

ИЗМЕНЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕЙ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

С.Н. Шерстюк, О.В. Серебренникова, Л.Д. Стахина, П.Б. Кадычагов, Т.Л. Николаева
(Институт химии нефти СО РАН, г. Томск)

*Алканы, ароматические углеводороды, гетероатомные соединения,
высокомолистые нефти*
Alkanes, aromatic hydrocarbons, heteroatom compounds, highly resinous oils

Change in the individual hydrocarbon composition of oils from Usinskoye oil field by EOR methods. Sherstyuk S.N., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D., Kadychagov P.B., Nikolaeva T.L.

Composition and distribution of hydrocarbons in extra-heavy oils produced by treatment of Usinskoye oil field reservoirs with oil displacing (netrol) and gel-forming (GALKA) systems have been studied. It has been found, that the alkanes of oils, sampled from the wells with Netrol and gel-forming systems injected include a series of compounds C8-C36 among which homologues C8-C17 (GALKA) and C18-C36 (netrol system) predominate considerably. Naphthalene derivatives in oils sampled from wells treated with injected netrol system were characterized by a decreased trimethyl- and tetramethylnaphthalene content and an increased fraction of less alkyl-substituted homologues. Fig.2, table 4, ref.8.

Важнейшей составляющей сырьевой базы нефтяной отрасли в России, а также других нефтедобывающих странах мира, являются запасы тяжелых и битуминозных нефтей. По оценкам специалистов, их мировой суммарный объем оценивается в 810 млрд тонн, что почти в пять раз превышает объем остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющий лишь 162,3 млрд тонн [1].

При техногенном воздействии на пластовую нефть, заключающемся в создании гидродинамических потоков воды и нефти в залежи, закачки водяного пара и вытесняющих агентов в пласт, и вследствие происходящих при этом физико-химических процессов взаимодействия между пластовыми и закачанными жидкостями, наблюдается изменение состава и физико-химических свойств добываемой 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. [2].

С началом техногенного воздействия на пласт начинаются процессы перераспределения компонентов между подвижной и остаточной составляющими пластовой нефти. Пластовая нефть выходит из начального состояния термодинамического равновесия, характеризующегося определенными значениями внутренней энергии системы: пластовая жидкость – поверхность коллектора.

К техногенным процессам можно отнести: гидродинамическое воздействие на пластовую нефть, закачки воды, пара и ПАВ в пласт, процессы, приводящие к изменению структуры и свойств порового пространства, то есть в целом технологическую деятельность, направленную на добычу углеводородного сырья. Процессы техногенного воздействия приводят к изменению компонентного состава и значений физико-химических свойств подвижной нефти [3].

Наиболее действенным способом добычи высоковязкой нефти остается метод паротеплового воздействия на залежь. Однако при закачке пара возникает проблема низкого охвата пласта паром, из-за чего эффективность такого воздействия на поздней стадии разработки снижается. Повысить эффективность паротеплового воздействия можно сочетанием с физико-химическими методами, основанными на использовании гелеобразующих и нефтевытесняющих композиций. Гелеобразующие составы ГАЛКА, созданные на основе системы хлорид алюминия – карбамид – вода, при тепловом воздействии генерируют в пласте углекислый газ и гель. Это позволяет использовать композицию для регулирования фильтрационных потоков, увеличение охвата пласта заводнением.

Водные растворы нетрола, содержащего клатраты неорганических кислот, имеют пониженное межфазное натяжение на границе с нефтью, вследствие чего обладают повышенной смачивающей и проникающей способностью по отношению к породе пласта.

Комплексное применение вышеуказанных методов увеличения нефтеотдачи может приводить к изменению состава и свойств пластовых нефтей за счет химического превращения добываемой нефти (воздействие высоких температур, углекислого газа, аммиака, окисление минерализованной водой, воздействие микроорганизмов) и процесса доотмыва нефти и вовлечения остаточных нефтей низкопроницаемых коллекторов пласта.

Нами проведено исследование влияния тепловых и физико-химических методов повышения нефтеотдачи в процессе эксплуатации скважин на динамику изменения состава тяжелых высоковязких нефтей пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения (Республика Коми).

Характеристика исследуемых нефтей приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов Усинской нефти

Номер скв.	Интервал перфорации, м	Объект	Способ воздействия, композиция
1250	1248,0 – 1254,5	ВО	Нетрольная
3006	1322,0 – 1351,0	ВО	-
7224	1288,0 – 1417,0	НО+СО	ГАЛКА
8412	1352,0 – 1356,0	НО	-

Исследованные нефти Усинского месторождения включали: 4 пробы нефти из верхнего ВО), среднего (НО+СО) и нижнего объектов (НО) пермо-карбоновой залежи, из которых 2 пробы получены из скважин 3006, 8412, разрабатываемых в естественном режиме (не подвергавшихся воздействию пара), 1 проба нефти из скв.1250, в которую была закачана нефтewытесняющая композиция, содержащая Нетрол [4], и 1 проба из скважины, подвергнутой воздействию гелеобразующей [5] композиции ГАЛКА (скв. 7224) (см. табл. 1).

Изучено изменение индивидуального состава насыщенных и ароматических углеводородов нефти Усинского месторождения, полученных из скважин, подвергнутых воздействию нефтewытесняющих и гелеобразующих композиций.

Определение индивидуального состава алканов нефти проводили методом газожидкостной хроматографии фракции насыщенных (парафино-нафтенowych) углеводородов (ПНУ) на хроматографе «Хромос ГХ 1000», капиллярная колонка ВР-5, режим линейного программирования температуры (80-280°C), метод расчета: внутренний стандарт, для расчета использовали площади.

Идентифицировали и определяли также содержание изопреноидных алканов, таких как пристан- i-C₁₉H₄₀ (П) и фитан- i-C₂₀H₄₂ (Ф).

Индивидуальный состав ароматических углеводородов (АрУ), содержащихся в хроматографической фракции нефти, выделенной бензолом, анализировали с использованием квадрупольного хромато-масс-спектрометра R-10-10С фирмы "NERMAG" (Франция).

В приборе использован принцип присоединения капиллярной колонки к масс-анализатору без применения сепаратора. Хроматограф: колонка "SUPELCO", неподвижная фаза – SPB-5 (SE-54); газ-носитель – гелий, режим: изотермический, с последующим нагревом T_{нач}= 70°C, T_{макс}= 280°C, затем с выдержкой в изотермических условиях до полной очистки колонки. Масс-спектрометр: метод ионизации –электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры - +230°C; диапазон регистрируемых масс – 33 - 400 а.е.м.; длительность развертки спектра – 0,4 с. Отдельные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали спектроструктурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров WILEY, насчитывающую более 130 тысяч наименований. Для идентификации отдельных соединений использовались сведения о молекулярно-массовом распределении УВ, опубликованные в работах [6 - 8].

В таблице 2 приведены основные параметры состава алканов Усинских нефтей, рассчитанные на основании данных ГЖХ.

Результаты газожидкостной хроматографии показали, что нормальные алканы Усинских нефтей включают ряд углеводородов C₈ - C₃₆ (см. табл. 2). Величина отношения изопреноидных алканов - пристана к фитану (П/Ф) в Усинских нефтях указывает на преимущественно окислительные условия, существовавшие в бассейне при накоплении органического вещества (ОВ), генерировавшего впоследствии эти нефти.

Таблица 2

Параметры состава нормальных и изопреноидных алканов в Усинских нефтях

Номер скв., обработка	П/Ф	П/п-C ₁₇	Ф/п-C ₁₈	C ₁₇ /C ₂₇	Содержание, % отн.		
					C ₈ -C ₁₇	C ₁₈ -C ₂₇	C ₂₈ -C ₃₆
1250 (02.07.) Нетрольная композиция	3,2	1,5	0,5	0,57	12,4	32	55,6
1250 (12.07.) Нетрольная композиция	1,9	1,3	0,2	0,16	15,9	64,5	19,6
7224 (02.07.) ГАЛКА	2,0	0,7	0,1	1,18	79,6	8,4	12

В нефтях, полученных при обработке нефтewытесняющей нетрольной композицией, на начальном этапе закачки композиции (02.07.), содержится меньше низкомолекулярных алканов (C₈-C₁₇), преобладают более высокомолекулярные алканы (C₁₈-C₂₇ и C₂₈-C₃₆), тогда как в нефти, полученной с применением гелеобразующей композиции ГАЛКА, наоборот, значительно преобладают низкомолекулярные алканы (C₈-C₁₇). С увеличением времени после закачки нетрольной композиции (через 10 месяцев) повышается доля низкомолекулярных алканов (C₈-C₁₇ и C₁₈-C₂₇), снижается относительное количество изопреноидных алканов по сравнению с нормальными (П/п-C₁₇ и Ф/п-C₁₈), а также отношение П/Ф.

С целью изучения индивидуального состава углеводородов, изменения его под действием композиций, повышающих нефтеотдачу, проведен анализ методом хромато-масс-спектрометрии.

Приведены данные хромато-масс-спектрального исследования ароматических углеводородов нефтей (табл. 3).

В составе ароматических фракций нефтей идентифицирован широкий спектр углеводородов ряда нафталина, бифенила, флуорена, фенантрена, флуорантена, пирена, бензантрацена, хризена, бензфлуорантенов, бензпиренов и перилена.

Во всех исследованных пробах нефтей присутствует значительное количество стеранов (7-21 % отн.) и гопанов (10-54 % отн.), причем содержание гопанов выше, либо сопоставимо с содержанием стеранов. Низкое содержание стеранов по отношению к гопанам может быть следствием повышенного вклада наземных растений в состав исходного ОВ и результатом активной микробиальной деятельности и воздействия композиций в пластовых условиях.

Идентифицированы также гетероатомные соединения – дибензофураны (в структуре присутствует атом кислорода) и дибензтиофены (атом серы), причем эти соединения присутствуют в невысокой концентрации с преобладанием в большинстве последнего.

В исследованных нефтях среди конденсированных ароматических структур преобладают углеводороды с числом колец больше двух.

Таблица 3

**Содержание ароматических, полициклических и гетероатомных соединений
месторождения**

в нефтях Усинского

Наименование вещества	Содержание в нефтях, % мас.						
	нетрольная композиция			б/обр.	ГАЛКА		б/обр.
	скв. 1250 (02.07.)	скв. 1250 (10.07.)	скв. 1250 (12.07.)	скв. 3006 (2.07.)	скв. 7224 (2.07.)	скв. 7224 (12.07.)	скв. 8412 (2.07.)
Нафталин	Следы	0,56	0,15	0,45	0,39	0,11	0,84
1-метилнафталин	0,01	0,40	0,26	0,18	0,62	0,06	0,07
2-метилнафталин	0,08	1,82	0,65	0,96	1,37	0,31	0,80
Диметилнафталины	1,24	8,43	7,47	5,39	5,90	2,04	2,38
Триметилнафталины	4,08	13,80	24,94	15,59	13,19	6,59	5,33
Тетраметилнафталины	6,21	12,24	34,90	26,94	15,17	6,83	5,39
Пентаметилнафталины	2,08	0,15	0,22	0,65	0,29	0,43	0,20
Всего нафталинов	13,7	37,4	86,59	50,16	36,93	16,37	15,01
Флуорен	0,24	0,42	0,40	0,46	0,93	0,54	0,16
Метилфлуорен	1,73	1,04	0,67	1,46	1,88	1,04	0,39
Фенантрин	0,53	1,17	1,15	0,97	1,47	1,30	0,79
Метилфенантрены	4,61	4,01	2,55	3,81	3,94	3,11	3,08
Диметилфенантрены	17,02	11,26	5,46	10,03	6,77	11,19	9,21
Триметилфенантрены	19,94	12,03	4,01	6,62	11,55	16,20	10,36
Всего фенантронов	42,1	28,47	13,17	21,43	23,73	31,88	23,44
Отношение содержания Pn/Nf	3,1	0,8	0,2	0,4	0,6	1,9	1,6
Флуорантен	-	0,08	0,02	0,03	0,04	0,01	0,08
Пирен	-	0,12	0,02	0,04	0,03	0,02	0,04
Метилпирен + метилфлуорантен	0,81	0,76	0,05	0,88	0,57	0,84	0,37
Диметилпирен +диметилфлуорантен	1,99	2,63	0,02	1,62	1,02	2,92	0,99
Хризен	0,35	0,36	0,01	0,62	0,18	0,38	0,08
Метилхризены	0,97	0,60	0,00	0,40	0,11	1,06	0,07
Диметилхризены	2,73	1,67	0,00	0,82	0,03	2,70	0,05
Бензпирены, перилен	0,09	-	0,01	0,08	0,06	0,22	0,03
Всего стеранов	9,11	8,78	7,15	6,92	8,17	21,76	5,16
Всего гопанов	26,01	16,75	9,76	15,07	25,54	19,99	54,12
Дибензофуран	0,05	0,21	0,05	0,02	0,36	0,20	0,03
Дибензтиофен	0,14	0,70	0,09	0,02	0,42	0,15	-

Анализ хромато-масс-спектральных данных показал тенденцию резкого уменьшения содержания триметил- и тетраметилнафталинов, но увеличение содержания пентаметилнафталинов в образцах нефтей, обработанных нетрольной композицией на начальном этапе (проба от 02.07.), в сравнении с составом нефти (скв. 3006) с этого участка, не подвергнутой воздействию композиции (см. табл. 3). Результатом воздействия этой композиции явилось снижение содержания нафталина и метилнафталинов с меньшим числом метильных заместителей в молекулах. По мере увеличения времени воздействия композиции (через 8 и 10 месяцев) содержание нафталинов в нефтях становится близким к исходному.

В нефтях, полученных из скважин, обработанных композицией ГАЛКА, напротив, на начальном этапе (02.07.) резко возросло содержание всех производных нафталина.

Применение композиций для повышения нефтеотдачи оказало также различное влияние на содержание производных фенантронов в нефтях. Заметное изменение зафиксировано для диметил- и триметилфенантронов в нефтях, полученных из скважин, обработанных нетрольной композицией.

Особый интерес представляло проследить во временном интервале (в течение 10 месяцев) изменение содержания ароматических углеводородов в нефтях из скважин, подвергнутых воздействию композиций.

В результате обработки скв.1250 нетрольной композицией, на начальном этапе содержание гомологов фенантронов возросло по сравнению с содержанием нафталинов, но через 10 месяцев их концентрация стала близка к исходной (табл. 4, рис. 1).

Таблица 4

Содержание нафталинов и фенантронов в нефтях Усинского месторождения

Ароматические углеводороды	Содержание ароматических углеводородов в нефтях, % отн.						
	1250 (02.07.)	1250 (10.07.)	1250 (12.07.)	3006 (02.07.)	7224 (2.07.)	7224 (12.07.)	8412 (02.07.)
Нафталины:							
нафталин	Следы	1,5	0,2	0,9	1,0	0,6	5,6
метилнафталины	0,7	5,9	1,3	2,3	5,4	2,2	5,8

диметилнафталины	9,0	22,5	10,9	10,7	16,0	12,5	15,9
триметил-нафталины	29,8	36,9	36,4	31,1	35,7	40,3	35,5
тетраметил-нафталины	45,3	32,7	50,9	53,7	41,1	41,7	35,9
пентаметил-нафталины	15,2	0,4	0,3	1,3	0,8	2,6	1,3
Фенантрены:							
фенантрен	1,3	4,1	8,7	4,5	6,2	4,1	3,4
метилфенантрены	10,9	14,1	19,3	17,8	16,6	9,8	13,1
диметилфе-нантрены	40,4	39,5	41,5	46,8	28,5	35,2	39,3
триметил-фенантрены	47,4	42,3	30,5	30,9	48,7	50,9	44,2

Содержание нафталинов, резко возросшее в нефти после закачки композиции ГАЛКА, через 10 месяцев вернулось к исходному значению (см. рис. 1).

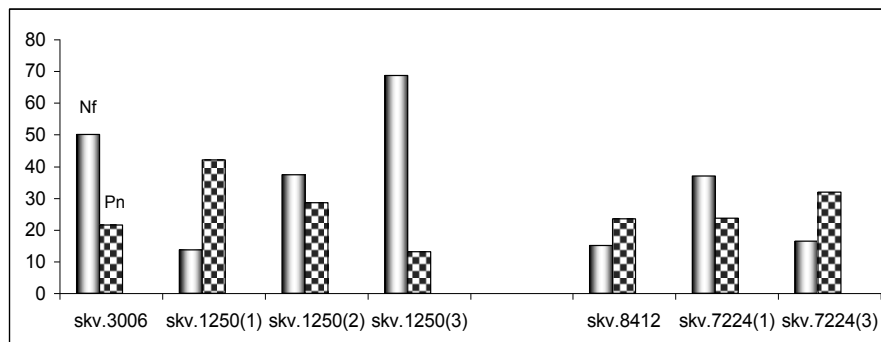


Рис. 1. Изменение содержания суммы нафталинов (Nf) и фенантронов (Pn) в нефтях после закачки в скважины композиций нетральной (skv. 1250) и ГАЛКА (skv. 7224) через 1 (1), 9 (2) и 11 (3) месяцев

В нефти, полученной при обработке скважин композицией ГАЛКА (скв. 7224), отношение содержания фенантронов к нафталинам снизилось в начальном периоде почти в 2,5 раза по сравнению с этим показателем в нефти из близко расположенной скв. 8412, но через 10 месяцев почти возвратилось к исходному.

Это может являться следствием того, что, как известно, фенантрен и его производные менее устойчивы, чем нафталин и алкилбензолы, легко вступают во взаимодействие с окислителями и другими реагентами. Об этом свидетельствует возросшее также содержание кислородных соединений в этих пробах нефтей, таких как дибензофураны.

Аналогично фенантренам ведут себя при закачке композиций арены, содержащие в молекулах четыре конденсированных ароматических цикла (рис. 2), но воздействие гелеобразующей композиции (ГАЛКА) на их содержание выражено более значительно, чем на содержание трициклических фенантронов.

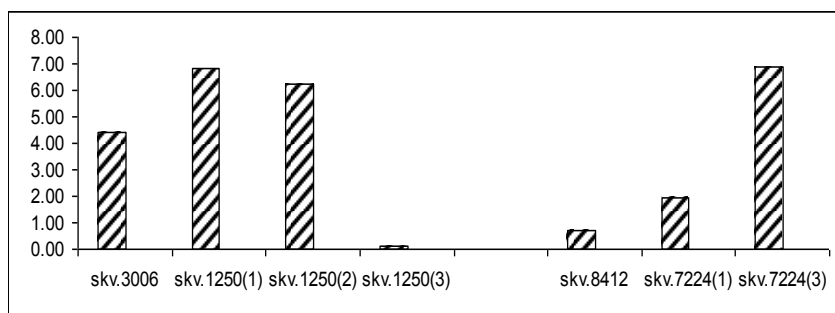


Рис. 2. Изменение содержания суммы тетрациклических аренов в нефтях после закачки в скважины композиций нетральной (skv. 1250) и ГАЛКА (skv. 7224)

Закачка композиций в скважины не оказала существенного влияния на содержание в нефтях наиболее конденсированных ароматических углеводородов, таких как гомологи пирена и хризена.

Выводы

- Нормальные алканы нефтей, отобранных из скважин, в которые закачаны нефтевытесняющая нетрельная композиция и гелеобразующая композиция ГАЛКА, включают ряд углеводородов C_8-C_{36} .
- В нефтях, полученных из скважин при обработке нетрельной композицией, содержится меньше низкомолекулярных алканов (C_8-C_{17}), преобладают более высокомолекулярные алканы ($C_{18}-C_{27}$ и $C_{28}-C_{36}$), тогда как в нефти, полученной с применением композиции ГАЛКА, наоборот, значительно преобладают низкомолекулярные алканы (C_8-C_{17}).
- В нефтях, отобранных из скважин, подвергнутых воздействию нетрельной композицией, среди производных нафталина снизилось содержание триметил- и тетраметилнафталинов, увеличилась доля менее алкилзамещенных гомологов. Соотношение фенантрена к нафталину с течением времени осталось почти неизменным.

Список литературы

1. Максutow Р., Орлов Г., Осипов А. // Технологии ТЭК, ИД. Нефть и Капитал, 2005, № 12. 2. 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.
3. Титов В.И., Жданов С.А. Изменение состава пластовых нефтей при разработке месторождений (Обзор) // Нефтяное хозяйство, 1988, №8. - С. 26–28.
4. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений //Успехи химии. – 2007. – Т. 76, №10.–С.1034–1052.
5. Алтунина Л., Кувшинов В. Термотропные неорганические гели для увеличения нефтеотдачи // Oil&Gas Journal Russia. – 2008, № 5. – С. 64–72.
6. Современные методы исследования нефтей /под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темялко, Л.И. Хотынцевой. - Л.: Недра, 1984. – 430 с.
7. George S.C. The analysis of oil trapped during secondary migration. George, S.C., Ahmed, M., Liu, K., and Volk, H. // Organic Geochemistry, 2004. -V 35. – P. 1489-1511.
8. Volk H. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland - Evidence for previously unrecognised petroleum source rocks / Volk, H., George, S.C., Middleton, H. and Schofield, S. // Organic Geochemistry, 2005. - V.36. - P. 29-51.

Сведения об авторах

- Шерстюк С.Н.**, аспирант, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (3822)49-19-62
- Серебренникова О.В.**, д.х.н., зав. лабораторией природных превращений нефти, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (3822) 49-28-40
- Стахина Л.Д.**, к.х.н., с.н.с., Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (3822) 49-19-62
- Кадычагов П.Б.**, к.х.н., н.с., Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (3822) 49-25-97
- Николаева Т.Л.**, м.н.с., Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (3822) 49-25-97
- Sherstyuk S.N.**, post-graduate, Institute of Petroleum Chemistry SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-19-62
- Serebrennikova O.V.**, doctor of Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-28-40
- Stakhina L.D.**, candidate of Chemical Sciences, Institute of Petroleum Chemistry SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-19-62
- Kadychagov P.B.**, candidate of Chemical Sciences, Institute of Petroleum Chemistry SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-25-97
- Nikolaeva T.L.**, junior scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-25-97