезу скв. 465а после экстракции

Интервал отбора, м	101–102 м	104–105 м	111–112 м	Скв. 347 75–76 м
Интенсивность сигнала ССР, $\times 10^{18}$ отн. сп/г	205	16	30	0

нием различных условий теплового воздействия на продуктивный битумный пласт (ПТВ и ВПГ). Показано, что паротепловое воздействие в отличие от внутрислоевого горения не оказывает существенного влияния на состав асфальтенов. Высокие температуры при внутрислоевом горении (500°C и выше) приводят к увеличению в асфальтенах доли конденсированных ароматических структур, преобразованию их до коксообразных частиц и выпадению из нефтяной системы на поверхности породы. По значениям показателя нефтяной индивидуальности L , рассчитанного по данным ЭПР-спектроскопии, сделано предположение о том, что носителями генетической информации являются молекулы типа А1, или типа “континент”, и что паротепловое воздействие на битумный пласт сохраняет индивидуальность нефти (битума).

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муслимов Р.Х., Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Искрицкая Н.И., Шаргородский И.Е., Успенский Б.В., Волков Ю.А., Сагдеева М.М., Якубов М.Р., Боровский М.Я., Кемалов Р.А., Юсупова Т.Н., Копылов А.Ю., Янгуразова З.А., Петров Г.А., Плотникова И.Н., Петров С.М. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан. Казань: Изд-во “ФЭН” Академии наук РТ, 2012. 396 с.
2. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
3. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 75с.
4. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходительной геохимии. М.: ИГИРГИ, 2002. 334 с.
5. Trejo F., Genteno G., Ancheyta J. // Fuel. 2004. V. 83. P. 2169.
6. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Морозов В.И., Романов Г.В. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 254. [Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Morozov V.I., Romanov G.V. // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 220].
7. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
8. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.