

УДК 665.61.033

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВА ЖИДКИХ ФАЗ
ПРИ СМЕШЕНИИ ЛЕГКОКИПЯЩЕГО АЛИФАТИЧЕСКОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ С ТЯЖЕЛЫМИ НЕФТЯМИ**

М.Р. Якубов, С.Г. Якубова, Г.Р. Абилова, Д.В. Милордов, Д.Н. Борисов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

КазНЦ РАН

**CHARACTERISTICS OF LIQUID PHASES FORMED AS A RESULT
OF INTERACTION BETWEEN LOW-BOILING NONSATURATED
SOLVENT AND HEAVY OIL**

M.R. Yakubov, S.G. Yakubova, G.R. Abilova, D.V. Milordov, D.N. Borisov

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences

E-mail: yakubov@iopc.ru

Аннотация. В настоящее время в Канаде в двух пилотных проектах N-Solv и CSP (Cyclic Solvent Process) осуществляется оценка возможности использования чистого углеводородного растворителя для добычи СВН. По мнению зарубежных специалистов, несомненную важность приобретают вопросы создания адекватных моделей процессов нефтевытеснения при использовании растворителя. В случае использования в качестве растворителей легких алкановых углеводородов необходимы данные об объемах осаждающихся асфальтенов в нефтенасыщенном пласте.

С целью выявления особенностей дестабилизирующего влияния легких алканов нефтяных дисперсных систем использованы образцы двух тяжелых нефтей Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений. В зоне первичного контакта тяжелой нефти (ТН) с

растворителем возможны локально высокие соотношения алкан/нефть, что вызовет нежелательные процессы коллоидной дестабилизации с образованием асфальтеновых отложений в пласте. В результате проведенных исследований выявлено, что при соотношении *n*-пентан/ТН 6:1, 5:1, 4:1 и 3:1 происходит разделение ТН с образованием жидких фаз – легкой фазы в виде раствора и тяжелой малоподвижной фазы в количестве 70-80 % и 20-30 %, соответственно. Показано влияние основных дестабилизирующих факторов для коллоидной устойчивости ТН при контакте с алканами - в тяжелой фазе отмечается пониженное содержание ароматических углеводородов и смол относительно асфальтенов, а для самих асфальтенов тяжелой фазы характерны повышенная ароматичность и пониженная алифатичность. Поэтому для снижения негативных последствий коллоидной дестабилизации в процессах ТН с использованием легкокипящих алканов необходимо введение в состав растворителя специальных добавок-стабилизаторов, которые по отношению к асфальтенам проявляют свойства растворителя или пептизирующего агента.

Abstract. Currently in Canada are underway two pilot projects, N-Solv and CSP (Cyclic Solvent Process), aiming to assess practicability of hydrocarbon solvent for heavy oil production. In this connection, realistic models of heavy oil displacement using hydrocarbon solvents are in demand. In case light alkane hydrocarbons are used as solvents, data about how much asphaltene bridge across the face of formation are needed.

To determine destabilizing effect of light alkanes, two heavy oil samples from the Ashalchinskoye and Mordovo-Karmalskoye fields were used. In the zone of initial interaction between heavy oil and solvent are likely high local alkane/oil ratios resulting in undesirable colloidal destabilization leading to asphaltene deposition on the formation face. It was found that at *n*-

pentane/heavy oil ratios of 6:1, 5:1, 4:1, and 3:1, heavy oil is segregated into a mobile light phase (70-80 %) and a heavy low-mobile phase (20-30 %). Effect of basic factors affecting colloidal stability of heavy oil upon interaction with alkanes was shown: the heavy phase is characterized by decreased content of aromatics and resins relative to the asphaltenes, while the heavy phase's asphaltenes are characterized by increased content of aromatic and decreased content of unsaturated hydrocarbons. To control colloidal destabilization in heavy oil displacement processes using low-boiling alkanes, the solvent system must include stabilizing agents, which show dissolving or peptizing properties relative to the asphaltenes.

Ключевые слова: сверхвязкая нефть, тяжелая нефть, природный битум, углеводородный растворитель, асфальтены.

Key words: heavy oil, natural bitumen, hydrocarbon solvent, asphaltenes.

К настоящему времени результаты пилотных проектов в Канаде [1] подтвердили перспективность использования совместной закачки пара и растворителя для повышения эффективности добычи тяжелых нефтей и природных битумов (сверхвязких нефтей). Сверхвязкие нефти (СВН) характеризуются вязкостью в пластовых условиях более 10 тыс. мПа·с и их извлечение из пласта скважинными методами возможно только в случае снижения вязкости до уровня 10-50 мПа·с.

Повышенное внимание уделяется разработке нетепловых методов добычи СВН из тонких маломощных пластов, где неприменимы варианты с использованием парогравитационного дренажа. Так, например, в Западной Канаде (провинция Saskatchewan), где сосредоточены примерно две трети запасов тяжелой нефти Канады (5,4 млрд. м³ доказанных и вероятных), 55% содержится в залежах с толщиной пласта менее 5 м. Поэтому в настоящее время в Канаде рассматривается несколько

вариантов добычи СВН с использованием чистого растворителя. Так, компанией Imperial Oil Ltd. после 20 лет лабораторных испытаний реализуется в пилотном проекте тестирование технологии CSP (Cyclic Solvent Process) на месторождении Cold Lake. В отличие от метода VAPEX (vapour extraction), где предполагалась закачка растворителя в системе парных горизонтальных скважин, технологии CSP или CSI (Cyclic Solvent injection) рассчитаны на одиночные скважины [2]. Обычный способ CSI использует одну скважину поочередно как инжектор растворителя и как производитель нефти в режиме «Huff-n-puff».

Кроме того, в настоящее время компанией Suncor Energy Inc. в пилотном режиме отрабатывается технология N-SOLV на участке из семи наблюдательных скважин, одной пары скважин для ввода растворителя и вывода нефти, а также наземных объектов для разделения нефти и растворителя, в качестве которого используется бутан, нагретый примерно до 60°C. Второй проект Enhanced Solvent Extraction Incorporated Electromagnetic Heating (ESEIEH), поддержанный консорциумом Suncor Energy, Devon Canada, Nexen Inc. и Harris Corp., является комбинированной технологией закачки растворителя с предварительным электромагнитным прогревом пласта. По данной технологии, разработанной компанией Harris Corp. (США) электромагнитный нагрев применяется таким же образом, как в микроволновой печи, но использует радиоволны низкой частоты. Излучатели в стволах скважин генерируют электромагнитные волны и после того, как залежь нагрета, вводят растворитель.

При использовании чистого растворителя появляется возможность освоения тонких продуктивных пластов, исключается использование воды, существенно снижаются капитальные и эксплуатационные затраты, а общее энергопотребление снижается на 85%. Уровень безубыточности технологии N-SOLV, как ожидается, составит ниже \$30/баррель WTI.

В процессах добычи СВН с использованием растворителей на основе легкокипящих алканов (пропан, бутан, пентан, гексан), могут возникать сложности в результате потери коллоидной устойчивости нефти и выпадения асфальтенов в пласте [3]. Наноагрегаты молекул асфальтенов с размером меньше 0,1 мкм являются устойчивыми [4]. Неустойчивыми являются коллоидные частицы асфальтенов, имеющие размер 0,1-1 мкм. Они образуют агломераты, из которых затем образуются флоккулы, которые растут до размера 1-30 мкм и выпадают из нефти в виде осадка, блокируя поровое пространство.

Смеси *n*-пентана с битумом Атабаски (содержание асфальтенов – 32 мас.%) исследованы канадскими учеными в термостатируемой ячейке высокого давления с изменяемым объемом [6, 7]. Использованы соотношения *n*-пентан/битум 1:1, 1,5:1, 2:1, 4:1. Составы фаз [5], на которые разделяется битум в пластовых условиях, значительно различаются. Наибольшие различия характерны для смесей с высокой концентрацией растворителя 4:1.

С целью установления закономерностей влияния дестабилизации нефтяных дисперсных систем под действием *n*-алканов на расслоение на фазы и на устойчивость фаз использованы образцы двух ТН Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений. Ранее [8] установлено, что мордово-кармальская нефть обладает более высокой потенциальной устойчивостью к образованию отложений асфальтенов по сравнению с ашальчинской нефтью. Это проявляется в низкой интенсивности осаждения асфальтенов из раствора в толуоле при добавлении *n*-гептана, что обеспечивается высоким содержанием смол, пептизирующих асфальтены, а также низкой ароматичностью асфальтенов и высоким содержанием в них алифатических заместителей.

Выпадение асфальтенов в пласте в виде осадка возможно только при контакте нефти с избытком алканового растворителя. Классическим

приемом лабораторного выделения асфальтенов из нефти для определения их содержания и дальнейшего исследования является применение низкомолекулярных *n*-алканов (пентан, гексан или гептан) при соотношении *n*-алкан/нефть 40:1. При контакте ашальчинской и мордово-кармальской ТН с 40-кратным избытком парафинового растворителя, в качестве которого использован *n*-пентан, из них выделяется 92% жидкой фазы (мальтены) и 8% твердой фазы (асфальтены). Уже при соотношении *n*-алкан/нефть 10:1 асфальтены выделяются из нефтей почти полностью.

В разных зонах пласта смешение растворителя и нефти может происходить и при более низких соотношениях. Установлено, что при соотношениях *n*-пентан/нефть 6:1, 5:1, 4:1 и 3:1 при комнатной температуре разрушение коллоидной структуры нефтей сопровождается образованием не жидкой и твердой фаз, а двух жидких фаз. Растворившаяся часть нефтей обозначена как легкая фаза (ЛФ), а нерастворившаяся часть обозначена как тяжелая фаза (ТФ). При увеличении соотношения *n*-пентан/нефть выход легкой фазы незначительно снижается, а тяжелой – увеличивается. Выход легкой фазы из обеих нефтей составляет 70-80 %, остальное приходится на тяжелую фазу (рис. 1).

Подвижность флюида в пласте зависит от содержания в нем компонентов. Для того чтобы оценить характер перераспределения компонентов между жидкими фазами, определено содержание [9] в них насыщенных углеводородов (УВ), ароматических УВ, смол и асфальтенов (табл. 1). Независимо от соотношения *n*-пентан/нефть, в легкую фазу преимущественно перераспределяются насыщенные и ароматические углеводороды. Содержание смол в фазах близкое. Содержание асфальтенов в тяжелой фазе 17-21%, а в легкой фазе их количество составляет всего 1-2%. При соотношении *n*-пентан/нефть 6:1 содержание

асфальтенов в легкой фазе снижается до десятых долей процента и почти все асфальтены сосредоточены в тяжелой фазе.

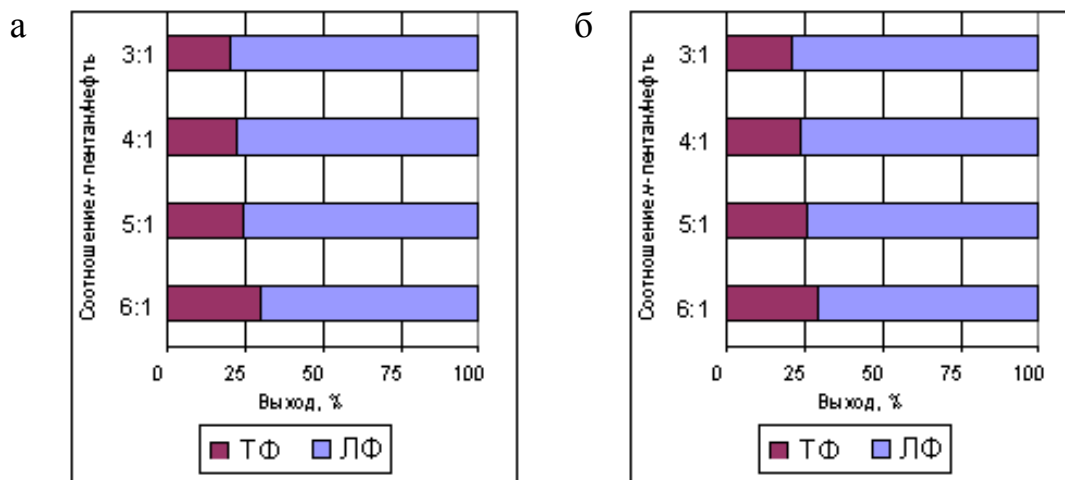


Рис. 1 Выход легкой фазы (ЛФ) и тяжелой фазы (ТФ) в зависимости от соотношения н-пентан/нефть: а – из ашальчинской нефти, б – из мордово-кармальской нефти

Таблица 1

Объект*	Содержание, % мас.				С/А
	насыщенные УВ	ароматические УВ	смолы	асфальтены	
Ашальчинская нефть					
ТФ (3:1)	40,2	6,9	33,8	19,1	1,8
ТФ (4:1)	39,1	6,2	34,3	20,4	1,7
ТФ (5:1)	37,9	5,7	35,4	21,0	1,7
ТФ (6:1)	35,9	5,5	36,5	22,1	1,7
ЛФ (3:1)	57,7	9,1	31,3	1,9	16,5
ЛФ (4:1)	56,2	8,9	33,0	1,9	17,4
ЛФ (5:1)	58,4	8,7	31,6	1,3	24,3
ЛФ (6:1)	59,2	8,4	32,2	0,2	161
Мордово-Кармальская нефть					
ТФ (3:1)	38,1	6,2	38,1	17,5	2,2
ТФ (4:1)	37,7	6,0	38,5	18,1	2,1
ТФ (5:1)	34,6	3,0	39,2	19,9	2,0
ТФ (6:1)	33,7	5,4	40,0	20,9	1,9
ЛФ (3:1)	53,8	7,3	37,3	1,7	21,9
ЛФ (4:1)	55,5	7,5	37,9	1,6	23,7
ЛФ (5:1)	51,5	7,0	39,4	1,7	23,2
ЛФ (6:1)	52,5	7,3	40,0	0,2	200

* соотношение н-пентан/нефть по объёму

Соотношение содержания смол и асфальтенов (С/А) служит одним из показателей, определяющих устойчивость коллоидной системы, т.к. смолы формируют сольватную оболочку вокруг асфальтенов [10]. Данное соотношение у тяжелых фаз существенно ниже, чем у легких фаз, поэтому можно предположить, что при последующем контакте с растворителем неустойчивые тяжелые фазы будут склонны к дальнейшему разрушению дисперсной системы.

Молекулы асфальтенов имеют сложный состав и в зависимости от него обладают разной устойчивостью. Известно [11], что наименее устойчивыми являются слаборастворимые молекулы асфальтенов с высокой степенью ароматичности полициклического ядра, низким содержанием парафиновых структур и высокой молекулярной массой. Этот тип молекул асфальтенов называется «континент». Более устойчивые молекулы обладают более высокой растворимостью, низкой ароматичностью, в них выше доля алифатических структур и меньше молекулярная масса. Молекулы содержат в основном полициклические ароматические структуры, соединенные подвижными алифатическими цепями. Это молекулы типа «архипелаг».

Особенностью асфальтенов тяжелых фаз является то, что они наименее растворимые, по данным ИК-Фурье спектроскопии обладают высокой ароматичностью и низким содержанием алифатических структур (табл. 2). Кроме этого, в таких асфальтенах по данным масс-спектропии МАЛДИ высокая молекулярная масса (рис. 2). Выявленные особенности строения и свойств асфальтенов позволяют предположить, что в тяжелых фазах преимущественно остаются молекулы асфальтенов «континентального» типа с низкой устойчивостью. Молекулы легких фаз, напротив, характеризуются низкой ароматичностью, высоким содержанием алифатических структур и низкой молекулярной массой.

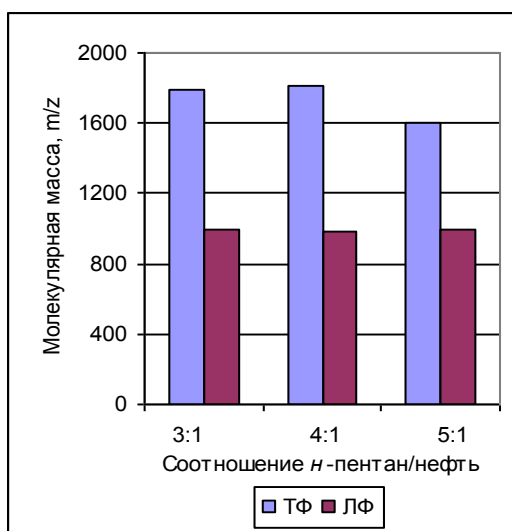
Следовательно, они преимущественно относятся к более устойчивому типу «архипелаг».

Таблица 2

Объект*	Ароматичность $C=C_{\text{аром.}}/C-H_{\text{ал}}$	Алифатичность $(CH_2+CH_3)/C=C_{\text{аром.}}$
Ашальчинская нефть		
ТФ (3:1)	0,50	1,9
ТФ (4:1)	0,57	1,9
ТФ (5:1)	0,52	1,6
ЛФ (3:1)	0,40	2,3
ЛФ (4:1)	0,50	2,8
ЛФ (5:1)	0,50	2,8
Мордово-Кармальская нефть		
ТФ (3:1)	0,57	2,0
ТФ (4:1)	0,50	2,0
ТФ (5:1)	0,53	1,9
ЛФ (3:1)	0,50	2,1
ЛФ (4:1)	0,32	2,5
ЛФ (5:1)	0,40	3,0

* соотношение *n*-пентан/нефть по объёму

а



б

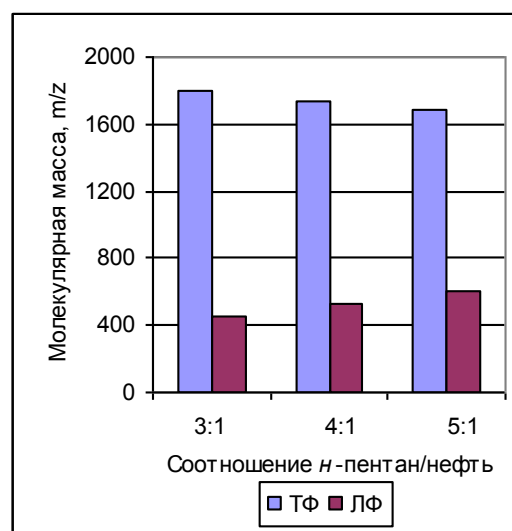


Рис. 2 Значения средней молекулярной массы асфальтенов из легких и тяжелых фаз *а* - ашальчинской и *б* - мордово-кармальской нефтей по данным масс-спектропии МАЛДИ

ВЫВОДЫ:

1. В процессах добычи тяжелых или сверхвязких нефтей с использованием алкановых углеводородов в качестве растворителей следует ожидать коллоидной дестабилизации нефтяной дисперсной системы в зонах пласта с первичным контактом избытка растворителя.
2. Выявлено, что при соотношении *n*-пентан/нефть 6:1, 5:1, 4:1 и 3:1 происходит разделение тяжелых нефтей с образованием жидких фаз – легкой фазы в виде раствора и тяжелой малоподвижной фазы в количестве 70-80 % и 20-30 %, соответственно.
3. В тяжелой фазе во всех случаях отмечается пониженное содержание ароматических углеводородов и смол относительно асфальтенов, что является главным дестабилизирующим фактором для коллоидной устойчивости ТН при контакте с легкокипящими алифатическими углеводородами.
4. Для асфальтенов тяжелых фаз в целом характерны повышенная ароматичность и пониженная алифатичность, что является дополнительным фактором для снижения коллоидной устойчивости ТН.
5. Для снижения негативных последствий коллоидной дестабилизации в процессах ТН с использованием легкокипящих алканов необходимо введение в состав растворителя специальных добавок-стабилизаторов, которые по отношению к асфальтенам проявляют свойства растворителя (например, толуол или ксилол) или пептизирующего агента (например, нефтяные смолы или синтетические амфифилы).

Список литературы

1. A tricky tradeoff - can adding a little solvent yield a lot more heavy crude? Rassenfoss S. // JPT. 2012. №6. P. 58-64.
2. An improved solvent-based enhanced heavy oil recovery method: cyclic production with continuous solvent injection. Jiang T., Zeng F., Jia X., Gu Y. // Fuel 2014; 115: 268–281.
3. Permeability reduction by asphaltenes and resins deposition in porous media/ R. Hamadou, M. Khodja, M. Kartout, A. Jada // Fuel.-2008.-V.87.-P.2178-2185.
4. Effect of asphaltene dispersants on aggregate size and distribution and growth / K. Kraiwattanawong, H.S. Fogler, S.G. Gharfeh, P. Singh, W.H. Thomason, S. Chavadej // Energy & Fuels 2009.–V.23.–P.1575–1582.
5. Dispersed Phases and Dispersed Phase Deposition Issues Arising in Asphaltene Rich Hydrocarbon Fluids/ X.-Y. Zou, J.M. Shaw // Petroleum Science and Technology.–2004.–V.22.–P.759–771.
6. The Phase behavior of Athabasca Vacuum Bottoms + n-Alkane Mixtures/ X.-Y. Zou, X. Zhang, J.M. Shaw // SPE Production & Operations.–2007.–V.22.–P.265–272.
7. Евдокимов И.Н. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений» Часть 4. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении. Учебное пособие.–М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008.–93 с.
8. Влияние компонентного состава и структурных характеристик компонентов на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов/Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, Д.Н. Борисов, И.М. Зайдуллин, Т.Р. Фосс, М.Р. Якубов, И.Ш. Хуснутдинов // Нефтяное хозяйство.–2012.–№1.–С.74–76.
9. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum/C.A. Islas-Flores, E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana // Energy & Fuels.–2005.–V.19.–P.2080-2088.
10. Role of Resins on Asphaltene Stability/M. Sedghi, L. Goual // Energy Fuels.–2010.–V.24.–P.2275–2280.
11. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes/ J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // Energy & Fuels.–2004.–V.18.–P.1377–1384.

Сведения об авторах

Якубов Махмут Ренатович, к.х.н., доцент, заведующий, лаборатория Переработки нефти и природных битумов (ПНПБ), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: yakubov@iopc.ru, yakubovmr@mail.ru

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория ПНПБ, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: yakubovasg@mail.ru

Абилова Гузалия Рашидовна, инженер-исследователь, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: abiliti7@yandex.ru

Милордов Дмитрий Валерьевич, младший научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail milordoff@ya.ru

Борисов Дмитрий Николаевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация
E-mail: boriku@gmail.com

Authors

M. R. Yakubov, PhD (Chem.), Assistant Professor, Chief of Oil and Natural Bitumen Processing Laboratory, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry–Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences
Kazan, Republic of Tatarstan, Russia
E-mail: yakubov@iopc.ru, yakubovmr@mail.ru

S. G. Yakubova, PhD (Chem.), Research Assistant, Laboratory of Oil and Natural Bitumen Processing, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry–Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences

Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

E-mail: yakubovasg@mail.ru

G. R. Abilova, Research Engineer, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry–Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences

Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

E-mail: abiliti7@yandex.ru

D. V. Milordov, Junior Research Assistant, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry–Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences

Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

E-mail: milordoff@ya.ru

D. N. Borisov, PhD (Chem.), Senior Research Assistant, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry–Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences

Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

E-mail: boriku@gmail.com

Якубов Махмут Ренатович

420088, Российская Федерация, Республика Татарстан,

г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

тел.: 8(843) 272-73-44, 273-93-65

E-mail: yakubov@iopc.ru, yakubovmr@mail.ru