

УДК 665.613

DOI: 10.15372/KhUR20180107

## Применение метода спектрофотометрии для исследования устойчивости нефти Усинского месторождения

Т. В. ПЕТРЕНКО<sup>1</sup>, Д. И. ЧУЙКИНА<sup>1</sup>, Л. Д. СТАХИНА<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск, Россия

E-mail: dichuikina@mail.ru

<sup>2</sup>Томский государственный университет,  
Томск, Россия

(Поступила 30.05.17; после доработки 23.01.18)

### Аннотация

На примере тяжелых нефтей Усинского месторождения изучено влияние тяжелых, высокомолекулярных компонентов нефти (асфальтенов, смол и ароматических углеводородов) на ее агрегативную устойчивость. Компонентный состав образцов нефти установлен методами осаждения и хроматографии. Методом электронной спектроскопии определены различные спектральные характеристики в видимой области, позволяющие оперативно осуществлять сравнительную оценку устойчивости нефти к осаждению асфальтенов. С этой целью сняты динамические кривые изменения оптической плотности в системе растворитель/осадитель (толуол/гексан), рассчитаны коэффициенты светопоглощения ( $K_{500}$ ) и коэффициенты цветности ( $K_{цв}$ ). Показано, что устойчивость нефти определяется не только соотношением смолистых и асфальтеновых компонентов. С использованием коэффициента цветности выявлена зависимость агрегативной устойчивости нефти от степени конденсированности сетки ароматических соединений.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, состав, смолы, асфальтены, устойчивость, спектральные коэффициенты

### ВВЕДЕНИЕ

Одна из наиболее распространенных проблем в нефтяной индустрии связана с выпадением осадков из нефти. Перемещение нефти по пласту, а также по технологическому оборудованию во время добычи и транспортировки приводит к фазовым трансформациям и к изменению устойчивости системы, вследствие чего на поверхностях оборудования образуются асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО). Отложения осадков уменьшают проницаемость резервуаров и смачиваемость порового пространства пород, снижают добычу и продуктивность скважин [1].

В настоящее время растет добыча высокообводненных и тяжелых нефтей, особенно чув-

ствительных к сложному поведению асфальтеновой фазы. Нефть рассматривается как нефтяная дисперсная система (НДС). Асфальтены и смолы представляют собой две группы, составляющие коллоидно-дисперсную часть сырой нефти. Одно из важных свойств НДС – ее агрегативная устойчивость, изучению которой посвящено множество работ [2–4]. Разработка критериев устойчивости нефти представляет собой важную научную и прикладную задачу. В одних случаях необходима высокая устойчивость нефтяных систем: при добыче, транспортировке, хранении, нагреве в трубчатых печах. В процессах депарафинизации, деасфальтизации, кристаллизации и др. [5], напротив, целесообразно ускорять процесс расслоения системы.

Асфальтены – наиболее тяжелые компоненты нефти, их основные структурные фрагменты представлены конденсированными полициклическими (в основном полиароматическими) системами, включающими гетероциклические (и негетероциклические) соединения азота, кислорода и серы, а также следы металлов (никель, ванадий и др.). В асфальтенах присутствуют парафиновые цепи нормального строения, в основном  $C_1$ – $C_4$ , но встречаются и длинные алкильные цепи, до  $C_{16}$ – $C_{20}$ . Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании НДС и определяют стабильность коллоидной структуры нефтей. Устойчивость нефти к флокуляции и выпадению асфальтенов в основном обеспечивается за счет стерического эффекта смол, адсорбированных на асфальтенах. Для контроля осаждения асфальтенов из нефтяных систем используются различные методы: измерение вязкости [5], микроскопия [6], метод электропроводности [7], а также спектрофотометрический метод [2].

В данной работе на основе комплексного анализа спектров оптического поглощения, полученных методом электронной спектрофотометрии в видимой области, исследовано изменение устойчивости нефти.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования отобрали образцы нефти Усинского месторождения (Республика Коми), добытые из скважин, совместно эксплуатирующих верхний, средний и нижний (ВО + СО + НО) объекты (скв. № 1248), верхний и средний (ВО + СО) объекты (скв. № 2752, 2805), а также средний и нижний (СО + НО) объекты (скв. № 3418 и 429) пермо-карбоновой залежи. Механические примеси и воду из образцов нефти удаляли последовательно центрифугированием и отстаиванием над прокаленным хлористым кальцием. В работе [8] установлено, что пробы нефти, отобранные из верхнего, среднего и нижнего объектов пласта, имеют тенденцию к определенному изменению компонентного состава.

Определены физико-химические свойства и состав отобранных нефтей. Вязкость нефти установлена методом вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра “Рео-

кинетика” с камертонным датчиком; плотность определена пикнометрическим методом.

Компонентный состав (масла, смолы и асфальтены) образцов нефти изучены методами осаждения и хроматографии. Предварительно из образцов нефти холодным методом Гольде выделяли асфальтены и определяли их содержание. Полученные после отделения асфальтенов мальтены (деасфальтенизат) наносили на силикагель марки АСКГ в аппарате Сокслета, посредством многократной горячей экстракции гексаном с сорбента в первую очередь десорбировали масла, затем смесь спирт : хлороформ (7 : 93) – смолы.

Устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов исследована методом электронной спектрофотометрии. Это простой, удобный и наиболее оптимальный способ, благодаря наличию доступных и малогабаритных спектрофотометров, которыми оснащены лаборатории на нефтяных промыслах и нефтеперерабатывающих заводах. Спектрометрическое исследование проводили с использованием спектрофотометра UVIKON-943 ( $\lambda = 650$  нм), который позволяет автоматически регистрировать изменения оптической плотности в среде растворитель/осадитель в динамическом режиме, по увеличению видимого поглощения во времени фиксировать процесс флокуляции, а по уменьшению поглощения – процесс осаждения асфальтенов. Максимум оптической плотности свидетельствует об окончании процесса роста асфальтеновых частиц. Поскольку определить точки начала флокуляции и осаждения асфальтенов непосредственно в системе затруднительно из-за темной окраски нефтяных систем, то анализировали их растворы в толуоле (1 мас. %). Динамика изменения оптической плотности  $D$  от времени в зависимости от соотношения растворитель/осадитель наиболее ярко проявляется при большем количестве осадителя в системе, в качестве которого использовали  $n$ -гексан [9]. Во всех экспериментах соотношение толуол/ $n$ -гексан составляло 1 : 3. Кривую изменения оптической плотности от времени регистрировали в течение 240 мин. Все измерения проводили в идентичных условиях.

Значения удельных показателей поглощения растворов исследуемых образцов нефти в толуоле ( $K_{500}$ ) рассчитывали на основании за-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики нефти

Номер скв.	Содержание, мас. %			Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа · с (20 °С)
	Масла	Смолы	Асфальтены		
429	73.9	16.1	10.0	0.973	7425
1248	71.5	21.0	7.5	0.980	5487
3418	68.6	22.3	9.1	0.964	9500
2805	74.4	16.2	9.4	0.998	14364
2752	72.2	13.8	14.0	0.978	11673

кона Бугера–Ламберта–Бера, регистрируя их спектры в 1 см кювете на спектрофотометре UVIKON-943 при длине волны  $\lambda = 500$  нм.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В табл. 1 представлены данные о физико-химических свойствах (плотности, динамической вязкости), а также содержании масел и смолисто-асфальтеновых веществ в исследуемых образцах нефти. Видно, что все образцы характеризуются высоким содержанием смол и асфальтенов. По показателям плотности и вязкости образцы относятся к тяжелому, битуминозному и высоковязкому типам нефти (ГОСТ Р 51858–2002).

На рис. 1 приведены динамические кривые изменения оптической плотности образцов, полученные при добавлении *n*-гексана к раствору нефтей в толуоле. Следует отметить, что по

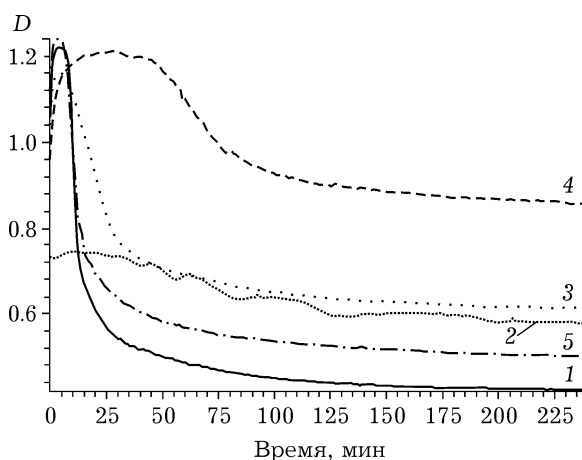


Рис. 1. Динамические кривые изменения оптической плотности растворов нефтей из различных скважин: № 2805 (1), № 429 (2), № 1248 (3), № 3418 (4), № 2752 (5).

сравнению с образцами из других скважин раствор нефти из скв. № 3418 (кривая 4) характеризуется менее резким увеличением оптической плотности со временем, но более высоким ее значением после выхода кривой на плато.

Это указывает на более медленную флокуляцию асфальтенов и меньшее количество выпавших неустойчивых частиц из этой нефти. Кроме того, время начала осаждения асфальтенов, определяемое по началу снижения оптической плотности на динамической кривой, для нефти из скв. № 3418 составляет 30 мин, что в 3 раза превышает время начала осаждения нефти из скв. № 429 (10 мин) и почти в 6 раз – из скважин № 1248 и 2752 (для них осаждение начинается уже через 5 мин после добавления *n*-гексана).

Судя по характеру динамической кривой 2, относящейся к нефти из скв. № 429, процесс флокуляции для нее практически отсутствует, небольшое изменение оптической плотности соответствует выпадению асфальтенов. Ступенчатое уменьшение оптической плотности во времени для этого образца связано со снижением содержания сначала наименее устойчивых частиц асфальтенов, а затем – более устойчивых, обладающих более высокой ароматичностью [2].

Самое резкое уменьшение оптической плотности после выхода кривой на плато, соответствующее стадии осаждения асфальтенов, наблюдается для нефти из скв. № 2752 и 2805, причем для последней величина *D* достигает минимума, что говорит о наибольшем количестве выпавших неустойчивых частиц. Следовательно, нефть из скв. № 2805 (кривая 1) наименее устойчивая по сравнению с образцами из других скважин.

ТАБЛИЦА 2  
Спектральные коэффициенты

Номер скв.	С/А	$K_{500}$	$K_{500}^1/K_{500}^2$	$K_{цв}$
429	1.62	9.02	1.39	4.43
1248	2.79	8.98	1.70	4.18
3418	2.47	9.80	1.36	4.71
2805	1.71	9.83	2.00	4.08
2752	0.98	9.86	1.96	2.89

Как уже отмечалось выше, исследованные нефти различаются содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (см. табл. 1). Известно, что на устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов влияют не только внешние факторы, но прежде всего состав самой нефти [10], причем смолы действуют как диспергаторы асфальтенов и препятствуют их агрегированию [11]. Авторы [12, 13] предлагают для оценки стабильности нефтей использовать индекс устойчивости, который определяется как отношение содержания смол к содержанию асфальтенов (С/А). Как видно из данных табл. 2, минимальное значение С/А (0.98) наблюдается для нефти из скв. № 2752, а максимальное (2.79) – для нефти из скв. № 1248. Исходя из этого, можно предположить, что нефть из скв. № 2752 наименее устойчива, а нефть из скв. № 1248 обладает максимальной устойчивостью, однако это не соответствует результатам спектрофотометрического исследования. Согласно данным рис. 1, для нефти из скв. № 1248 характерен менее широкий по сравнению с нефтью из скв. № 3418 максимум, соответствующий стадии флокуляции асфальтенов, и более резкое изменение оптической плотности, отвечающее стадии осаждения асфальтенов. По-видимому, это связано с высоким содержанием в ней неустойчивых соединений.

То же касается и пробы из скв. № 429: по отношению С/А (1.62) ее можно отнести к неустойчивой нефти, но из сопоставления динамических кривых следует обратное. Таким образом, полученные результаты подтверждают сделанный в работе [2] вывод, что соотношение смол и асфальтенов – не единственный показатель, определяющий стабильность нефтяных дисперсных систем к выпадению

асфальтенов. На процесс осаждения асфальтенов влияют и другие факторы. Так, наличие ароматических углеводородов в дисперсионной среде положительно сказывается на устойчивости асфальтенов за счет их химического сродства [14].

В наших исследованиях для сравнительной оценки устойчивости нефтей использованы значения удельного показателя светопоглощения нефтей при длине волны 500 нм ( $K_{500}$ ). В работе [15] выявлена прямая взаимосвязь между показателем  $K_{500}$  и данными ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрометрии, отражающими относительное содержание в образцах ароматических структурных фрагментов.

Из данных табл. 2 видно, что удельные показатели светопоглощения при 500 нм для образца нефти из скв. № 3418 (9.8) выше, чем для образца из скв. № 1248 (8.98). Это может свидетельствовать о более высоком содержании в нем ароматических углеводородов, следовательно, о большей его устойчивости по сравнению с образцом из скв. № 1248, что согласуется с данными рис. 1. В то же время нефти из скв. № 2752 и 2805, характеризующиеся самыми высокими значениями  $K_{500}$  (9.86 и 9.83 соответственно), оказались наименее устойчивыми.

Как следует из данных рис. 1, при нарушении устойчивости нефти и после выпадения из нее асфальтенов снижается оптическая плотность растворов. Удельный показатель поглощения падает, поэтому по соотношению этого показателя, рассчитанного до ( $K_{500}^1$ ) и после осаждения асфальтенов ( $K_{500}^2$ ), можно оценивать количество выпавших асфальтенов, а следовательно, и устойчивость нефтей. По результатам анализа спектров поглощения растворов исходных нефтей и проб, отобранных из верхних слоев растворов нефтей после осаждения асфальтенов, мы рассчитали удельные коэффициенты поглощения и определили величину  $K_{500}^1/K_{500}^2$ . Видно (см. табл. 2), что максимальное соотношение (2.00) характерно для нефти из скв. № 2805, которая, согласно данным рис. 1, обладает минимальной устойчивостью. Соотношение удельных коэффициентов поглощения ( $K_{500}^1/K_{500}^2$ ) возрастает в следующем ряду: скв. № 3418 <

скв. № 429 < скв. № 1248 < скв. № 2752 < скв. № 2805, что соответствует снижению устойчивости рассматриваемых нефтей согласно характеру динамических кривых (см. рис. 1).

В работе [16] для сравнительной характеристики нефтей используется параметр  $K_{цв} = E_4/E_6$  (коэффициент цветности), который равен отношению оптических плотностей раствора нефтей при длинах волн 465 и 665 нм и характеризует степень конденсированности сетки ароматического углерода. Чем меньше  $K_{цв}$ , тем выше степень конденсированности. Рассмотрим взаимосвязь этого параметра и устойчивости нефтей. Согласно полученным результатам (см. табл. 2), коэффициент цветности убывает в следующем ряду образцов: скв. № 3418 > скв. № 429 > скв. № 1248 > скв. № 2805 > скв. № 2752. Это свидетельствует об увеличении степени конденсированности сетки ароматического углерода и, скорее всего, соответствует уменьшению устойчивости данных образцов, что хорошо согласуется с данными рис. 1. Необходимо отметить минимальное значение коэффициента цветности (2,89) для образца из скв. № 2752, которое указывает на самую высокую по сравнению с другими образцами конденсированность в нем компонентов. По-видимому, этим и объясняется самое раннее (5 мин) время начала осаждения асфальтенов, наблюдаемое для данного образца (см. рис. 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, доказано, что сравнительный анализ устойчивости нефтей к выпадению асфальтенов, основанный только на соотношении смол к асфальтенам или удельном коэффициенте поглощения  $K_{500}$ , не дает объективных результатов. Необходимо рассматривать совокупность различных факторов, определяющих агрегативную устойчивость нефти, в том числе коэффициент цветности.

Полученные результаты показывают возможность экспрессной, сравнительной оценки устойчивости нефти по склонности к осаждению асфальтенов на основе данных спектрофотометрического метода: по динамике из-

менения оптической плотности во времени, по соотношению коэффициентов светопоглощения нефти и деасфальтизата, а также по коэффициенту цветности. С использованием этого метода можно составить предварительный прогноз изменения устойчивости нефти в тех или иных условиях и оптимизировать процессы ее добычи, транспорта и переработки.

Исследование проведено при финансовой поддержке проекта НИР V.46.2.3, выполняемого в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований (ФНИ) государственных академий наук на 2017–2019 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Branco V. A. M., Mansoori G. A., Xavier L. C. A., Park S. J., Manafi H. // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2001. Vol. 32. P. 217–230.
- 2 Зайдуллин И. М., Петрова Л. М., Абакумова Н. А., Фосс Т. Р. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 10. С. 152–154.
- 3 Asomaning S. // *Petroleum Science and Technology.* 2003. Vol. 21, No. 3–4. P. 581–590.
- 4 Tharanivasan A. K., Svrcek W. Y., Yarranton H. W., Taylor S. D., Merino-Garcia D., Rahimi P. // *Energy and Fuels.* 2009. Vol. 23, No. 8. P. 3971–3980.
- 5 Escobedo J., Mansoori G. A. // *SPE Production and Facilities.* 1995. Vol. 10, No. 2. P. 115–118.
- 6 Heithaus J. // *Journal of the Institute of Petroleum.* 1962. Vol. 48, No. P. 45–53.
- 7 MacMillan D. J., Tackett J. E. Jr., Jessee M. A., Morger-McCluer T. G. // *Journal of Petroleum Technology.* 1995. Vol. 47, No. 9. P. 788–793.
- 8 Чуйкина Д. И., Стахина Л. Д., Серебренникова О. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 1. С. 81–87.
- 9 Петренко Т. В., Коваленко Е. Ю. // *Матер. IX Междунар. конф. “Химия нефти и газа”, Томск, 22–25 сентября 2015 г.* Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. С. 461–465.
- 10 Мурзаков Р. М., Сабаненков С. А., Сюняев З. И. // *Химия и технология топлив и масел.* 1980. № 10. С. 40–45.
- 11 Gates I. D. // *Proceed. of the Canadian Engineering Education Association.* 2011
- 12 Петрухина Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке: Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2014. 204 с.
- 13 Speight J. G. // *Oil and Gas Science and Technology. Rev. IFP.* 2004. Vol. 59, No. 5. P. 467–488.
- 14 Рогачева О. В., Гимаев Р. Н., Губайдуллин В. З., Хакимов Д. К. // *Коллоид. журн.* 1980. Т. 42. С. 586–589.
- 15 Антипенко В. Р., Петренко Т. В., Баканова О. С., Огородников В. Д. // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2016. Т. 327, № 6. С. 45–54.
- 16 Евдокимов И. Н., Лосев А. П. // *Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”.* Уфа, 2007. 25 с. URL: [http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov_1.pdf) (дата обращения 11.05.2017)

