

М. Р. Якубов, С. Г. Якубова, Д. Н. Борисов,
Г. Ш. Усманова, П. И. Грязнов, Г. В. Романов

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ Н-АЛКАНОВ

Ключевые слова: тяжелая нефть, добыча нефти, асфальтены.

В статье рассматривается проблема выпадения асфальтенов при вытеснении нефти н-алканами. Для решения данной проблемы проведено экспериментальное моделирование физико-химического воздействия углеводородных растворителей на нефтенасыщенный пласт с использованием лабораторной модельной установки. Целью работы являлось создать модель вытеснения нефти в лабораторных условиях, определить оптимальное количество различных ингибиторов осаждения асфальтенов и рассмотреть свойства асфальтенов при осаждении бинарной системой н-алканы-толуол. В результате было определено, что для сверхвязких нефтей Татарстана бензолные смолы как ингибиторы по эффективности ненамного отличаются от дорогостоящих синтетических продуктов.

Key words: heavy oil, extraction of oil, asphaltenes.

This paper addresses the problem of asphaltene deposition during oil displacement by n-alkanes. To solve this problem, an experimental modeling of physical and chemical effects of hydrocarbon solvents in oil-saturated reservoir model using a laboratory setting. The purpose was to create a model of oil displacement in the laboratory to determine the optimal number of different inhibitors of asphaltene precipitation. As a result, it was determined that for heavy oil of Tatarstan benzene resins as inhibitors of the effectiveness is not much different from the expensive synthetic products.

Тяжелые нефти (ТН) и природные битумы (ПБ) в пермских отложениях месторождений Татарстана характеризуются вязкостью в пластовых условиях более 10 тыс. мПа с [1]. По мнению специалистов, для достижения необходимых темпов выработки запасов ТН и ПБ необходимый уровень снижения их вязкости должен быть 10 мПа·с [2]. В настоящее время для снижения вязкости производится нагрев пласта закачкой теплоносителя – пара. Альтернативным вариантом паротеплового воздействия является закачка различных растворителей [3]. Использование растворителей, состоящих только из низкокипящих алифатических углеводородов (пропан-бутан, газовый бензин, широкая фракция легких углеводородов) в зависимости от состава битумов и количества добавленной фракции приводит к коагуляции асфальтенов и, как следствие, к возможной коагуляции порового пространства с последующим снижением коэффициента вытеснения.

Возможным способом избежать осаждения асфальтенов при добыче ТН и ПБ с использованием растворителей, является добавление в них стабилизатора (ингибитора) осаждения асфальтенов [4]. Известно, что фазовое состояние асфальтенов в нефтяных средах определяется растворяющей способностью дисперсионной среды [5,6]. Для предотвращения осаждения асфальтенов используются стабилизаторы - растворители асфальтенов - ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол и т.д. [7]. Также можно использовать ряд ингибиторов, действующих как сольватирующие агенты, которые в отличие от ароматических растворителей могут отвечать нормам экологической безопасности: нефтяные смолы [8, 9], деасфальтизат и синтетические амфилилы на основе алкилфенолов или алкилсульфокислот [9]. Однако в зависимости от химических и структурных характеристик ингибитора, а также

состава и свойств нефти эффективность стабилизатора может различаться.

Целью работы являлся сопоставительный анализ ингибиторов для каждой нефти в лаборатории на модельных установках, прежде чем они могут быть использованы в технологических процессах из экономических соображений. Среди известных вариантов контроля осаждения асфальтенов, наиболее используемыми являются следующие методы: определение стабильности и совместимости по пятну; гравиметрические; микроскопические; оптические; кондуктометрические; вискозиметрические; акустические и т.д.

В промысловых лабораториях оптимальным вариантом будет анализ оптических свойств, благодаря наличию стандартных спектрофотометров. Одним из информативных параметров в изучении оптических свойств нефти и нефтяных фракций спектра является удельный показатель поглощения [10]. В наших исследованиях для контроля процесса осаждения асфальтенов при проведении модельных экспериментов оценивалась возможность использования коэффициента светопоглощения (K_{sp}) нефтей и нефтяных фракций в видимой части спектра. Исследованы образцы битумов Ашальчинского, Мордово-Кармалевского и Екатериновского месторождений.

Определение содержания асфальтенов в битумах осуществляется стандартным гравиметрическим методом добавлением осадителя к битуму в соотношении 20:1. В качестве осадителя асфальтенов был выбран петролейный эфир 40-70, а в качестве стабилизатора – толуол. С увеличением доли толуола в осадителе количество осадка асфальтенов уменьшается. По результатам измерений установлено, что для битумов с большим соотношением асфальтенов к смолам требуется больше стабилизатора асфальтенов.

Одновременно в каждой из проб из верхнего слоя отбирали пробу деасфальтизата на анализ в количестве 0,25 мл из которой готовили 0,5% раствор в толуоле для определения Ксп. При фотометрировании использовали «красный светофильтр» (длина волны, соответствующая максимуму пропускания, 630 нм). Между содержанием асфальтенов и Ксп деасфальтизата были определены линейные зависимости с высоким коэффициентом корреляции (рис. 1).

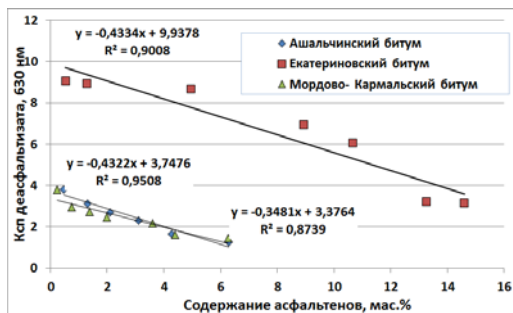


Рис. 1 – Зависимость Ксп деасфальтизата при 630 нм от содержания асфальтенов в осадке для исследуемых битумов

Исходя из полученных результатов, было предложено использовать параметр Ксп деасфальтизата для определения необходимого количества стабилизатора асфальтенов. Для Ашальчинского битума была построена зависимость Ксп деасфальтизата от содержания толуола в петролейном эфире. Минимальная точка в значении Ксп соответствует значению Ксп деасфальтизата в отсутствии стабилизатора, что соответствует максимальному количеству выпавших асфальтенов, а максимальная точка в значении Ксп соответствует Ксп битума.

Были исследованы образцы асфальтенов, полученные в результате варьирования состава осадителя петролейный эфир : толуол. С увеличением доли толуола в смеси цвет осадившихся асфальтенов изменялся от темно-коричневого до черного с блестящим оттенком.

Таблица 1 – Оптические свойства асфальтенов Ашальчинского (А) и Мордово-Кармального (М-К) битумов

Содержание толуола в петролейном эфире, об. %	Ксп асфальтенов, 630 нм		Ароматичность 1600/720+1380		Конденсированность 1600/740+860	
	А	М-К	А	М-К	А	М-К
0	37,8	43,8	0,58	0,51	1,10	1,11
10	45,5	46,8	0,61	0,60	1,24	1,21
15	45,7	46,9	0,63	0,61	1,24	1,23
20	48,2	51,0	0,72	0,62	1,55	1,23

В таблице 1 показано изменение Ксп асфальтенов и спектральных коэффициентов на основе ИК-Фурье спектров, осажженных осадителем с различной долей толуола. Представленные данные свидетельствуют, что с увеличением доли толуола в

смеси с петролейным эфиром увеличиваются Ксп асфальтенов, ароматичность и конденсированность. В таблице 2 показано изменение содержания ванадия, стабильных свободных радикалов (ССР) и ванадиловых комплексов (ВК)

Таблица 2 - Свойства асфальтенов Ашальчинского (А) и Мордово-Кармального (М-К) битумов

Содержание толуола в петролейном эфире, об. %	Содержание ванадия, Мас. %		ССР*10 ¹⁷ , отн.сп./г		ВК, *10 ¹⁷ , отн.сп./г	
	А	М-К	А	М-К	А	М-К
0	0,28	0,22	9,3	9,9	2,8	2,9
10	0,26	0,24	6,6	10,0	2,1	2,9
15	0,28	0,22	6,7	8,8	2,3	2,9
20	0,25	0,22	5,5	7,3	1,8	2,1

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением доли толуола в смеси с петролейным эфиром имеется тенденция к снижению в содержании ванадия, ССР и ВК.

Таким образом, изменение свойств осаждаемых асфальтенов является также одним из критериев оценки эффективности ингибиторов осаждения асфальтенов.

Для Ашальчинского битума проведен сопоставительный анализ различных методов для оценки эффективности стабилизаторов осаждения асфальтенов (рисунок 2). Результаты по определению необходимого количества стабилизаторов гравиметрическим и фотометрическим методами совпадают, а метод «пятна» показывает заниженные результаты. Таким образом, фотометрический метод позволяет с намного меньшими трудозатратами получить сопоставимые с гравиметрическим методом результаты.

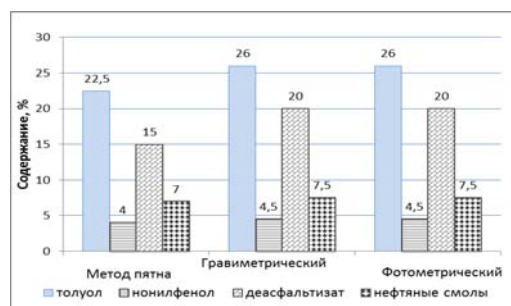


Рис. 2 – Результаты по определению необходимого количества стабилизаторов осаждения асфальтенов различными методами для Ашальчинского битума

В статическом режиме в результате оценки изменения количества осадка асфальтенов и коэффициента светопоглощения деасфальтизата при добавлении к битуму 20-кратного избытка смеси петролейного эфира с толуолом было выявлено необходимое количество ароматического растворителя для битумов Ашальчинского и Мордово-

Кармальского и Ектериновского месторождений 26, 33 и 35% соответственно.

Кроме ароматических углеводородов эффектом ингибирования процесса выпадения асфальтенов обладают различные природные и синтетические полярные гетероатомные вещества и соединения. По результатам проведенных исследований установлено, что деасфальтизат является достаточно эффективным стабилизатором осаждения асфальтенов не уступающим экологически опасным ароматическим углеводородам. Нефтяные смолы как ингибиторы процесса осаждения асфальтенов по эффективности ненамного отличаются от дорогостоящих синтетических продуктов. Методом пятна установлено, что доля бензольных смол в количестве не более 6,5%, на объем низкокипящих н-алканов позволяет полностью обеспечить стабилизацию асфальтенов в процессе вытеснения тяжелой нефти. При этом установлено, что спиртобензольные смолы при нормальных условиях не являются эффективными ингибиторами осаждения асфальтенов.

Для количественной оценки эффекта ингибирования экспериментально обоснована возможность использования метода спектрофотометрии в видимом диапазоне для контроля процесса осаждения асфальтенов при разбавлении битумов н-алканами с добавками различных ингибиторов. Метод основан на анализе коэффициента светопоглощения деасфальтизатов и позволяет без измерения количества осадка асфальтенов судить об эффективности ингибирования различными соединениями и веществами.

В случае использования в качестве растворителей легких алкановых углеводородов важно иметь сведения об объемах осаждающихся асфальтенов в нефтенасыщенном пласте. Для решения данной проблемы проведено экспериментальное моделирование физико-химического воздействия углеводородных растворителей на нефтенасыщенный пласт с использованием лабораторной модельной установки. Экспериментальная установка по моделированию физико-химического воздействия растворителей на нефтенасыщенный пласт представляет собой прозрачную камеру из органического стекла с размерами 10х10х1 см. Для проведения модельных экспериментов использованы образцы битумов Ашальчинского. Выбран базовый углеводородный растворитель – петролейный эфир 40-70. Проницаемость модели пласта составляла 270 мД (фракции песка 0,125-0,250 мм), содержание битума в породе 5 мас.%, температура 20°C. Процесс вытеснения осуществлялся под действием силы тяжести сверху вниз при атмосферном давлении.

Для выяснения особенностей изменения состава извлекаемых битумов (элюат), полученных вытеснением петролейным эфиром из модели пласта определен их Коэффициент светопоглощения (Ксп). Полученные данные по изменению Ксп вытесняемых битумов из модели свидетельствуют об общих закономерностях изменения их состава в процессе извлечения растворителем. Так, во всех

случаях происходит снижение Ксп битума по мере вытеснения из модели пласта растворителем, что связано с осаждением асфальтено-смолистых компонентов.

Для повышения коллоидной стабильности асфальтеновых компонентов битумов в процессе их вытеснения легкокипящими н-алканами проведен экспериментальный подбор химических добавок. В первую очередь определялось минимальное количество ароматического углеводорода (толуол) в составе базового растворителя на основе н-алканов (петролейный эфир 40-70) для предотвращения коллоидной дестабилизации природных битумов и образования асфальтеновых отложений, а во-вторых способ закачки растворителя.

При выяснении особенностей вытеснения битумов смеси петролейного эфира с разным количеством толуола из модели пласта получены следующие результаты (рисунок 3). Для анализа остаточного битума после завершения процесса вытеснения, установка разбиралась, и весь объем песка в модели разделяли на 9 секторов (рисунок 4). Остаточный битум из каждого сектора экстрагировали бензолом. Чем выше Ксп остаточного битума в секторах, тем больше выпало асфальтенов.

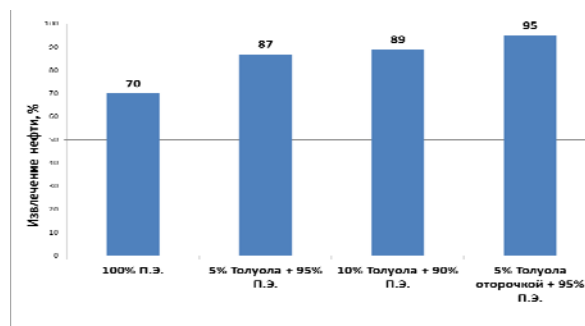


Рис. 3 – Извлечение нефти из модельной установки при различном составе вытесняемого растворителя

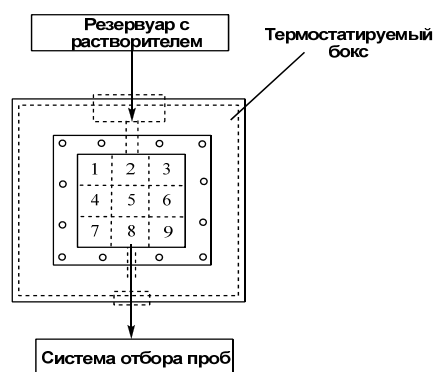


Рис. 4 - Схема экспериментальной установки по моделированию физико-химического воздействия растворителей на нефтенасыщенный пласт

По изменению Ксп экстрактов можно сделать вывод, что с увеличением доли толуола в петролейном эфире количество осадка асфальтенов в модели уменьшается. Способ закачки толуола также имеет значение. При введении толуола оторочкой перед закачкой петролейного эфира количество

осадка асфальтенов в модели существенно уменьшается.

В целом, полученные результаты экспериментальных лабораторных работ обосновывают возможность перехода к этапу опытно-промышленных испытаний на участке месторождения битумов в Республике Татарстан по технологии их извлечения путем закачки композиционного растворителя в системе горизонтальных скважин. Закачка растворителей на основе широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) может осуществляться как отдельно, так и совместно с паром, в циклическом или постоянном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-97102 (p_поволжье_a).

Литература

1. Гольдберг И.С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР / Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов: Тр. ВНИГРИ. Л.: ВНИГРИ, 1979. С. 52-96.
 2. Gates I.D. Design of the Injection Strategy in Expanding-Solvent Steam-Assisted Gravity Drainage / I.D. Gates // The Second CDEN International Conference on Design Education, Innovation, and Practice Kananaskis. - Alberta, Canada. - July 18-20 2005. - Alberta. - 2005. - P. 1-8.
 3. Грайфер В.И., Максудов Р.А., Заволжский В.Б., Якимов А.С. Техно-технологические основы освоения запасов битумных нефтей на базе инноваций. Технологии ТЭК. №10. 2003.
 4. Зайдуллин И.М. Состав тяжелых нефтей и структурные характеристики компонентов как факторы, влияющие на устойчивость нефтей к осаждению асфальтенов / Зайдуллин И.М., Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р. // Вестник Казанского технологического университета. 2011.-№10.-С.152-154.
 5. Рогачёва О.В. Некоторые факторы, определяющие фазовое состояние асфальтенов в нефтяных дисперсных системах / О.В. Рогачёва, В.З. Губайдуллин, Р.Н. Гимаев и др. // Коллоидный журнал. - 1984. - Т. XLVI. - № 4. - С. 803-806.
 6. Петрова Л.М. Изучение динамики осаждения асфальтенов в системе н-гептан-толуол / Петрова Л.М., Борисов Д.Н., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2011.-№10.-С.148-151
 7. Andersen S. I. Variation in Composition of Subfractions of Petroleum Asphaltenes / S. I. Andersen, A. Keul, E. Stenby // Petroleum Science and Technology. - 1997. - 15. - № 7. - P.611 — 645.
 8. Мурзаков Р.М. Влияние нефтяных смол на коллоидную устойчивость асфальтенодежащих дисперсных систем / Р.М. Мурзаков, С.А. Сабаненков, З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. - 1980. - №10. - С. 40-41.
 9. Al-Sahhaf T. A. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants / T. A. Al-Sahhaf, A.F. Mohammed, A. S. Elkilani // Fluid Phase Equilibria. - 2002. № 194-197. - P. 1045-1057.
 10. Антипенко В.Р. Определение удельного показателя поглощения нефтей и нефтяных фракций в видимой области спектра / В.Р. Антипенко, В.И. Лукьянов // Известия Томского политехнического университета. - 2009. - Т.315- № 3. - С.92-96.
- © **М. Р. Якубов** - канд. хим. наук, доц., зав. лаб. переработки нефти и природных битумов ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, yakubovmr@mail.ru; **С. Г. Якубова** – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории, yakubovasg@mail.ru; **Д. Н. Борисов** – канд. хим. наук, старш. науч. сотр. той же лаборатории, boriku@gmail.com; **Г. Ш. Усманова** - канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории, g.usmanova@yandex.ru; **П. И. Грязнов** - канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории, pavelgr@iorg.ru; **Г. В. Романов** – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ.