

УДК 622.276.64:665.642:547.9

Д.С. Корнеев^{1,2}, e-mail: mitay2580@mail.ru; **И.С. Король**¹, e-mail: KorolIS@ipgg.sbras.ru

¹ Томский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия).

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия).

Изменение состава добываемой высоковязкой нефти под воздействием на пласт-коллектор нефтewытесняющей композиции

В статье представлены основные результаты исследования влияния метода повышения нефтеотдачи путем обработки пласта нефтewытесняющей композицией на химический состав извлекаемой нефти. Исследование было проведено на примере пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения высоковязкой нефти (Республика Коми). В ходе исследования был осуществлен сравнительный анализ состава образцов нефтей, отобранных из скважины 2956 (глубина отбора – 1275–1300 м) до и после обработки пласта нефтewытесняющей композицией на основе поверхностно-активных веществ, солей аммония и карбамида. Отбор нефти из участка залежи, подвергшегося воздействию композиции, производился при достижении максимального эффекта увеличения нефтеотдачи через три месяца после проведенной обработки. Было установлено, что при обработке пласта нефтewытесняющей композицией наряду с увеличением нефтеотдачи наблюдается эффект повышения качества нефти за счет увеличения содержания в ней углеводородов и снижения доли смолисто-асфальтеновых веществ и гетероэлементов. Показано, что в составе нефти, извлеченной из пласта после его обработки нефтewытесняющей композицией, значительно возросло содержание n-алканов с одновременным снижением доли моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов. Таким образом, доказана эффективность и целесообразность применения нефтewытесняющих композиций на основе поверхностно-активных веществ, солей аммония и карбамида для интенсификации добычи тяжелых высоковязких нефтей.

Ключевые слова: тяжелая нефть, повышение нефтеотдачи, нефтewытесняющая композиция, состав, углеводороды, смолы, асфальтены.

D.S. Korneev^{1,2}, e-mail: mitay2580@mail.ru; **I.S. Korol**¹, e-mail: KorolIS@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of the Federal Publicly Funded Institution of Science Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia).

² Federal Publicly Funded Institution of Science Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia).

Changes in the Composition of Highly Viscous Oil under the Influence of Oil-Displacing Composition on the Petroleum Reservoir

The article presents the main results of the study of the influence of the oil recovery enhancement method by treating the reservoir with an oil-displacing mixture on the chemical composition of the recoverable highly viscous crude oil. The study was conducted on the example of the Permian-Carboniferous deposits of the Usinsky high-viscosity oil field (the Komi Republic). In the course of the study, a comparative analysis of the composition of oil samples taken from well 2956 (sampling depth 1275–1300 m) was performed before and after the formation was treated with an oil-displacing mixture based on surfactants, ammonium salts, and urea. The selection of oil from the site of the reservoir exposed to the oil-displacing mixture was carried out upon reaching the maximum effect of enhanced oil recovery three months after the treatment. It was established that when the formation is treated with an oil-displacing mixture, along with an increase in oil recovery, the effect of improving the quality of oil is observed due to an increase in the content of hydrocarbons and a decrease in the proportion of resinous-asphaltenic substances and heteroelements. It was shown that in the composition of oil extracted from the reservoir after its treatment with an oil-displacing mixture, the content of n-alkanes significantly increased with a simultaneous decrease in the proportion of mono-, bi- and tricyclic aromatic

hydrocarbons. Thus, the effectiveness and reasonability of using oil-displacing mixtures based on surfactants, ammonium salts and urea for the intensification of the production of heavy high-viscosity oils has been proved.

Keywords: heavy crude oil, enhanced oil recovery, oil displacing mixture, composition, hydrocarbons, resins, asphaltenes.

ВВЕДЕНИЕ

Мировая тенденция к сокращению добычи легкой нефти наряду с повышающимся спросом на нефтепродукты диктует необходимость восполнения минерально-сырьевой базы углеводородов. Основным направлением в решении данной проблемы является освоение месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, мировые запасы которых составляют более 800 млрд т [1, 2]. Кроме того, перспективными представляются реанимация скважин, находящихся на поздней стадии разработки, а также освоение глубокозалегающих горизонтов и пород с низкой проницаемостью, запасы которых относятся к категории трудноизвлекаемых [3]. В связи с этим актуальными являются различные физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов, способствующие повышению добычи нефти [4].

Одним из наиболее эффективных способов увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей является заводнение и паротепловое воздействие, а также введение в пластовый флюид нефтевытесняющих композиций – различных химических агентов, в т. ч. на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих способностью сохранять заданные свойства в пласте в течение длительного времени и реагирующих на изменение внешних условий. В Институте химии нефти СО РАН разработаны варианты нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ, солей аммония и карбамида, которые в пласте под действием температуры водяного пара или горячей воды образуют CO_2 и аммиачную буферную систему, создавая оптимальные условия для нефтевытеснения. Это способствует выравниванию подвижностей



вытесняемого и вытесняющего агентов и приводит к увеличению охвата пласта, а также подключению пропластков с низкой проницаемостью. В результате наблюдаются увеличение коэффициента извлечения нефти и интенсификация ее добычи [5].

Оценка эффективности разрабатываемых нефтевытесняющих композиций проводилась на участке пермо-карбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения (Республика Коми) по 75 добывающим скважинам в течение 24 мес. Показано, что через 3 мес после закачки в пласт нефтевытесняющей композиции добыча нефти на опытном участке возросла в среднем на 25 %, а обводненность продукции снизилась на 4–5 %. Это доказывает высокую перспективность применения композиции на основе ПАВ, солей аммония и карбамида для ограничения водопритока и повышения коэффициента извлечения нефти при разработке месторождений высоковязких нефтей методами паротеплового и пароциклического воздействия [6].

Помимо повышения добычи нефти эффективность нефтевытесняющей ком-

позиции также оценивается по изменению химического состава добываемого сырья. Однако данный аспект до сих пор мало изучен, несмотря на то что химический состав нефти является одним из определяющих факторов целесообразности как добычи, так и переработки углеводородного сырья и строго регламентируется на разных стадиях производства нефтепродуктов. В частности, смолисто-асфальтеновые вещества, в значительных количествах присутствующие в тяжелых высоковязких нефтях и склонные к самоассоциации с последующим выпадением в осадок [7], способствуют закупорке скважин, формированию отложений в технологическом оборудовании, а также образованию побочных продуктов в процессах нефтепереработки [8]. В связи с этим исследование состава добываемой нефти до и после закачки в пласт нефтевытесняющих композиций является крайне важным и актуальным.

Целью работы, результаты которой представлены в данной статье, является исследование влияния повышения нефтеотдачи залежи высоковязкой нефти с использованием нефтевытесняющей

Ссылка для цитирования (for citation):

Корнеев Д.С., Король И.С. Изменение состава добываемой высоковязкой нефти под воздействием на пласт-коллектор нефтевытесняющей композиции // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2019. № 10. С. 54–58.

Korneev D.S, Korol I.S. Changes in the Composition of Highly Viscous Oil under the Influence of Oil-Displacing Composition on the Petroleum Reservoir. Territorija "NEFTEGAS" [Oil and Gas Territory]. 2019;(10):54–58. (In Russ.)

Таблица 1. Компонентный состав нефтей

Table 1. The composition of the oils

Объект исследования Subject of research	Содержание, масс % Content, % wt		
	Масла Oils	Смолы Resins	Асфальтены Asphaltenes
Нефти, отобранные до обработки пласта Н _{исх} Oils selected before the treatment Н _{исх}	72,0	20,2	7,8
Нефти, отобранные после обработки пласта Н _к Oils selected after the treatment Н _к	76,3	17,0	6,7

Таблица 2. Элементный состав компонентов исследуемых образцов нефти

Table 2. The elemental composition of the components of the oil samples

Объект исследования Subject of research		Содержание элемента, % Element content, %					Соотношение атомов H/C The atomic ratio of hydrogen to carbon H/C
		C	H	S	N	O	
Нефти, отобранные до обработки пласта Н _{исх} Oils selected before the treatment Н _{исх}	Масла Oils	83,78	10,97	1,58	0,54	3,13	1,57
	Смолы Resins	80,65	9,55	2,21	1,22	6,37	1,42
	Асфальтены Asphaltenes	83,16	8,03	2,06	1,58	5,17	1,16
Нефти, отобранные после обработки пласта Н _к Oils selected after the treatment Н _к	Масла Oils	84,48	10,97	1,49	0,56	2,50	1,56
	Смолы Resins	81,73	9,81	2,14	1,24	5,08	1,44
	Асфальтены Asphaltenes	83,51	8,05	2,68	1,58	4,18	1,16

композиции на основе ПАВ, соли аммония и карбамида на химический состав извлекаемой нефти.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось на примере двух образцов тяжелой высоковязкой нефти пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения, отобранных из скв. 2956 (глубина отбора 1275–1300 м) до и после обработки пласта нефтевытесняющей композицией соответственно. Отбор нефти из участка залежи, подвергшегося влиянию композиции, производился через 3 мес после закачки композиции в пласт при достижении максимального эффекта увеличения нефтеотдачи [6].

Определение компонентного состава изучаемых нефтяных объектов проводилось по следующей методике. Асфальтены выделялись путем добавления к навеске нефти 40-кратного массового избытка н-гексана и выдерживания смеси в темном месте в течение суток. Образующийся асфальтеновый осадок

фильтровался через бумажный фильтр и очищался от мальтенов (смолы + масла) в аппарате Сокслета в течение 16–18 ч н-гексаном до обесцвечивания растворителя, проходящего через слой асфальтенов. Очищенные асфальтены извлекались из фильтра хлороформом, после чего растворитель упаривался и асфальтены сушились до постоянного веса. Мальтены, полученные в процессе фильтрации асфальтенов и извлеченные с их поверхности в аппарате Сокслета, объединялись и разделялись на масла (концентрат углеводов и гетероорганических соединений) и смолы методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле. Масла элюировались н-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола, находящихся в равном объемном соотношении. Из полученных растворов удалялись н-гексан и этанол-бензольная смесь соответственно, после чего масла и смолы доводились до постоянного веса. Определение элементного состава масел, смол и асфальтенов проводилось

с использованием анализатора vario EL cube методом сжигания образца при 1200 °С и хроматографическим анализом образующихся газообразных веществ.

Углубленное исследование состава масел проводилось с использованием хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS-QP5050A Shimadzu. Разделение компонентов проводилось в капиллярной кварцевой колонке CR5-MS (30 м × 0,25 мм) в режиме программирования температуры 80–290 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин и выдерживанием конечной температуры в течение 25 мин. Газ-носитель – гелий. Деление потока – 1:12. Ионизирующее напряжение – 70 эВ. Температуры инжектора и интерфейса – 290 °С. Идентификация индивидуальных соединений проводилась по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме: m/z 57 – алканы; 69 – циклопентаны; 83 – циклогексаны; 91, 105, 119, 133 – алкилбензолы; 128, 142, 156, 170, 184 – нафталины; 178, 192,

206, 220, 234 – фенантроны. Количественная оценка идентифицированных соединений проводилась методом внутренней нормализации. Дополнительно использовался пламенно-ионизационный детектор.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одной из важнейших характеристик, позволяющих оценить влияние нефтewытесняющей композиции на качество извлекаемой нефти, является ее компонентный состав. Сравнительный анализ состава нефтей, отобранных до ($H_{исх}$) и после (H_k) обработки пласта нефтewытесняющей композицией, показал, что интенсификация добычи нефти приводит к увеличению в извлекаемом сырье содержания масел на 4,3 мас. % и снижению содержания смол и асфальтенов на 3,2 и 1,1 мас. % соответственно (табл. 1).

Таким образом, качество нефтяного сырья, добываемого с использованием нефтewытесняющей композиции, повышается за счет значительного снижения доли смолисто-асфальтеновых компонентов, обуславливающих проблемы при транспорте и переработке нефти. Наряду с изменением компонентного состава высоковязкой нефти под влиянием нефтewытесняющей композиции также происходит изменение элементного состава каждого из нефтяных компонентов (табл. 2). Так, содержание S и O в маслах снижается на 0,09 и 0,63 мас. % соответственно, тогда как содержание N незначительно возрастает (на 0,02 мас. %). Подобная картина наблюдается и для смолистых веществ, доля S и O в которых уменьшается на 0,07 и 1,29 мас. % соответственно с одновременным ростом содержания N на 0,02 мас. %. Для асфальтенов, напротив, характерно существенное увеличение содержания S (на 0,62 мас. %) со снижением доли O на 0,99 мас. %, тогда как содержание N остается неизменным.

Следует отметить, что суммарное содержание гетероатомов в маслах, смолах и асфальтенах нефти после обработки пласта нефтewытесняющей композицией снижается на 0,70; 1,34 и 0,37 мас. % соответственно. Это также свидетельствует об улучшении качества нефти

Таблица 3. Содержание основных групп углеводородов в исследуемых нефтях, отн. %
Table 3. The content of the main hydrocarbon groups in the studied oils, relative %

Компонент Element	Объект исследования Subject of research	
	Нефти, отобранные до обработки пласта $H_{исх}$ Oils selected before the treatment $H_{исх}$	Нефти, отобранные после обработки пласта H_k Oils selected after the treatment H_k
H-алканы N-paraffins	1,7	27,3
Циклоалканы Cycloparaffins	3,6	1,5
Метилалкилбензолы Methylalkylbenzenes	0,1	0,4
Диметилалкилбензолы Dimethylalkylbenzenes	1,2	1,7
Триметилалкилбензолы Trimethylalkylbenzenes	17,9	10,7
Суммарная концентрация алкилбензолов Alkylbenzenes total concentration	19,2	12,8
C_0 -НФ C_0 -NPh	7,0	6,1
C_1 -НФ C_1 -NPh	5,4	2,8
C_2 -НФ C_2 -NPh	11,9	8,0
C_3 -НФ C_3 -NPh	13,0	11,7
C_4 -НФ C_4 -NPh	9,4	8,8
Суммарная концентрация нафталинов Naphthalenes total concentration	46,7	37,4
C_0 -ФН C_0 -PhN	2,7	2,8
C_1 -ФН C_1 -PhN	6,3	6,5
C_2 -ФН C_2 -PhN	7,9	5,6
C_3 -ФН C_3 -PhN	8,9	5,2
C_4 -ФН C_4 -PhN	3,1	0,9
Суммарная концентрация фенантронов Phenanthrenes total concentration	28,9	21,0

Примечание: C_x – количество атомов углерода в алкильных заместителях ароматических циклов.

Note: C_x is the number of carbon atoms in the alkyl substituents of aromatic cycles.

с повышением нефтеотдачи пласта, поскольку гетероатомы и металлы способствуют отравлению катализаторов, а также образованию побочных и низкомаржинальных продуктов в процессе переработки углеводородного сырья. Несмотря на различный характер изменения содержания C и H в каждом из компонентов исследуемых нефтей,

атомное отношение H/C в них не имеет существенных различий.

В составе H_k значительно возросло содержание масел относительно $H_{исх}$, в связи с чем представляет интерес углубленный анализ состава масел для установления групп углеводородов, извлечение которых из пласта наиболее эффективно с использова-

нием нефтевытесняющей композиции. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что содержание *n*-алканов в маслах H_k на 25,6 % отн. выше, чем в маслах $H_{исх}$, которые бедны насыщенными ациклическими компонентами (1,7 % отн.). При этом доля циклоалканов в маслах H_k ниже, чем в маслах $H_{исх}$, более чем в два раза (табл. 3). При добыче нефти с использованием нефтевытесняющей композиции содержание ароматических групп углеводородов в составе масел значительно снижается. Так, суммарное содержание алкилбензолов уменьшилось на 6,4 % отн., однако доля отдельных моноциклических ароматических компонентов, таких как метилалкилбензолы и диметилалкилбензолы, возросла на 0,3 и 0,5 % отн. При этом триметилалкилбензолов стало существенно меньше, на 7,2 % отн. Суммарная концентрация нафталинов в маслах H_k относительно $H_{исх}$ снизилась на 9,3 % отн. за счет снижения содержания нафталина и каждой группы его гомологов C_1-C_4 . При этом изменение доли бициклических ароматических компонентов от C_0 -НФ до C_4 -НФ носит

экстремальный характер с максимумом, приходящимся на C_2 -НФ (разница составляет 3,9 % отн.), тогда как содержание C_0 -НФ и C_4 -НФ снизилось лишь на 0,9 и 0,6 % отн. соответственно. Суммарное содержание фенантронов в нефти снижается на 7,9 % отн. при интенсификации ее добычи нефтевытесняющей композицией. При этом концентрация CO -ФН и C_1 -ФН изменяется незначительно – возрастает на 0,1–0,2 % отн., тогда как для гомологов фенантрена C_2-C_4 характерно устойчивое снижение концентрации на 2,2–3,7 % отн.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлено, что при обработке пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения нефтевытесняющей композицией на основе ПАВ, соли аммония и карбамида наряду с увеличением нефтеотдачи пласта наблюдается эффект повышения качества нефти за счет увеличения содержания в ней масел и снижения доли смолисто-асфальтеновых веществ и гетероэлементов. Показано, что в составе масел



нефти, извлеченной из пласта после его обработки нефтевытесняющей композицией, значительно возрастает содержание *n*-алканов с одновременным снижением доли моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов. Полученные данные доказывают эффективность и целесообразность применения нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ, солей аммония и карбамида для интенсификации добычи тяжелых высоковязких нефтей. Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II. 1 Интеграционный проект № 0370-2018-0008.

Литература:

1. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П. и др. Перспективы тяжелых нефтей // ЭКО. 2012. № 1 (451). С. 35–40.
2. Вьюков М.Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // Вопросы отраслевого управления. 2016. № 3 (12). С. 49–59.
3. Абукова Л.А., Шустер В.Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 7 (53). С. 12–15.
4. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор) // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 10. С. 1034–1052.
5. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В. Композиции ПАВ для эффективного паротеплового воздействия на пласт // Oil&Gas Journal Russia. 2010. № 6. С. 68–75.
6. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В., Козлов В.В. Нефтевытесняющая композиция ПАВ с регулируемой вязкостью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 4. Ч. 1. С. 281–288.
7. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034–1050.
8. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов / Пер. с англ. под ред. О.Ф. Глаголевой, В.А. Винокурова. СПб.: Профессия, 2015. 588 с.

References:

1. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., et al. Prospects for Heavy Oils. EKO = ECO. 2012;1(451):35–40. (In Russ.)
2. Vyukov M.G. To the Question of World Trends in Oil Production. Voprosy otraslevogo upravleniya = Sectoral Governance Issues. 2016;3(12):49–59. (In Russ.)
3. Abukova L.A., Shuster V.L. Strategic Directions of Development Oil and Gas Complex in Russia. Ekspozitsiya Neft' Gaz = Exposition Oil & Gas. 2016;7(53):12–15. (In Russ.)
4. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. Physicochemical Methods for Enhancing Oil Recovery from Oil Fields. Russian Chemical Reviews. 2007;76(10):971–987.
5. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V. Surfactant Compositions for Effective Steam and Thermal Stimulation of a Formation. Oil & Gas Journal Russia. 2010;(6):68–75. (In Russ.)
6. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Staseva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V. Oil-Displacing Surfactant Composition with Controlled Viscosity for Enhanced Oil Recovery from Heavy Oil Deposits. Georesursy = Georesources. 2016;18(4(1)):281–288.
7. Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene Nano-Aggregates: Structure, Phase Transitions and Effect on Petroleum Systems. Russian Chemical Reviews. 2011;80(10): 993–1008.
8. Ancheyta J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. Translated from English, edited by O.F. Glagoleva, V.A. Vinokurov. Saint-Petersburg: Profession Publ.; 2015. (In Russ.)