

ИЗУЧЕНИЕ ОСАЖДАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ Н-ГЕКСАНА НА АСФАЛЬТЕНЫ НЕФТИ ЗАПАДНО-САЛЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О. С. Кузьменко, М. Г. Кульков, Ю. В. Коржов, С. В. Нехорошев

Введение

Нефть, как сложная многокомпонентная система, отличается значительной нестабильностью физических свойств (плотность, вязкость, фазовый состав и др.), которые являются определяющими при выборе технологии нефтедобычи на новых месторождениях. При этом заметные изменения в физических свойствах могут быть вызваны не только переменами в термодинамических параметрах системы, но и в ее химическом составе. Учитывая, что нефть каждого месторождения имеет уникальный химический состав и комплекс физических свойств, для нефтедобывающих предприятий представляют актуальность исследования нефти в направлении «состав – свойства».

Как известно, нефть представляет собой дисперсную систему, и, воздействуя на характер взаимодействия между парафинами, смолами и асфальтенами, становится возможным управлять процессами структурообразования в нефтяной системе. Так, при сильном разбавлении нефти алканами нормального строения происходит полное осаждение асфальтенов [2]. Поэтому для повышения эффективности технологий извлечения остаточной нефти с применением углеводородных растворителей проводилось изучение процесса осаждения асфальтенов нефти при повышении в ней концентрации н-гексана. При этом предполагали, что жидкий нефтепродукт над образовавшимся осадком должен иметь физические свойства, отличные от исходной нефти.

Экспериментальная часть

Смеси нефти Западно-Салымского месторождения с содержанием н-гексана от 10 до 90 % (об.) выдерживали в покое в герметично закрытых стеклянных колбах в темном месте при комнатной температуре в течение 3-х суток. По истечении 1, 2 и 3 суток экспозиции пробы этих смесей обрабатывали в центрифуге ORTO ALRESA (Испания) для выделения осаждающихся н-гексаном веществ (условия разделения: 1900 об/мин, 10 мин., температура 20 оС). После центрифугирования для жидкой фазы определяли показатель преломления, состав и распределение н-алканов (С8-С34), особенности молекулярного спектра поглощения, а для твердой фазы – массу осадка (после отмывки горячим гексаном) и особенности молекулярного спектра поглощения.

Измерение плотности нефти выполняли с использованием набора ареометров АОН-1 (ОАО «Стеклоприбор», Россия). Измерение показателя преломления смесей нефти с гексаном выполняли при помощи портативного рефрактометра REFRACTO 30P («MettlerTolledo», Япония) при температуре 20 оС.

Условия хроматографического анализа: газовый хроматограф «Clarus 500» (PerkinElmer) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка «Elite-5MS» (5 % дифенил диметилполисилоксан; 30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм), инъекция с делением потока 1:15, газ-носитель – азот, объем пробы – 0,5 мкл.

Условия регистрации ИК-спектров: ИК-Фурье спектрометр «Nicolet iS10» (ThermoScientific), метод ОНПВО на кристалле селенида цинка, количество сканирований – 16, разрешение – 4 см⁻¹, усиление – 4, частота сканирований – 0,6329, апертура – 100, детектор – DTGS KBr, диапазон сканирования – 4000–650 см⁻¹. Обработку спектров проводили при помощи программного обеспечения «Omnice 9» (ThermoNicoletCorp).

Обсуждение результатов

Сравнение полученного значения расчетной плотности нефти (0,8961 г/см³) с результатами ареометрического измерения (0,8826 г/см³) показало, что его относительное отклонение от истинного значения равняется +1,53 %.

На рис. 1 представлена графическая зависимость показателя преломления смесей исследуемой нефти с *n*-гексаном от объема его добавки, построенная по экспериментальным данным. Эта зависимость имеет линейный характер и с высокой степенью корреляции может быть описана уравнением первого порядка. Полученные результаты полностью согласуются со свойствами показателя преломления для идеальных систем, у которых процесс смешения компонентов протекает без изменения их объема и поляризуемости.

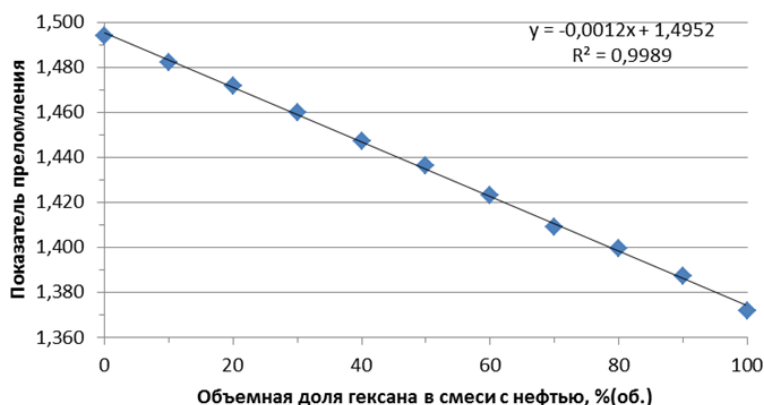


Рисунок 1 – Зависимость показателя преломления смесей нефти Западно-Салымского месторождения с *n*-гексаном от объемной доли его добавки

Одновременно с изучением влияния добавки гексана на показатель преломления нефти изучалась его зависимость от времени, прошедшего с момента получения смеси до момента измерения ее показателя преломления (рис. 2). При этом явно выраженной динамики в колебаниях показателя преломления за период выдержки (70 часов) обнаружено не было.

В результате хроматографического исследования было установлено, что в нефти Западно-Салымского месторождения содержится 9,21 % мас. алканов нормального строения (в сумме с пристаном и фитаном) с числом атомов углерода в молекуле от 7 до 33. При этом больше всего в данной нефти содержится *n*-октана и *n*-нонана (по 0,87 %), а менее всего – тритриаконтана (0,03 %). Хроматограмма исходной нефти представлена на рис. 3, результаты определения *n*-алканов – в табл. 1, их распределение – на рис. 4.

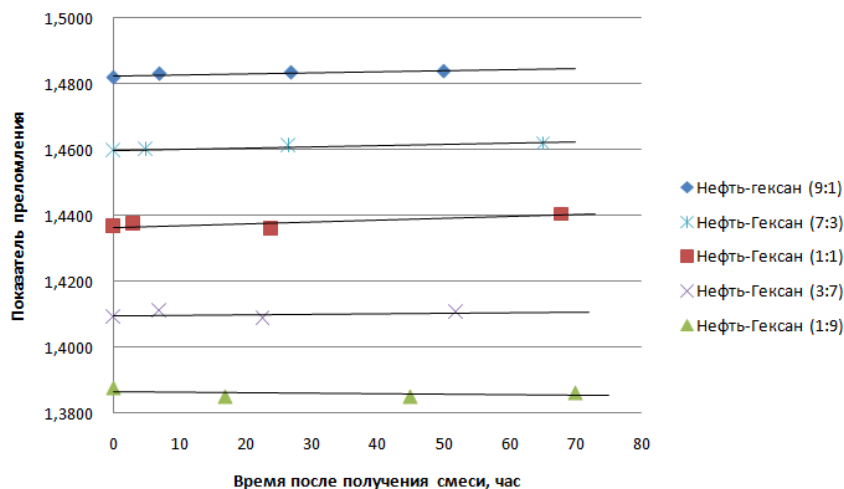


Рисунок 2 – Влияние времени, прошедшего с момента получения смеси, на результаты измерения показателя преломления смесей нефти с *n*-гексаном

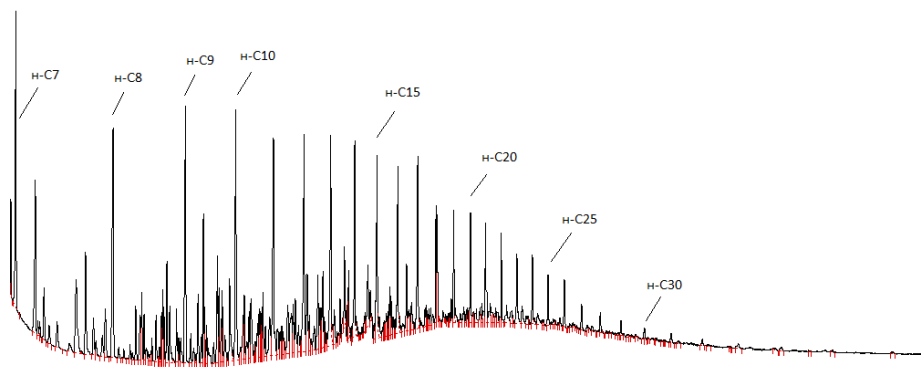


Рисунок 3 – Хроматограмма нефти Западно-Салымского месторождения

Таблица 1

Содержание алканов нормального строения в нефти Западно-Салымского месторождения

Алкан	Содержание, % (мас.)
н-С7	0,79
н-С8	0,87
н-С9	0,87
н-С10	0,69
н-С11	0,62
н-С12	0,59
н-С13	0,52
н-С14	0,49
н-С15	0,35
н-С16	0,33
н-С17*	0,50
н-С18**	0,56
н-С19	0,26
н-С20	0,24

Алкан	Содержание, % (мас.)
н-С21	0,24
н-С22	0,23
н-С23	0,16
н-С24	0,19
н-С25	0,14
н-С26	0,15
н-С27	0,09
н-С28	0,07
н-С29	0,06
н-С30	0,05
н-С31	0,05
н-С32	0,04
н-С33	0,03

* в сумме с пристаном; ** в сумме с фитаном.

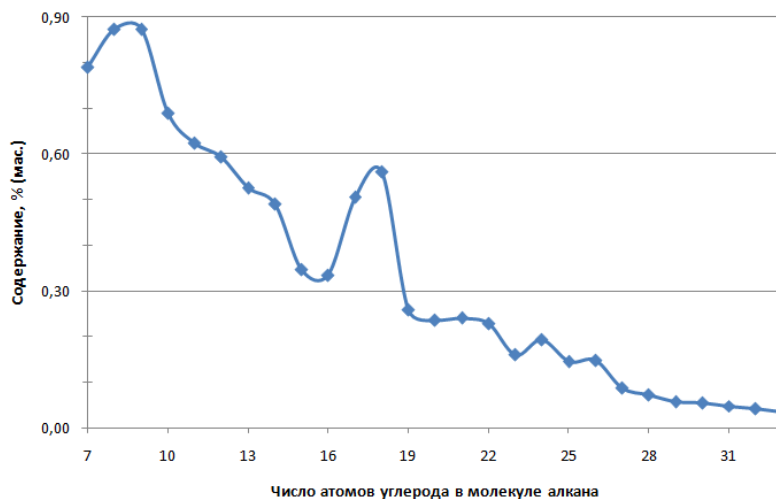


Рисунок 4 – Зависимость содержания н-алканов в нефти ЗС50346к49 от числа атомов углерода в их молекулах

В общей картине распределения индивидуальных н-алканов наблюдается выраженная тенденция к снижению концентрации углеводородов по мере увеличения атомов углерода в их молекулах. Относительно высокие концентрации н-гептадекана и н-октадекана на фоне ближайших н-алканов объясняются тем, что их концентрации были измерены в сумме с пристаном и фитаном (по причине неполного разделения соответствующих хроматографических пиков в выбранных условиях анализа).

Сравнительное исследование результатов хроматографического анализа жидкой фазы смесей нефти с *n*-гексаном выполняли после их нормировки, для чего сумму площадей хроматографических пиков всех *n*-алканов (с *n*-C7 по *n*-C33) в смеси принимали за единицу. Как видно из рис. 5, при добавлении *n*-гексана к нефти характер распределения алканов *n*-C7 – *n*-C33 не претерпевает значительных изменений, а по мере увеличения объемной доли *n*-гексана происходит малозначительное накопление *n*-алканов средней фракции (*n*-C16 – *n*-C20). При этом на характер распределения алканов в смесях нефти с *n*-гексаном оказывает некоторое неоднозначное влияние за время, прошедшее с момента получения смеси до момента хроматографирования ее пробы. На рис. 6 можно наблюдать, что за первые сутки после получения смеси нефти с большим количеством *n*-гексана происходит некоторое накопление в жидкой фазе высокомолекулярных *n*-алканов, содержание которых в последующие сутки понижается до промежуточного уровня. Обнаруженное явление можно отнести к незначительным и объяснить процессом установления термодинамического равновесия в насыщенном растворе после изменения состава растворителя, а также ошибкой примененного метода анализа.

В процессе изучения асфальтенового осадка, образующегося в результате разбавления нефти гексаном, было обнаружено, что на осаждающихся частицах накапливается значительное количество желеобразного вещества, которое полностью растворяется при промывании осадка горячим гексаном. Этим явлением соосаждения части углеводородов с асфальтенами можно объяснить наблюдаемые изменения в распределении *n*-алканов в жидкой фазе. Результаты хроматографического анализа показали (рис. 7), что соосажденное с асфальтенами вещество содержит *n*-алканы с числом атомов углерода в их молекулах до 42. При этом характер распределения *n*-алканов в сольватной оболочке асфальтенового осадка претерпевает некоторые изменения по мере увеличения количества *n*-гексана в смеси. Эти изменения заключаются в накоплении в сольватной оболочке осадка низкомолекулярных *n*-алканов (24 и менее атомов углерода в молекуле) и в снижении концентрации высокомолекулярных представителей данного гомологического ряда (37 и более атомов углерода в молекуле). Распределение *n*-алканов в промежуточном диапазоне молекулярных масс претерпевает изменения на менее значительном уровне.

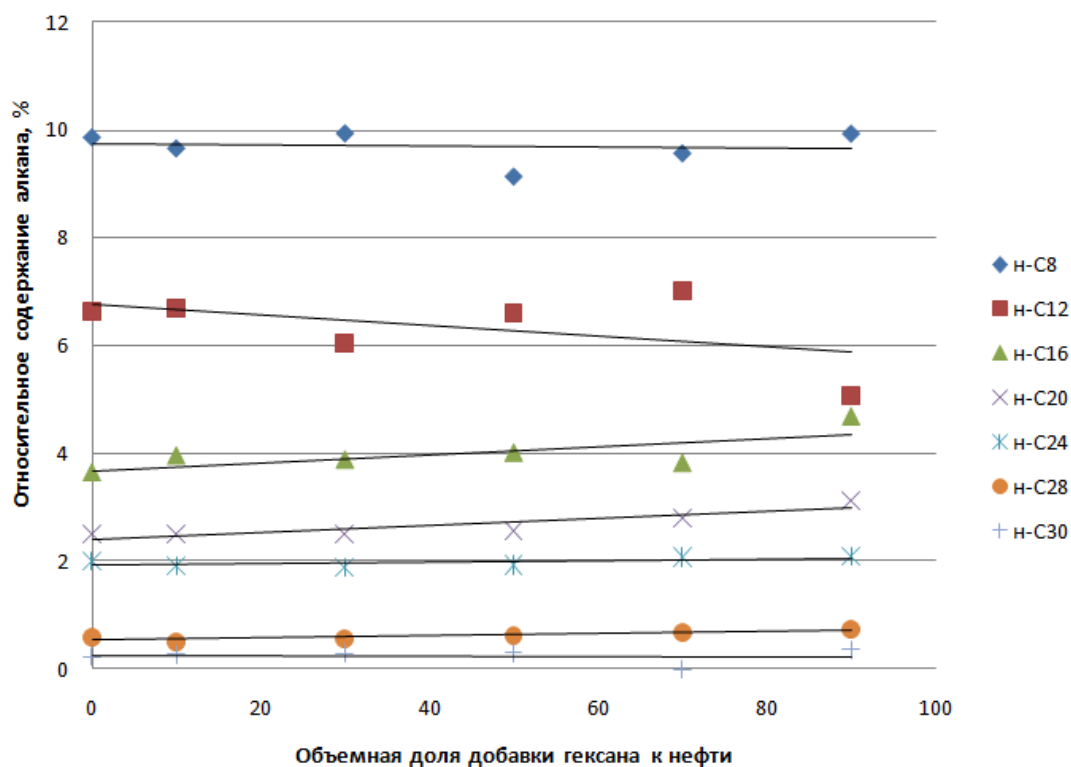


Рисунок 5 – Зависимость относительного содержания индивидуальных *n*-алканов от объема добавки гексана к нефти после 3-х суток выдержки

Если рассмотреть зависимость количества образовавшегося осадка от степени разбавления нефти н-гексаном (рис. 8), то в области низких концентраций гексана (50 % и менее) можно обнаружить образование примерно одинакового количества осадка, доля которого не превышает 0,1 % от массы нефти. В случае дальнейшего разбавления системы н-гексаном происходит пропорциональное увеличение доли осадка как самих асфальтенов, так и углеводородов в сольватной оболочке. Таким образом, полученные результаты указывают на сложность процесса осадкообразования в нефти при ее разбавлении в гексане, что можно объяснить участием в нем как минимум двух групп веществ, которые должны отличаться между собой химическим или фазовым составом.

Для поиска отличий в строении двух групп асфальтенов, которые осаждаются в процессе разбавления изучаемой нефти н-гексаном, осуществлялся отдельный сбор осадков, образующихся на начальной и конечной стадиях их выпадения. Для этого получали смесь нефти с содержанием гексана 20 % (об.) и после ее выдерживания в течение 1 суток при комнатной температуре выполняли центрифугирование для выделения осаждающихся н-гексаном веществ. После центрифугирования осадок, обозначенный как фракция 1, отделяли, отмывали горячим н-гексаном в аппарате Сокслета и регистрировали его ИК-спектр. К оставшейся жидкой фазе смеси нефти с н-гексаном еще добавляли н-гексана до его общей концентрации 60 % в смеси. Смесь выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре и разделяли центрифугированием. После центрифугирования осадок, обозначенный как фракция 2, отделяли, промывали горячим н-гексаном в аппарате Сокслета и регистрировали его ИК-спектр. К оставшейся жидкой фазе смеси нефти с н-гексаном еще добавляли н-гексана до его общей концентрации 90 % в смеси. Смесь выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре и разделяли центрифугированием. После центрифугирования осадок, обозначенный как фракция 3, отделяли, промывали горячим н-гексаном в аппарате Сокслета и регистрировали его ИК-спектр. Результаты сравнения интенсивностей характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах выделенных асфальтенов (рис. 9–11) представлены в табл. 2.

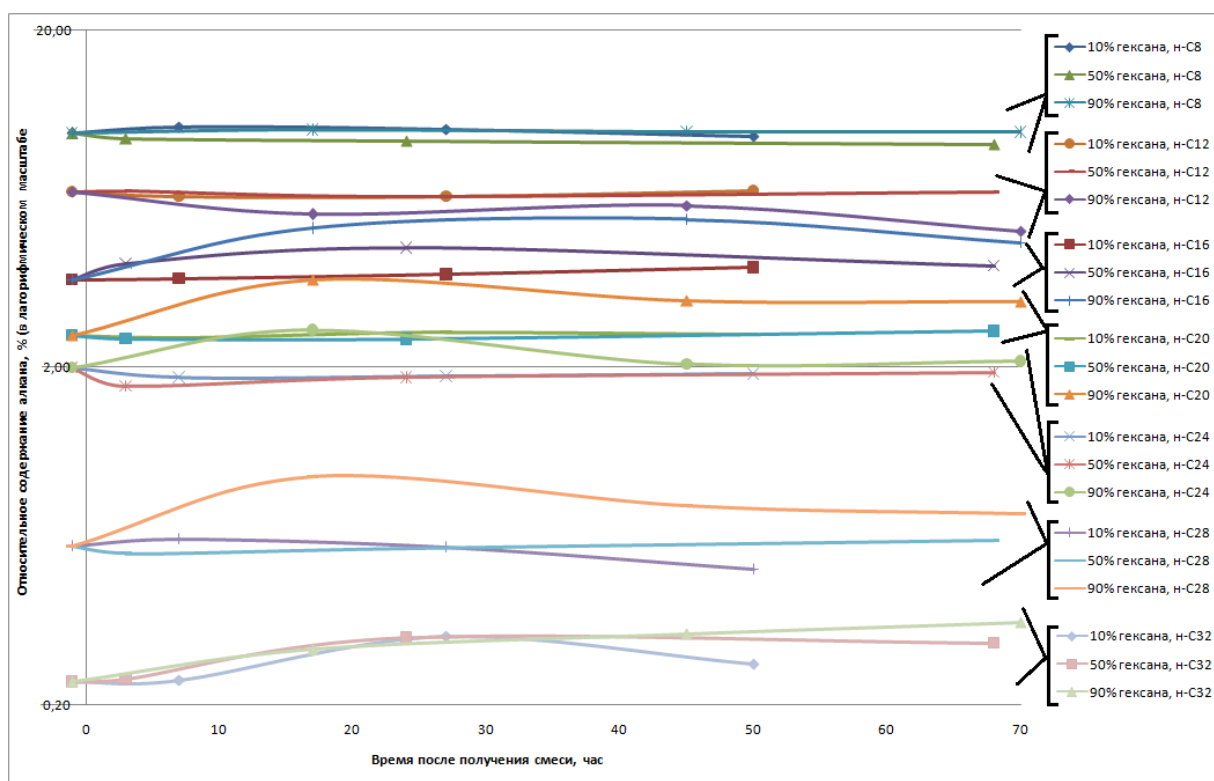


Рисунок 6 – Зависимость относительного содержания отдельных н-алканов от времени выдержки смеси нефти с н-гексаном в различных соотношениях

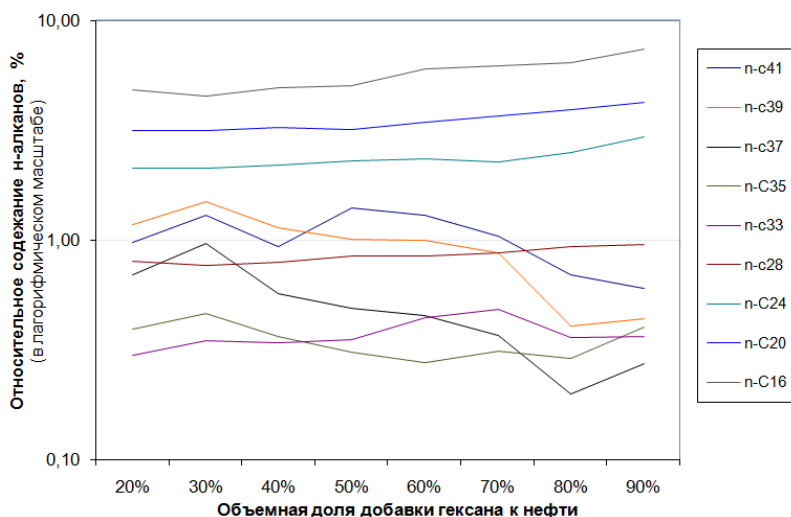


Рисунок 7 – Распределение индивидуальных н-алканов в сольватной оболочке асфальтенового осадка в зависимости от объема н-гексана, добавленного в нефть

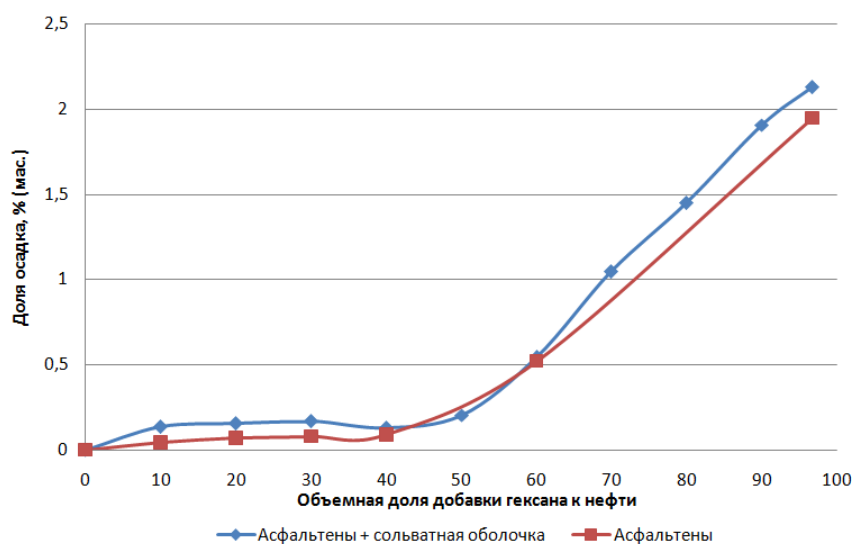


Рисунок 8 – Зависимость массовой доли осадка, образующегося в нефти при ее разбавлении н-гексаном, от степени разбавления

Для сравнения в табл. 2 под № 5 и № 6 представлены результаты обработки ИК-спектров асфальтенов, которые были выделены в ходе экспериментов по изучению влияния степени одномоментного разбавления нефти н-гексаном на количество осаждаемых асфальтенов (рис. 12, 13).

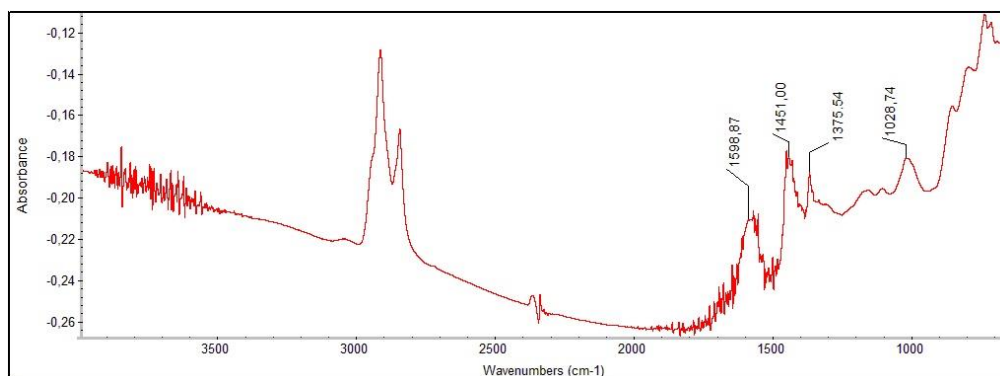


Рисунок 9 – ИК-спектр асфальтенов, выделенных из осадка в 20 %-ной смеси гексана в нефти Западно-Салымского месторождения (фракция 1)

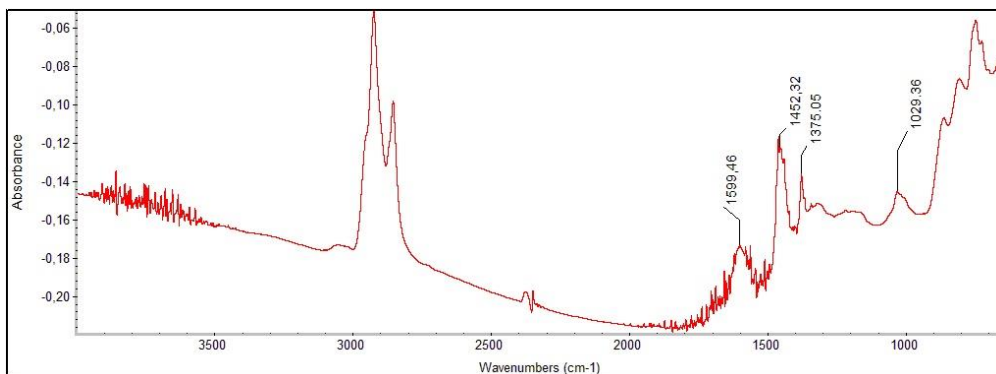


Рисунок 10 – ИК-спектр асфальтенов, выделенных из осадка, образовавшегося при увеличении концентрации гексана в нефти Западно-Салымского месторождения с 20 до 60 % (фракция 2)

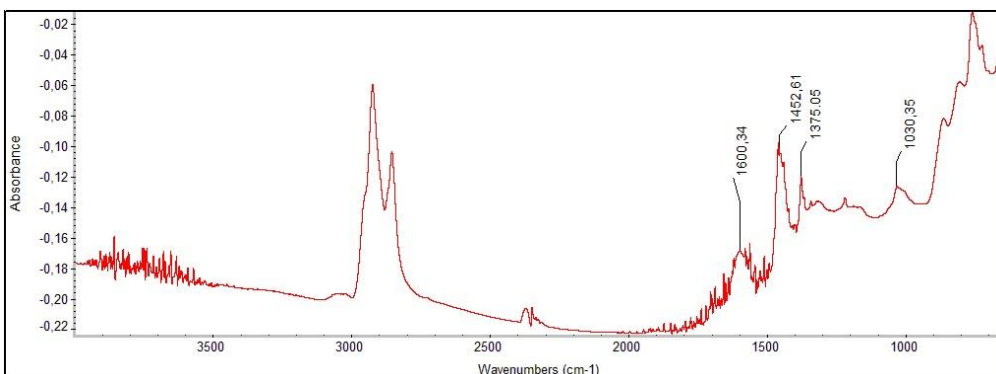


Рисунок 11 – ИК-спектр асфальтенов, выделенных из осадка, образовавшегося при увеличении концентрации гексана в нефти Западно-Салымского месторождения с 60 до 90 % (фракция 3)

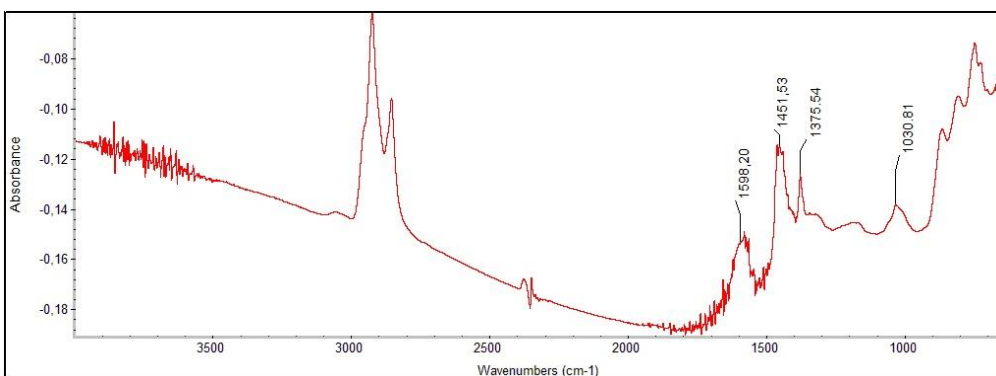


Рисунок 12 – ИК-спектр асфальтенов, выделенных из осадка в 10 %-ной смеси гексана в нефти Западно-Салымского месторождения

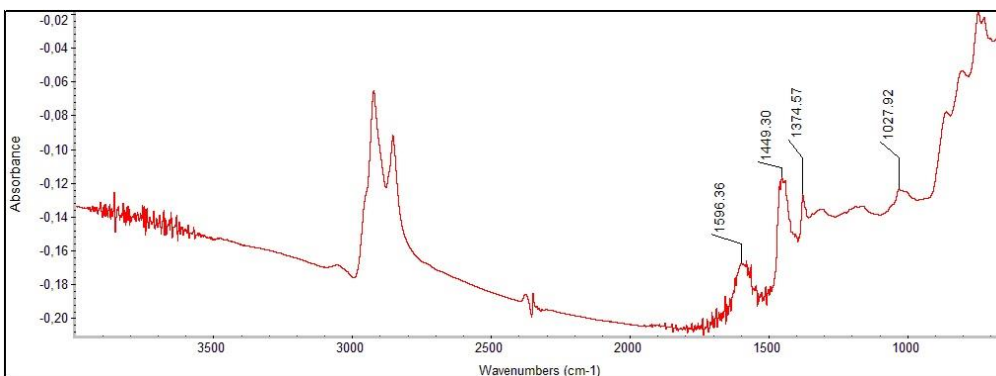


Рисунок 13 – ИК-спектр асфальтенов, выделенных из осадка в 96,7 %-ной смеси гексана в нефти Западно-Салымского месторождения

Интенсивности характеристичных полос поглощения асфальтенов, выделенных из нефти Западно-Салымского месторождения различными количествами н-гексана

№ п/п	Образец асфальтенов	Оптическая плотность полос поглощения, см-1					Спектральные отношения полос		
		1452	1375	1600	1726	1030	1375/1452	1600/1452	1030/1452
1	Осадок асфальтенов осажденных 10 % н-гексана из нефти	0,042	0,017	0,022	0	0,011	0,40	0,52	0,26
2	Осадок асфальтенов осажденных 20 % н-гексана из нефти (фракция 1)	0,043	0,017	0,032	0	0,017	0,40	0,74	0,40
3	Осадок асфальтенов осажденных 60 % н-гексана из нефти (фракция 2)	0,055	0,024	0,024	0	0,015	0,44	0,44	0,27
4	Осадок асфальтенов осажденных 90 % н-гексана из нефти (фракция 3)	0,068	0,028	0,026	0	0,017	0,41	0,38	0,25
5	Осадок асфальтенов осажденных 96,7 % н-гексана из нефти	0,055	0,022	0,027	0	0,011	0,40	0,49	0,20

Спектральные отношения характеристичных полос поглощения асфальтенов, выделенных из Западно-Салымской нефти, рассчитывали относительно оптической плотности полосы 1452 см-1, которая соответствует поглощению связи С–Н в алифатических цепочках [1]. Заметное поглощение кислородсодержащих групп в области 1726 см-1 отсутствует у всех образцов исследованных асфальтенов. В спектрах всех образцов наблюдается интенсивная полоса поглощения 1600 см-1 ароматических соединений, при этом максимальная относительная оптическая плотность этой полосы обнаружена у асфальтенов, осажденных из 20 %-ной смеси н-гексана в нефти (фракция 1), а минимальная (в 1,95 раз меньше) – из 90 %-ной смеси (фракция 3). При осаждении асфальтенов из нефти н-гексаном без удаления предыдущих фракций осадка различия в интенсивности оптической плотности для полосы 1600 см-1 в начале процесса осаждения (10 % гексана в смеси) и при его завершении менее существенны и уменьшаются всего в 1,06 раза.

Относительная разветвленность углеводородных цепочек в молекулах асфальтенового осадка, за которую отвечает полоса 1375 см-1, по мере увеличения концентрации осадителя изменяется незначительно, а относительная интенсивность этой полосы повышается не более чем на 10 % (для фракции 2) по сравнению с фракцией 1. Относительная оптическая плотность сульфоксидных групп (1030 см-1) является максимальной для фракции 1 и понижается в 1,6 раза для фракции 3. При осаждении асфальтенов из нефти н-гексаном без удаления предыдущих фракций осадка различия в интенсивности оптической плотности для полосы 1030 см-1 в начале процесса осаждения (10 % гексана в смеси) и при его завершении менее существенны и уменьшаются в 1,3 раза.

Выводы

1. В процессе осаждения асфальтенов н-гексаном из нефти Западно-Салымского месторождения принимают участие не менее двух групп веществ, которые отличаются между собой различным содержанием ароматических фрагментов и сульфоксидных групп. При этом в первую очередь осаждаются асфальтены с максимальным содержанием ароматических фрагментов и сульфоксидных групп.

2. Совместно с асфальтенами из нефти Западно-Салымского месторождения соосаждаются алканы различной молекулярной массы, которые, вероятно, образуют оболочку вокруг частиц асфальтенов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 15-45-00057 «Региональный конкурс Урал: инициативные».

Литература

1. Гринько, А. А. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции [Текст] / А. А. Гринько, А. К. Головки // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – № 19. – С. 327–334.

2. Евдокимов, И. Н. Выявление порога агрегирования асфальтенов нефти методом измерения показателя преломления [Текст] / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев, А. А. Фесан // *Бурение и нефть*. – 2014. – № 7–8. – С. 28–29.