

УДК 553.98

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ПЛАСТЕ

© 2021 г. Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
E-mail: okhotnikova@iopc.ru

Поступила в редакцию 17.09.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

В представленной работе смоделирован процесс дифференциации нефти в залежи при подтоке в нее легких углеводородов. Показано, что перераспределение нефтяных компонентов обусловлено протеканием процессов адсорбции и/или осаждения асфальтенов на породу и их гравитационного распределения. Установлено, что в нижней части нефтенасыщенной модели концентрируются асфальтеновые агрегаты с более плотной структурой.

Ключевые слова: асфальтены, неравновесное состояние, структура, агрегаты, гравитационное разделение

DOI: 10.1134/S2782385721010089

Считается установленным фактом, что асфальтены в нефти находятся не в виде отдельных молекул, а в виде агрегатов различных иерархических уровней (наноагрегаты, кластеры наноагрегатов, флоккулы) [1]. О. С. Маллинс на основе «модифицированной модели Йена» разработал «новую теорию асфальтенов» [1, 2], согласно которой при описании поведения нефтяного флюида в пласте необходимо учитывать иерархию асфальтеновых агрегатов (наноагрегаты, кластеры наноагрегатов). На примере различных месторождений [2–5] было показано, что наблюдаемый по глубине залежи концентрационный градиент асфальтенов хорошо описывается уравнением состояния Флори–Хаггинса–Зу (Flory–Huggins–Zuo (FHZ)), в котором определяющими параметрами являются содержание асфальтенов (и, следовательно, размеры асфальтеновых агрегатов), их растворимость, а также энтропийный фактор. С использованием уравнения состояния FHZ решались такие важные проблемы, как оценка гидродинамической связанности коллектора, определение градиентов вязкости и анализ фазовой неустойчивости нефтяного флюида [2]. Уравнение состояния FHZ, описывающее концентрационный градиент асфальтенов по разрезу пласта, строится на предположении, что химический состав асфальтенов при этом не меняется. И авторами работы [5] было продемонстрировано, что, несмотря на большой концентрационный градиент (изменение концентрации асфальтенов почти в 15 раз

при толщине залежи 300 футов), асфальтены из разных участков залежи характеризуются одинаковыми размерами агрегатов и содержанием серы.

Нами в свое время при анализе состава нефтей Аканского месторождения, добытых из нефтеносного пласта, перфорированного в двух местах на расстоянии 20 м друг от друга по разрезу скважины, также был зафиксирован концентрационный градиент асфальтенов, который был объяснен гравитационным перераспределением асфальтеновых агрегатов, дестабилизированных подтоком в залежь легких миграционных углеводородов [6]. И при этом было показано, что в нижней части пласта концентрируются асфальтены с повышенным содержанием конденсированных ароматических структур. То есть, полученные нами результаты свидетельствовали о том, что химический состав асфальтенов (и значит, их растворимость) меняются с глубиной, что противоречит выводам зарубежных авторов вышеприведенных работ.

В данной работе на примере простейшей модели нефтяного пласта нам удалось зафиксировать гравитационное перераспределение асфальтенов и показать, что при этом происходит дифференциация асфальтеновых агрегатов по структуре.

Экспериментальная часть

Процесс нарушения равновесного состояния нефти в залежи смоделирован с использованием установки, представленной на рис. 1. Модель пласта

представляет собой вертикальную стеклянную колонку (I) диаметром 2 см и длиной 50 см, заполненную нефтенасыщенной карбонатной породой с содержанием нефти 25 мас. %. Масса нефтенасыщенной породы составляла 80 г. Для приготовления нефтенасыщенной породы была использована тяжелая высоковязкая нефть (плотность и кинематическая вязкость при 20°C равны 0.9648 и 1140 мм²/с соответственно, температура начала кипения порядка 200°C) и карбонатная порода с диаметром зерен порядка 500 мкм. Карбонатная порода использована в качестве матрицы для равномерного распределения нефтяной составляющей по модели. Здесь следует отметить, что выбор карбонатной породы в качестве матрицы обоснован тем, что: 1) при использовании песчаника в качестве матрицы происходило стекание нефти в нижнюю часть колонки практически сразу после ее заполнения; 2) ранее нами именно на этой карбонатной породе был проведен ряд экспериментов и установлены закономерности преобразования состава нефти на ней [7]. Пористость насыпной нефтенасыщенной модели составила 25%.

С целью дестабилизации нефтяной системы нефтенасыщенная порода была пропитана *n*-гептаном (из емкости II, образующей с колонкой I при открытых кранах систему сообщающихся сосудов). После достижения уровня жидкости в колонке на 2 см выше уровня нефтесодержащей породы краны были закрыты, емкость II отсоединена от колонки. После этого пропитанная порода была выдержана в течение месяца в темном месте при комнатной температуре. Соотношение нефть/гептан составило 1:2. При добавлении *n*-алканов в нефтяные системы происходит изменение растворяющей способности

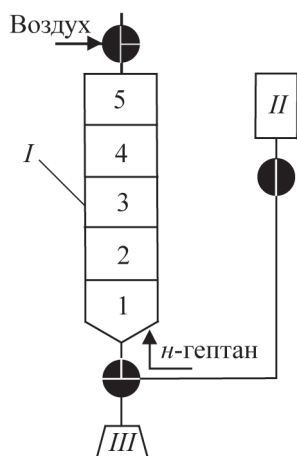


Рис. 1. Схема модельной установки: I — стеклянная колонка, заполненная нефтенасыщенной карбонатной породой, II — емкость с *n*-гептаном, III — емкость для сбора вытесняемого нефтяного раствора.

дисперсионной среды и переход системы в неравновесное состояние. По истечению 1 месяца проведено вытеснение гептанового раствора нефти путем создания в системе перепада давления $\Delta P = 2$ атм. В отдельные емкости (III) последовательно по ≈ 10 мл были отобраны образцы нефти 1–5 (1 — раствор нефти, вытесненный с нижней части установки, 5 — с верхней части установки). Отобранные образцы, высушенные до постоянной массы при температуре 80°C для удаления гептана, представляют собой подвижную часть нефти. После вытеснения подвижной нефти колонка визуально по высоте была разделена на 5 частей и из нее были извлечены 5 проб породы. Нумерация проб породы соответствует рис. 1 (5 — образец породы, извлеченный с верхней части колонки, 1 — образец породы, извлеченный с нижней части колонки).

Из отобранных образцов породы последовательной экстракцией хлороформом и спирто-бензольной смесью с последующим упариванием растворителей получены экстракты нефти (остаточная нефть). Фракционный состав экстрактов оценивали с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенной с термогравиметрией, NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, по методике, предложенной в [8] с определением показателя фракционного состава *F* и показателя *P*, характеризующего массовую долю периферийных заместителей, в том числе с кислородсодержащими функциональными группами, в конденсированных нафтено-ароматических структурах [8, 9].

Компонентный состав нефтей определялся по стандартной методике. Осаждение асфальтенов проводили 40-кратным избытком *n*-гептана. Разделение мальтенов на масла и смолы проводили методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСК с последовательным элюированием смесью растворителей: *n*-гептан + четыреххлористый углерод (3:1) (элюат — масла); изопропиловый спирт + бензол (1:1) (элюат — смолы).

Асфальтены изучены методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа Кристалл-2000М фирмы Хроматек с пламенно-ионизационным детектором; капиллярная колонка DB-1 длиной 15 м, внутренний диаметр 0.32 мм; режим линейного программирования температуры от 150 до 320°C со скоростью 20°C/мин. Объем пробы — 1 мл, разведение — 1:20 в CCl₄.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ELEXSYS модификации E-500 («Bruker», Германия). Фиксировали сигналы двух типов — одиночный симметричный сигнал свободных стабильных радикалов R^{\bullet} ($g = 2.003$) и мультикомпонентную

сверхтонкую структуру (СТС), соответствующую ионам VO^{2+} в ванадилловых комплексах. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в ЭПР-спектре нормировали на массу использованной навески, получая значения I_R и $I_{VO^{2+}}$ в относительных единицах, характеризующие, соответственно, содержание свободных стабильных радикалов и ванадилловых комплексов в асфальтенах.

Результаты и их обсуждение

Перераспределение компонентов в описанной выше модельной установке оценивали посредством определения состава нефти, вытесненной из модельной системы (подвижная нефть), а также нефти, оставшейся в модельной колонке после вытеснения (остаточная нефть). Установлено, что содержание остаточной нефти в породе по высоте модельного пласта составляет от 1.4 до 2.1 мас. % и меняется неравномерно (рис. 2).

По данным ДСК для образцов 1–5 остаточной нефти рассчитаны показатели фракционного состава, характеризующие соотношение легких и тяжелых фракций в нефти, величину F , и долю периферийных заместителей в конденсированных нафтено-ароматических структурах P (табл. 1). Величина показателя F меняется в интервале 0.3–0.4, показателя P — в интервале 0.9–1.0. По сравнению с исходной нефтью, для которой $F = 1.1$ и $P = 1.7$, остаточная нефть представлена более тяжелыми менее разветвленными полициклическими углеводородами.

Поскольку обр. 1–5 имеют практически одинаковый фракционный состав (табл. 1), то для дальнейшего исследования они были объединены. Изучен компонентный состав объединенной пробы и установлено, что содержание асфальтенов в ней составляет 78.2 мас. %, смол — 17.0 мас. %, масел — 4.8 мас. %. Таким образом, остаточная нефть представляет собой концентрат асфальтеновых молекул, которые адсорбируются и/или осаждаются на породе и достаточно равномерно распределены по разрезу модельного пласта.

Определен состав подвижной нефти (табл. 2). Обнаружено монотонное увеличение содержания асфальтенов в нефти, последовательно извлеченной по



Рис. 2. Содержание остаточной нефти в породе по разрезу модельного пласта.

Нумерация 1–5 соответствует обозначениям на рис. 1.

разрезу колонки сверху вниз (в ряду обр. 5 → обр.1) от 1 до 5.3 мас. %. Увеличение содержания асфальтенов в нефти, вытесненной из нижней части модельной установки, доказывает протекание процессов гравитационного разделения асфальтенов, по-видимому, ускоренное поступлением в нефть легких углеводородов. Нарушение равновесного состояния нефтяной системы приводит к увеличению размеров асфальтеновых ассоциатов, что способствует ускоренной дифференциации асфальтенов под действием силы тяжести [10]. Учитывая, что высота модельного пласта (длина колонки) составляет 50 см, то зафиксированный градиент — изменение концентрации асфальтенов почти в 5 раз — является достаточно значимым.

В ходе эксперимента установлено также изменение компонентного состава дисперсионной среды подвижной нефти (табл. 2). По сравнению с исходной нефтью образцы 1–5 содержат меньше масел и больше смол. Увеличение содержания смол в нефти после контакта с карбонатной породой обусловлено протеканием реакций отрыва боковых заместителей ароматических углеводородов масел с последующей поликонденсацией полученных фрагментов, что доказано нами ранее при изучении каталитического действия карбонатной породы на нефть [7].

Таблица 1. Фракционный состав остаточной нефти

Показатели	Исходная нефть	Образцы				
		5	4	3	2	1
F	1.1	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
P	1.7	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0

Таблица 2. Компонентный состав вытесненной нефти

Образец	Содержание компонентов, мас. %			Смолы/масла
	масла	смолы	асфальтены	
Исх. нефть	70.9	22.3	6.8	0.31
5	66.0	33.0	1.0	0.50
4	64.2	33.2	2.4	0.52
3	63.9	32.4	3.7	0.51
2	62.2	33.8	4.0	0.54
1	61.1	33.6	5.3	0.55

Помимо количественного содержания смол, рассчитано соотношение смол и масел в дисперсионной среде подвижной нефти (табл. 2). Несмотря на то, что по высоте модельной колонки содержание смол в образцах нефти практически одинаковое, в ряду обр. 5 → 1 наблюдается увеличение отношения смолы/масла с 0.50 до 0.55. В количественном выражении концентрация смол в дисперсионной среде нефти, вытесненной из нижней части колонки, увеличивается на 2.2 мас. %. Несмотря на то, что данное значение лишь на 0.2% превышает верхнюю границу ошибки эксперимента, наличие четкой тенденции увеличения соотношения смол к маслам в ряду обр. 5 → 1 свидетельствует о том, что по высоте колонки имеет место незначительное перераспределение содержания смол. Подобная тенденция для смол выявлена и в работах [2–4, 6].

Таким образом, в ходе проведенного эксперимента показано, что количественное перераспределение нефтяных компонентов, в первую очередь асфальтенов, при нарушении равновесного состояния нефти в модельной системе обусловлено протеканием следующих процессов: 1) осаждением/адсорбцией асфальтенов на карбонатную породу; 2) гравитационным разделением асфальтенов.

Как уже говорилось выше, зарубежными исследователями не зафиксировано каких-либо изменений химического состава асфальтенов по разрезу пласта при формировании ими концентрационного градиента [5], что дает им право использовать уравнение состояния FNZ для описания поведения

асфальтенов в нефтяном пласте. Напротив, более ранние наши исследования [6] выявили такие различия — было установлено, что в нижней части пласта концентрируются асфальтены с повышенным содержанием конденсированных ароматических структур, что, возможно, будет оказывать влияние и на размер асфальтеновых агрегатов и на их растворимость. В связи с этим в рамках этой работы проведено сравнение молекулярной структуры асфальтенов, выделенных из подвижной нефти (обр. 5 и 1), остаточной нефти и исходной нефти, с использованием методов ЭПР спектроскопии и ГЖХ.

Парамагнетизм асфальтенов обуславливается, в основном, наличием в них свободных стабильных радикалов (неспаренных электронов, делокализованных по полисопряженным системам, $g = 2,003$) и атомов парамагнитных металлов, в первую очередь V^{4+} (в основном присутствующего в виде комплексов иона ванадила VO^{2+}). Считается, что величина сигнала от углеродного радикала характеризует содержание ароматических колец и степень их конденсированности [11, 12] и что ванадилпорфириновые комплексы образуют с асфальтенами крайне устойчивые агрегаты [13]. Установлено, что по содержанию стабильных свободных радикалов и ванадил-ионов асфальтены, выделенные из остаточной и подвижной нефти, подобны асфальтенам, выделенным из исходной нефти (табл. 3). Несколько пониженное содержание парамагнитных частиц в асфальтенах из объединенного образца остаточной нефти может быть обусловлено присутствием ме-

Таблица 3. Данные ЭПР асфальтенов

Асфальтены	$lg I_R$	$lg I(VO_2)^{2+}$
Исходная нефть	1.9	1.3
Объединенный образец остаточной нефти	1.7	1.1
Образец 1 подвижной нефти	1.9	1.2
Образец 5 подвижной нефти	1.9	1.2

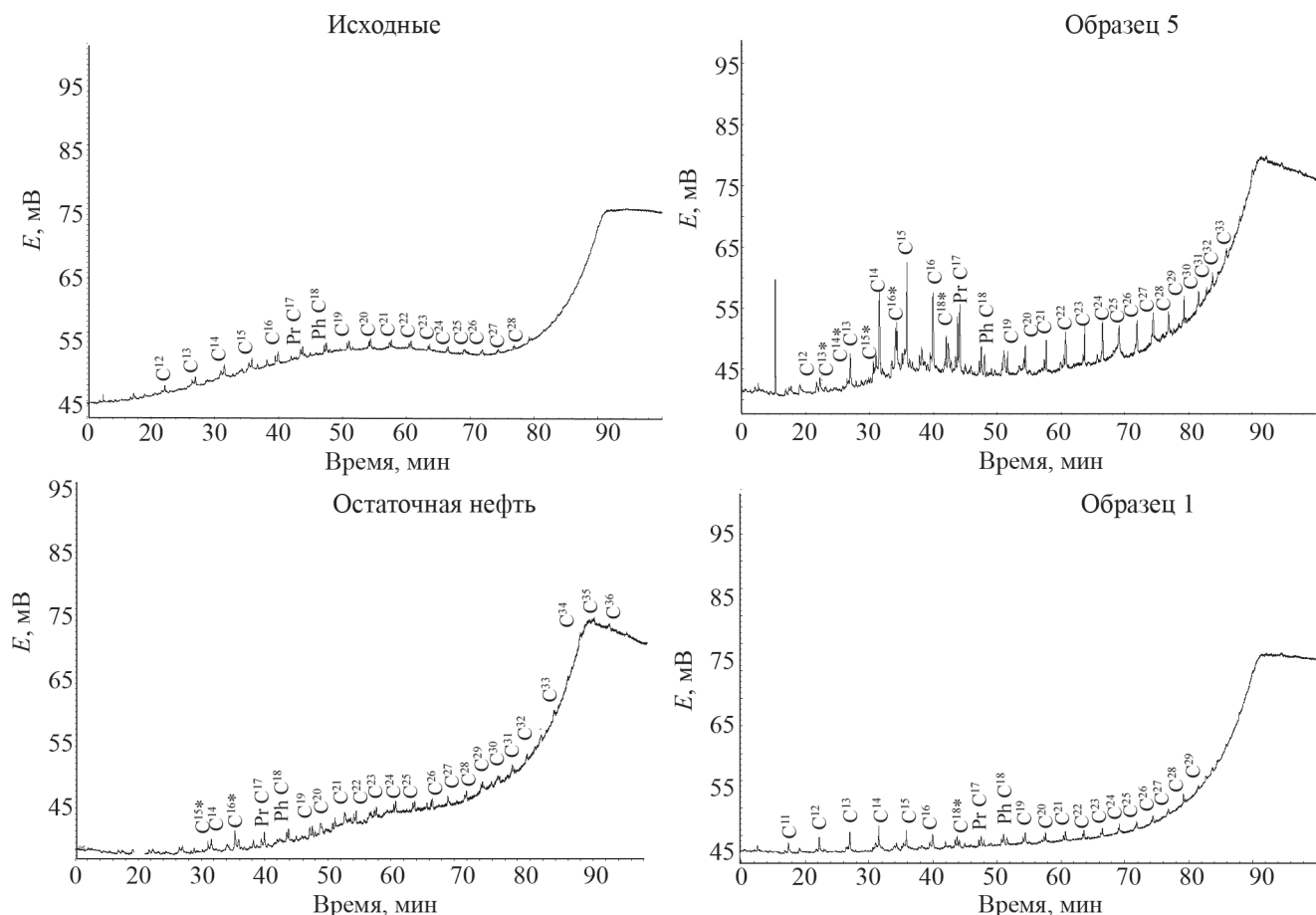


Рис. 3. Хроматограммы асфальтенов.

ханических примесей (например, мелкодисперсных частиц породы). Таким образом, молекулы асфальтенов, сорбированные/осажденные на породе при нарушении в системе равновесия, а также выделенные из подвижной нефти, отобранной сверху и снизу модельной установки, по структуре (по степени конденсированности ароматических колец и их взаимодействию с ванадил ионами) схожи с молекулами асфальтенов, содержащимися в исходной нефти, что подтверждает данные работ Маллинса и его соавторов.

Однако при исследовании асфальтенов методом ГЖХ выявлены интересные закономерности в распределении парафиновых углеводородов в них. Известно, что агрегаты асфальтенов имеют объемную пористую структуру и могут захватывать из дисперсионной среды углеводороды масел и смолы [14–16]. Количество захваченных углеводородов определяется плотностью асфальтенового агрегата [17]. В исследуемых асфальтенах зафиксировано присутствие нормальных и изопреноидных алканов (рис. 3). В асфальтенах из исходной нефти и из подвижной нефти, извлеченной из нижней

части модельного пласта, присутствуют *n*-алканы с числом атомов углерода от C₁₁ до C₂₄. В углеводородном составе асфальтенов, выделенных из верхней части модельного пласта и из остаточной нефти (экстракта), зафиксирован более широкий набор нормальных алканов от C₁₁ до C₃₂, а также более разнообразный состав разветвленных алканов. Оценено количество захваченных *n*-алканов: в асфальтенах из исходной нефти — 0.13 мас.%, в асфальтенах из остаточной нефти (экстрактов) — 0.16 мас.%, в асфальтенах из нефти, вытесненной из верхней части модельного пласта — 0.26 и из нижней части пласта — 0.06 мас.%. Таким образом, асфальтены, выделенные из верхней части колонки, характеризуются повышенным содержанием захваченных алканов и их более разнообразным составом, а асфальтены из нижней части пласта, напротив, — пониженным содержанием захваченных алканов. Это свидетельствует о том, что в верхней и нижней частях модельного нефтяного пласта концентрируются асфальтеновые агрегаты различной архитектуры. Пористые асфальтеновые агрегаты, имеющие более высокие адсорбционные свойства

по отношению к парафиновым углеводородам, скапливаются в верхней части модельной установки. Плотные асфальтеновые агрегаты, не склонные к захвату нефтяных компонентов, опускаются вниз под действием гравитационных сил.

Заключение

В данной работе изучено перераспределение нефтяных компонентов в насыпной модели нефте-содержащего пласта при отклонении системы от равновесного состояния. Сделаны следующие основные выводы.

1. Показано, что при дестабилизации системы «нефть – порода» асфальтены частично сорбируются/осаждаются на породе. Оставшиеся во взвешенном состоянии асфальтены испытывают концентрационное перераспределение по высоте с градиентом ≈ 1 мас. % на 10 см.

2. Установлено, что асфальтены, концентрирующиеся в нижней и в верхней частях модельного пласта, отличаются плотностью упаковки. В нижней части пласта аккумулируются асфальтены с более плотной структурой. В верхней части пласта асфальтены имеют более рыхлую структуру, позволяющую захватывать низкомолекулярные компоненты нефти.

Благодарности

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования асфальтенов методом ЭПР спектроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор,
ORCID: 0000-0001-8338-0034

Список литературы

1. *Mullins O. C.* The modified Yen model // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. N 4. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>

2. *Zuo J. Y., Mullins O. C., Mishra V., Garcia G., Dong C., Zhang D.* Asphaltene grading and tar mats in oil reservoirs // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. N 3. P. 1670–1680. <https://doi.org/10.1021/ef201218m>
3. *Betancourt S. S., Ventura G. T., Pomerantz A. E., Vilorio O., Dubost F. X., Zuo J., Mullins O. C.* Nanoaggregates of asphaltenes in a reservoir crude oil and reservoir connectivity // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. N 3. P. 1178–1188. <https://doi.org/10.1021/ef800598a>
4. *Mullins O. C., Seifert D. J., Zuo J. Y., Zeybek M.* Clusters of asphaltene nanoaggregates observed in oilfield reservoirs // *Energy & Fuels*. 2012. V. 27. N 4. P. 1752–1761. <https://doi.org/10.1021/ef301338q>
5. *Pomerantz A. E., Seifert D. J., Qureshi A., Zeybek M., Mullins O. C.* The molecular composition of asphaltenes in a highly compositionally graded column // *Petrophysics*. 2013. V. 54. N 5. P. 427–438.
6. *Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Тухватуллина А. З., Охотникова Е. С., Романов Г. В., Круглов М. П.* Новый подход к выявлению флюидодинамической связи в нефтеносном пласте (на примере Аканского месторождения) // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458. № 3. С. 336–339.
7. *Okhotnikova E. S., Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Yusupova T. N.* The influence of carbonate rock on the processes of oil transformation // *Petroleum Science and Technology*. 2018. V. 36. N 14. P. 1080–1084. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1460614>
8. *Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М., Лифанова Е. В., Романов Г. В.* Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана // *Нефтехимия*. 1999. Т. 39. № 4. С. 254–259.
9. *Ganeeva Y. M., Yusupova T. N., Okhotnikova E. S.* Thermal analysis methods to study the reservoir bitumens // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. V. 139. P. 273–278. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08410-6>
10. *Betancourt S. S., Johansen Y. B., Forsythe J. C., Rinna J., Christoffersen K., Skillingstad P., Achourov V., Canas J. A., Chen L., Pomerantz A. E., Zuo J. Y., Mullins O. C.* Gravitational gradient of asphaltene molecules in an oilfield reservoir with light oil // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. N 4. P. 4911–4924. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00256>
11. *Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.
12. *Yen T. F., Erdman J. G., Saraceno A. J.* Investigation of structure of petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance // *Analyt. Chem*. 1962. V. 34. P. 694–700.
13. *Dechaine G. P., Gray M. R.* Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2795–2808. <https://doi.org/10.1021/ef100173j>

14. *Ahmadi M., Hassanzadeh H., Abedi J.* Asphaltene mesoscale aggregation behavior in organic solvents—a brownian dynamics study // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. N 35. P. 8477–8492.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06233>
15. *Chen J., Jia W.L., Yu C., Zhang X., Peng P.* Bound hydrocarbons and structure of pyrobitumen rapidly formed by asphaltene cracking: Implications for oil–source correlation // *Organic Geochemistry.* 2020. V. 146. P. 104053–104069.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104053>
16. *Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Timirgalieva A. H., Yusupova T. N.* Study of hydrocarbons adsorbed in asphaltenes of domanic formation bitumoid // *Petroleum Science and Technology.* 2019. V. 37. N 4. C. 479–485.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1552969>
17. *Headen T. F., Boek E. S., Jackson G., Totton T. S., Müller E. A.* Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: insights and limitations // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. N 2. P. 1108–1125.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02161>