

УДК 665.613

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕВЫТЭСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМЕ НЕФТЬ – ВОДНАЯ ФАЗА В ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Д.И. Чуйкина¹, О.В. Серебренникова^{1,2}, И.В. Русских¹, Е.В. Гулая¹, Л.Д. Стахина¹, П.Б. Кадычагов¹¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск²Томский политехнический университет

E-mail: rus@ipc.tsc.ru

Изучено влияние поверхностно-активных веществ нефтewытесняющих композиций на состав углеводородов и распределение их в высокопарафинистой нефти и водной фазе в результате термостатирования системы нефть – вода (нефть – композиция) в лабораторных условиях, моделирующих пластовые. Показано, что присутствие композиции в реакционной смеси приводит к увеличению относительного содержания алканов C₁₀–C₂₅ как в нефти, так и в водной фазе.

Ключевые слова:

Высокопарафинистая нефть, вода, нефтewытесняющие композиции, поверхностно-активные вещества, состав углеводородов.

Key words:

Heavy-paraffin crude oil, water, oil-displacing compositions, surface-active substances, hydrocarbons composition.

Введение

Постоянное увеличение в общем объеме добываемых углеводородов доли высокопарафинистой нефти, застывающей при положительных температурах, ставит перед нефтяниками ряд сложнейших задач. Для повышения нефтеотдачи пластов используют различные физико-химические методы, заключающиеся в создании гидродинамических потоков воды и нефти в залежи, закачки водяного пара и вытесняющих агентов в пласт. В результате техногенного воздействия на пласт происходят процессы перераспределения компонентов между подвижной и остаточной составляющими пластовой нефти. Под техногенными процессами в данном случае понимается воздействие на пластовую нефть, которое выводит ее из состояния начального термодинамического равновесия между ее компонентами, с породой, пластовой водой и т. д. [1].

В данной работе было изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) нефтewытесняющей композиции НИНКА на состав и распределение углеводородов в нефти и водной фазе в лабораторных условиях, моделирующих пластовые.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали высокопарафинистую нефть Майского месторождения (Томская область), отобранную из терригенного коллектора нижней юры. Физико-химические характеристики нефти приведены в табл. 1.

В качестве нефтewытесняющей композиции использовали разработанный в Институте химии нефти СО РАН, г. Томск, состав НИНКА, содержащий 2 мас. % поверхностно-активных веществ, 16 мас. % аммиачной селитры, 32 мас. % карбамида и 50 мас. % дистиллированной воды.

С целью изучить влияние поверхностно-активных веществ на распределение углеводородов в нефти и водной фазе в композиции использовали три различных реагента: неолы NP–50, АФ 9–12, нефтенол ВВД [2]. Нефть (80 г) термостатировали в при-

сутствии дистиллированной воды (40 г), или нефтewытесняющей композиции НИНКА (40 г), содержащей различные виды поверхностно-активных веществ, в закрытом автоклаве при температуре 125 °С в течение 32 ч, затем охлаждали до температуры 20 °С. Время термостатирования подбирали таким образом, чтобы при температуре 125 °С карбамид, входящий в состав композиции, полностью подвергся гидролизу и обеспечивал максимальное действие композиции НИНКА, а также с учетом пластовой температуры. Неионогенные поверхностно-активные вещества, используемые в работе, представляют собой оксиэтилированные алкилфенолы с различным количеством оксиэтильных звеньев [3].

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти Майского месторождения

Характеристика	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,802
Вязкость при 20 °С, мПа·с	49,36
Глубина отбора, м	3139...3161
Средняя температура в пласте, °С	125...130
Содержание компонентов, мас. %	
Углеводороды	97,5
Смоли	1,5
Асфальтены	1,0
в том числе:	
• фракция кипящая до 200 °С	17,4
• парафины	9,4

В зависимости от количества оксиэтильных звеньев в молекуле поверхностно-активных веществ имеют различную поверхностную активность, отличаются степенью растворимости в водной и неводной фазах. Неол АФ 9–12 содержит в своей молекуле 9–12 оксиэтильных звеньев, представляет собой поверхностно-активное вещество, хорошо растворимое как в воде, так и в органических растворителях, в том числе и в нефти. Неол NP–50 – это хорошо растворимое в воде и слабо растворимое в органической фазе поверх-

носно-активное вещество, одна молекула которого содержит 50 оксиэтильных звеньев. Близкими к неонулу NP–50 свойствами обладает нефтенол ВВД, состоящий из смеси водорастворимых оксиэтилированных алкилфенолов и их сульфатооксидов в форме натриевых солей.

После термостатирования системы нефть-композиция (нефть-дистиллированная вода) водную и нефтяную фазы разделяли в делительной воронке и анализировали обе части. Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности выделяли гексановую фракцию нефти. Методом трёхкратной последовательной экстракции хлороформом из водной фазы выделяли нефтяные компоненты – хлороформенный аквабитумоид (ХАБ). Индивидуальный состав углеводородов, содержащихся в гексановой фракции нефтяных образцов и ХАБ, анализировали с использованием магнитного хроматома-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия).

Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы «Thermo Scientific» с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм; газ-носитель – гелий, температура испарителя и интерфейса 250 °С; программа нагрева термостата: $T_{нач} = 80$ °С, изотерма – в течение 2 мин., нагрев со скоростью 4 град/мин. до $T_{макс} = 300$ °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – +250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50...500 а.е.м.; длительность развертки спектра – 1 с. Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST, насчитывающую более 163 тыс. наименований. Для определения концентраций идентифицированных соединений использовали дейтероацетонафтен в качестве внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

В результате термостатирования систем нефть – вода, нефть – композиция нефтяные компоненты частично перешли в водную фазу. В реакционной среде в присутствии композиции НИНКА с различными видами поверхностно-активных веществ содержание нефтяных компонентов (ХАБ) в водной фазе увеличилось на 12...36 отн. % по сравнению с экспериментом с дистиллированной водой, табл. 2.

После термостатирования нефти с композицией и водой в составе нефтяной фазы, также как и в составе органических веществ (ХАБ) водной фазы, были идентифицированы следующие углеводороды: алканы, алкилциклогексаны, сесквитерпаны, алкилбензолы, нафталины, бифенилы, фенантрены, а также в незначительных количествах флуорены, флуорантены, бензфлуорантены, пирены и другие циклические соединения. Содержание наиболее представительных групп углеводородов приведено в табл. 3, 4.

Таблица 2. Содержание органических веществ (ХАБ) в водной фазе после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Объект исследования	Содержание ХАБ в водной фазе, мг/дм ³
Нефть + H ₂ O _{дист}	152
Нефть + НИНКА (Нефтенол ВВД)	207
Нефть + НИНКА (Неонол АФ 9–12)	170
Нефть + НИНКА (Неонол NP–50)	178

Таблица 3. Содержание углеводородов в нефти после термостатирования ее с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Углеводороды	Нефть исх.	H ₂ O _{дист.}	ПАВ в составе композиции НИНКА		
			Нефтенол ВВД	Неонол АФ 9–12	Неонол NP–50
Содержание углеводородов в нефти, отн. %					
Алканы	88,65	88,47	90,67	89,35	90,09
Циклогексаны	6,47	5,28	4,17	5,89	4,40
Сесквитерпаны	1,40	1,63	1,13	1,33	1,57
Алкилбензолы	0,39	0,44	0,29	0,34	0,30
Нафталины	2,52	3,37	3,00	2,57	3,02
Бифенилы	0,38	0,58	0,49	0,36	0,37
Фенантрены	0,19	0,23	0,25	0,16	0,25

Изменение состава углеводородов в нефти оценивали по результатам экспериментов, проведенных в присутствии композиций и дистиллированной воды в сравнении с составом исходной нефти. Из данных, приведенных в табл. 3, 4, видно, что в максимальных количествах среди всех идентифицированных углеводородов как в нефти, так и в водной фазе, присутствуют алканы.

Термостатирование с дистиллированной водой привело к повышению в нефтяной фазе относительного содержания ароматических соединений (алкилбензолы, нафталины, бифенилы, фенантрены) на 3,5...4,6 %, тогда как в присутствии композиций эти изменения менее заметны. В нефти произошло снижение доли циклогексанов и увеличение содержания нафталинов в результате термостатирования ее с композициями, содержащими нефтенол ВВД и неонол NP–50.

Таблица 4. Содержание углеводородов в ХАБ после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Углеводороды	H ₂ O _{дист}	ПАВ в составе композиции НИНКА		
		Нефтенол ВВД	Неонол АФ 9–12	Неонол NP–50
Содержание углеводородов в ХАБ, отн. %				
Алканы	95,76	93,01	92,84	92,69
Циклогексаны	1,25	3,66	3,94	3,30
Сесквитерпаны	0,08	0,47	0,40	0,46
Алкилбензолы	0,11	0,77	0,71	1,42
Нафталины	1,60	1,51	1,84	1,62
Бифенилы	отс.	0,12	0,14	0,12
Фенантрены	1,20	0,46	0,46	0,39

Как было отмечено выше, взаимодействие нефти с водой приводит к частичному переходу нефтяных компонентов в водную фазу. Изучение влияния композиций на изменение состава нефтяных компонентов, перешедших в водную фазу, проводили в сравнении с экспериментом, в котором использовали только дистиллированную воду. Анализ группового состава ХАБ показал, что после термостатирования нефти с композицией в водную фазу перешли практически все идентифицированные в нефти группы углеводородов. В продуктах термостатирования нефти с дистиллированной водой не обнаружено бифенилов. Относительное содержание циклогексанов в смеси углеводородов увеличилось в 2,6...3,2 раза, количество алкилбензолов — в 6,3...12,7 раза, сесквитерпанов — в 5,3...6,2 раза, а содержание фенантронов снизилось в 2,6...3,1 раза по сравнению с содержанием их в воде после термостатирования системы нефть — дистиллированная вода.

Существенное увеличение содержания алкилбензолов в водной фазе, наблюдаемое в эксперименте с композицией, содержащей неонол NP-50, можно объяснить наличием большого количества изоалкилбензолов, поступающих дополнительно из поверхностно-активных веществ, а также перераспределением их производных под влиянием растворенного углекислого газа, образующегося из карбамида композиции. Известно, что присутствие в воде, контактирующей с нефтью, растворенного газа, в частности углекислого газа, оказывает существенное влияние на растворимость в ней насыщенных и ароматических углеводородов [4]. В экспериментах с применением композиций, содержащих неонол АФ 9-12, нефтенол ВВД, относительное содержание алкилбензолов существенно меньше, поскольку эти поверхностно-активные вещества в меньшей степени растворимы в воде, чем неонол NP-50.

Состав алкилциклогексанов (ЦГ) в водной фазе после термостатирования как системы нефть — во-

да, так и нефть — композиция (НИНКА — нефтенол ВВД) оказался более узким по сравнению с исходной нефтью, рисунок.

В нефти алкилциклогексаны представлены гомологами C_{10} – C_{23} с максимальным содержанием C_{14} . Обнаружено, что в воде отсутствует низкомолекулярная часть, и смесь алкилциклогексанов включает лишь C_{14} – C_{23} гомологи, среди которых преобладает C_{18} . Таким образом, снижение в нефти содержания алкилциклогексанов при контакте ее с водой и водными растворами композиций произошло за счет перехода в водную фазу того или иного количества высокомолекулярных гомологов ЦГ.

Результаты изучения содержания гомологов алканов в нефти и водной фазе представлены в табл. 5. В нефти после ее термостатирования с композицией НИНКА, включающей различные виды поверхностно-активных веществ, относительное содержание более легких алканов (C_{10} – C_{15}) возросло в среднем на 6,5...9,3 %, снизилась доля гомологов C_{16} – C_{25} по сравнению с исходной нефтью. Изменения в содержании высокомолекулярных алканов C_{26} – C_{34} оказались незначительными. Исключение составил эксперимент с композицией, содержащей неонол NP-50, в котором относительное содержание алканов C_{26} – C_{34} снизилось практически в 2 раза, что объясняется его меньшей растворимостью в нефти по сравнению с другими исследуемыми поверхностно-активными веществами. В эксперименте с дистиллированной водой в нефти произошло незначительное увеличение доли алканов C_{16} – C_{25} , в результате чего снизилось относительное содержание гомологов C_{10} – C_{15} и C_{26} – C_{34} .

Распределение алканов ХАБ после термостатирования системы нефть-композиция с различными поверхностно-активными веществами практически не отличается от распределения алканов ХАБ после термостатирования с дистиллированной водой. Исключение составили гомологи высо-

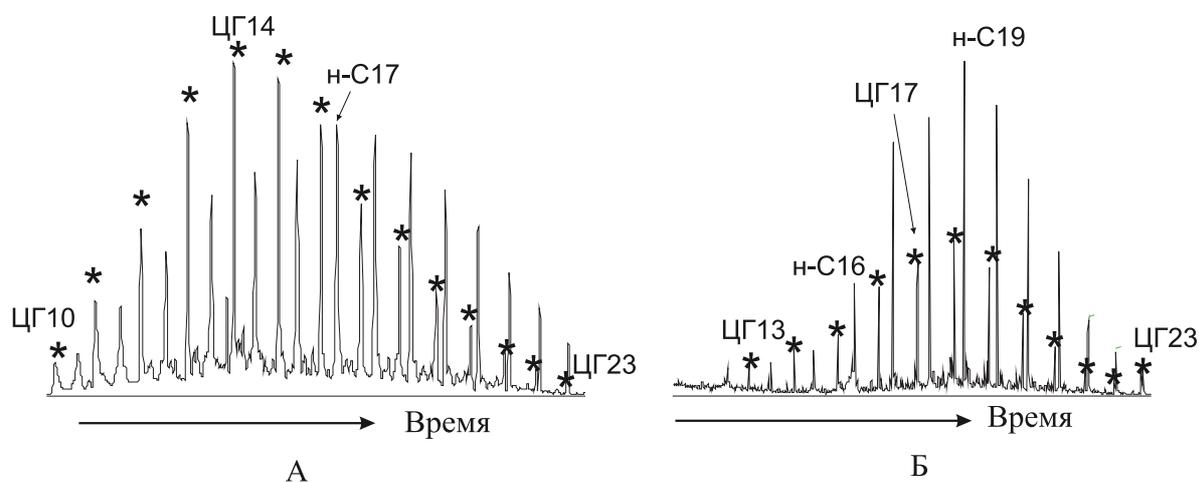


Рисунок. Масс-хроматограммы углеводородов ($m/z=83$) А) в нефти; Б) в водной фазе в присутствии нефтенола ВВД: *ЦГ14 — алкилциклогексан, содержащий в молекуле 14 атомов углерода, н-С19 — н-алкан C_{19}

комолекулярных алканов с длиной цепи $C_{26}-C_{34}$, доля которых в 1,5...4 раза больше, чем в экспериментах в присутствии композиций. Основную часть алканов ХАБ составили гомологи $C_{16}-C_{25}$, среди них преобладали алканы C_{18} . Такое распределение алканов в воде, при использовании композиций, может быть связано с эффектом солюбилизации, основанным на проникновении преимущественно алканов $C_{16}-C_{25}$ внутрь мицелл поверхностно-активных веществ, что привело к снижению доли длинноцепочечных алканов ($C_{26}-C_{34}$).

Таблица 5. Распределение нормальных алканов в нефтяной и водной фазах после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Объект исследования	Содержание алканов, отн. %		
	$C_{10}-C_{15}$	$C_{16}-C_{25}$	$C_{26}-C_{34}$
Нефть исходная	40,9	57,7	1,4
Нефтяная фаза			
Нефть+ $H_2O_{дист.}$	39,0	59,6	1,4
Нефть+НИНКА (Нефтенол ВВД)	49,3	49,3	1,4
Нефть+НИНКА (Неонол АФ 9-12)	46,5	52,0	1,5
Нефть+НИНКА (Неонол NP-50)	47,1	52,1	0,8
Водная фаза			
ХАБ ($H_2O_{дист.}$ +нефть)	4,9	87,1	8,1
ХАБ (нефть+НИНКА-Нефтенол ВВД)	7,1	91,2	1,7
ХАБ (нефть+НИНКА-Неонол АФ 9-12)	6,4	92,1	1,5
ХАБ (нефть+НИНКА-Неонол NP-50)	5,7	88,9	5,4

Так как жидкая вода имеет вид структурной сетки, образованной водородными связями, то в случайных тетраэдрических сетках возникают 5-, 6- и 7-членные замкнутые элементы структуры, в которые могут проникать и встраиваться молекулы углеводородов при растворении. Растворимость молекулы углеводорода связана с ее размерами и размерами тетраэдрических сеток молекул воды. Углеводороды, размеры которых больше или меньше замкнутых элементов структуры воды, мало или нерастворимы в ней. Эта закономерность проявляется только в ряду соединений с одинаковыми гидрофильными функциональными группами, но различающимися размерами гидрофобной ча-

сти молекул, прежде всего длиной углеводородного радикала [4]. Так, результаты, полученные в данной работе, показали, что растворимость алканов с длиной цепи $C_{16}-C_{25}$ в водной фазе оказалась лучше, чем высокомолекулярных гомологов $C_{26}-C_{34}$.

Заключение

Изучено влияние различных видов поверхностно-активных веществ (нефтенол ВВД, неонолы АФ 9-12, NP-50), использованных в нефтевытесняющей композиции НИНКА, на распределение углеводородов в нефти и водной фазе после термостатирования систем нефть – вода и нефть – композиция в лабораторных условиях, моделирующих пластовые воды.

По сравнению с исходной нефтью термостатирование системы нефть – вода привело к незначительному увеличению в нефтяной фазе доли алканов $C_{16}-C_{25}$, в результате чего снизилось относительное содержание гомологов $C_{10}-C_{15}$ и $C_{26}-C_{34}$. Содержание циклогексанов снизилось почти на 20 отн. %, а нафталинов возросло на 34 отн. %. Термостатирование системы нефть – композиция привело к увеличению содержания в нефти алканов $C_{10}-C_{15}$, снижению доли гомологов $C_{16}-C_{25}$ и алкилциклогексанов, незначительному изменению относительного содержания би- и триароматических углеводородов в нефти.

В результате термостатирования системы нефть – вода произошел частичный переход нефтяных компонентов в водную фазу. При использовании нефтевытесняющих композиций, содержащих исследуемые поверхностно-активные вещества, общее количество нефтяных компонентов в водной фазе увеличилось по сравнению с экспериментом в присутствии дистиллированной воды. Анализ состава углеводородов показал, что применение композиций привело к снижению относительного содержания алкилбензолов, алкилфенантронов, особенно заметному при использовании нефтенала ВВД и неонола АФ 9-12. Содержание нафтеновых углеводородов (циклогексанов и сесквитерпанов) в водной фазе увеличилось, а алканов и нафталинов практически не изменилось, но среди алканов возросла доля низкомолекулярных гомологов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин А.В., Сорокин В.Д. Исследование процесса изменчивости физико-химических свойств пластовой нефти при разработке месторождений Западной Сибири. – Тюмень: Вектор-Бук, 2004. – 237 с.
2. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1988. – 184 с.
3. Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Стасьева Л.А., Асеведо Ф.Р. Изучение влияния нефтевытесняющих композиций

на состав и свойства высокопарафинистых нефтей // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 121-124.

4. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

Поступила 06.04.2012 г.