

Расширенная и доработанная версия статьи, опубликованной в журнале «Доклады Академии наук», 2016, том 466, № 3, с. 319–323, DOI: 10.7868/S08695652160302.33

Особенности адсорбционно-связанной нефти газоконденсатных месторождений

Н.Н. Михайлов^{1,3*}, О.М. Ермилов², Л.С. Сечина³

1 – Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва;

2 – ОАО «Надымгазпром», г. Надым;

3 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

E-mail: *folko200@mail.ru

Аннотация. При изучении газоконденсатных коллекторов возникает вопрос о составе адсорбированных углеводородов и жидкого конденсата. На примере изучения газоконденсатной части Карачаганакского, Астраханского, Ямбургского месторождений показано, что адсорбированные углеводороды (адсорбционно-связанная нефть) этих месторождений имеют в своем составе полярные компоненты, содержащие в молекулах атомы серы и кислорода. Выявлены различия физико-химических свойств адсорбированной нефти и выпавшего жидкого конденсата. Установлены закономерности состава и свойств адсорбированной нефти и конденсата. Приведены критерии разделения адсорбированной нефти и жидкого конденсата.

Ключевые слова: адсорбированная нефть, конденсат, полярные группы, компоненты нефти.

Для цитирования: Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С. Особенности адсорбционно-связанной нефти газоконденсатных месторождений // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 2(25). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-25.art2>

Введение

Длительный период времени остаточное нефтенасыщение (ОНН) рассматривалось как некая интегральная характеристика присущая коллектору. Однако специальные исследования структуры и свойств остаточной нефти показали, что ОНН является сложной динамической системой, состоящей из нескольких видов остаточной нефти. Это не охваченная процессами воздействия нефть, капиллярно-защемленная, адсорбированная, пленочная, остаточная нефть тупиковых пор, неустойчивого вытеснения и др. Различные формы остаточной нефти характеризуются различием физико-химических свойств и формами нахождения в поровом пространстве [1].

Механизмы формирования остаточной нефти в нефтенасыщенных пластах-коллекторах хорошо известны, они могут качественно отличаться от механизмов, определяющих наличие остаточной нефти в газонасыщенных и

газоконденсатонасыщенных пластах. Соответственно, представляет интерес изучение свойств остаточной нефти в газоконденсатных коллекторах.

Из всех видов остаточной нефти адсорбционно-связанная нефть занимает особое место, так как она меняет смачиваемость пласта-коллектора с гидрофильной на гидрофобную, что, в свою очередь, приводит к высокому остаточному нефтенасыщению.

Адсорбционно-связанная нефть обусловлена адсорбцией поверхностно-активных компонентов нефти на поверхности порового пространства породообразующих минералов, которая имеет большое количество активных центров, способных к образованию различных видов связей. Поэтому практически любой углеводород способен адсорбироваться на поверхности поровых каналов в той или иной степени при благоприятных термобарических условиях для конденсации [1]. Из общих принципиальных основ взаимодействия нефти с адсорбционной средой следует, что сорбируемость компонентов нефти возрастает от группы алканов к аренам, затем к смолам и асфальтенам, а в каждой группе указанных соединений адсорбция возрастает по мере усложнения состава и строения молекул.

Известно, что при адсорбции бездипольные молекулы углеводородов ориентируются горизонтально относительно твердой поверхности, полярно-цепные молекулы с одним активным центром, расположенным в конце цепи молекулы (карбоновые кислоты, одноатомные спирты), имеют вертикальную ориентацию. К горизонтальной ориентации способны и полярно-цепные молекулы, имеющие на обоих концах полярные группы, например, двухосновные жирные кислоты. Если активный центр адсорбируемой молекулы находится в середине углеводородной цепи, то обе ветви могут быть расположены под разными углами относительно нормали к поверхности. Перечисленные виды ориентации характерны для индивидуальных молекул.

В сложных смесях, какими является углеводородное сырье, прежде всего, адсорбируются полярные молекулы. Сначала молекулы адсорбируются на поверхности полярной группой, нейтрализуя поверхностный заряд (при этом первый, а часто и второй слои в начальный момент времени не гомогенны: состоят из агрегатов и молекул, имеющих различную ориентацию на поверхности), затем формируется адсорбционный слой, напоминающий бислойную мембрану. Чем длиннее молекулярная цепь, тем больше адсорбция, так как молекулы углеводородов в этом случае адсорбируются многими

сегментами. Разветвление цепей затрудняет упаковку молекул в адсорбционном слое и приводит к уменьшению величины адсорбции. С увеличением адсорбции доля связанных сегментов уменьшается, и молекулы простираются в пространство в виде петель. Когда заканчивается формирование монослоя, начинают формироваться последующие слои. В результате образуется слой адсорбированных углеводородов, имеющий определенную пространственную конфигурацию и контактирующий с определенной частью поверхности породы [2, 3].

В сложной системе, какой является коллектор углеводородного сырья, существует постоянная конкуренция в адсорбционном процессе между водой и углеводородами. Преимущество имеет тот, кто имеет большую энергию адсорбции по отношению к породе.

Размеры формирующихся адсорбционно-связанных слоев нефти соизмеримы с размерами поровых каналов коллектора. По составу (более высокому содержанию тяжелых фракций) адсорбционно-связанные слои нефти отличаются от нефти в объеме. Сопоставляя величины радиусов поровых каналов нефтяного пласта и толщины адсорбционно-связанной нефти, а также, учитывая преобладание в пласте участков с гидрофобной поверхностью, можно предположить, что значительная доля остаточной нефти находится в пласте в адсорбционно-связанном состоянии. Следовательно, прежде всего надо изучить природу сил и факторы, определяющие строение и структуру адсорбционно-связанных слоев нефти: свойства породообразующих минералов, компонентный состав нефти и ее физико-химические свойства. Такой комплекс исследований дает возможность научно обоснованно выбрать способ воздействия на пласт для рационального использования поверхностных сил в нефтяном пласте, создать метод, позволяющий перевести нефть адсорбционно-связанного слоя в свободное состояние и тем самым увеличить нефтеотдачу [4].

Особенности остаточной нефти в газоконденсатных пластах

Возможность изучать состав и свойства остаточных углеводородов дает извлечение их из кернового материала с последующим анализом полученных экстрактов. Для выделения органического вещества, как правило, применяется метод экстракции. Для экстракции используются индивидуальные растворители различной полярности и их смеси.

Адсорбированная нефть – это остаточные углеводороды (битумоиды), на которые распространяется действие поверхностных сил.

Содержание адсорбированной нефти в коллекторе можно определить, зная толщину адсорбционного слоя и площадь поверхности, занимаемой адсорбированной нефтью.

$$K_{сн} = S_w * \Theta_n,$$

где: $K_{сн}$ – коэффициент адсорбционно-связанной нефти; S_w – толщина адсорбционного слоя; Θ_n – доля площади поверхности, занятая нефтью.

В лабораторных условиях можно определить S_w и Θ_n на основании характеристик пленочного течения воды по поверхности пор образцов керна [5].

Иногда возникает вопрос о правомерности названия $K_{сн}$ коэффициентом адсорбированной нефти. Ответ на этот вопрос и даст изучение состава адсорбированных углеводородов.

Изучение остаточной нефти нефтяных месторождений показало, что остаточные нефти отличаются от добываемых повышенными значениями плотности, вязкости, молекулярной массы, элементным составом (более значительным содержанием гетероатомов S, N, O).

Остаточная нефть газоконденсатных месторождений представлена только адсорбированной нефтью. В данном случае о составе адсорбированной нефти можно судить, изучая состав экстрактов из образцов керна этих месторождений.

Объекты исследования и методика проведения экспериментов

Для изучения состава адсорбированной нефти газоконденсатных месторождений были взяты образцы керна Карачаганакского, Астраханского и Ямбургского месторождений. В табл. 1 приведены значения коэффициента адсорбированной нефти ($K_{сн}$) для изучаемых образцов керна этих месторождений. Как следует из таблицы, самое большое содержание адсорбированной нефти выявлено у образца Карачаганакского месторождения, самое маленькое – принадлежит образцу керна Ямбургского месторождения.

Таблица 1

Значение коэффициента адсорбированной нефти для анализируемых образцов керна

Месторождение	$K_{сн}$, доли единиц объема пор
Ямбургское	0,014
Астраханское	0,041
Карачаганакское	0,083

Определялись групповой и фракционный составы хлороформенного экстракта адсорбированных углеводородов, выделенного из образцов керна Карачаганакского месторождения. На рис. 1 показан фракционный состав адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения. Из рис. 1 следует, что в состав этой нефти входят масла, смолы и асфальтены. Основной составляющей частью адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения являются масляные фракции. Содержание смолистых компонентов и асфальтенов, как показали исследования, снижается с увеличением глубины залегания пород.

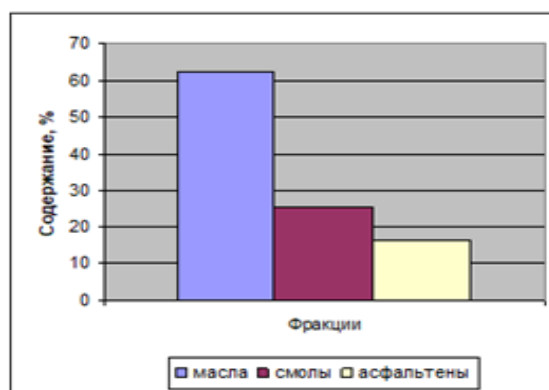


Рис. 1. Фракционный состав адсорбционно-связанной нефти Карачаганакского месторождения

Для получения данных о групповом составе адсорбированной нефти, то есть о наличии в экстракте той или иной группы соединений, отличающихся некоторой общностью химического строения, была применена ИК-спектроскопия. Использование ИК-спектроскопии в настоящее время является общепринятым подходом при выполнении комплексных исследований состава углеводородов различных месторождений. Метод основан на поглощении, отражении и рассеивании энергии ИК-излучения при прохождении через вещество. При исследовании состава углеводородов используется интенсивность характеристических полос поглощения. Каждая из полос поглощения соответствует колебанию связей, групп, атомов в молекуле.

ИК-спектры были получены на двухлучевом спектрофотометре «SPECORD». Источником излучения служит керамический стержень диаметром 4.0 мм с платиновой спиралью накала, дающей температуру 1200 °С. Процентные коэффициенты пропускания проб определяются двухлучевым способом по принципу оптического дифференцирования. Спектры снимались в разборных кюветах, толщина которых определяется толщиной алюминиевой прокладки равной 0.02 мм.

Этим методом исследовались хлороформенные экстракты из образцов керна Карачаганакского и Астраханского месторождений.

Характеристики адсорбированной нефти

Для адсорбированной нефти этих месторождений оказались характерными полосы поглощения в областях: 3600–3100; 2940–2860; 1740–1600; 1466–1300; 1200–1000; 893–800; 792–720; 653–500 см^{-1} (рис. 2).

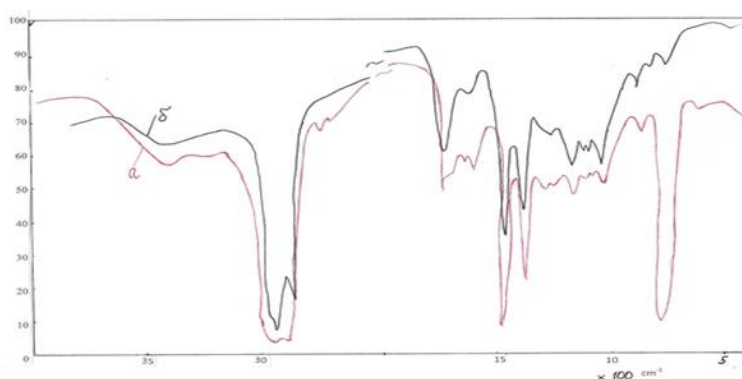


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированной нефти:

а) Карачаганакское месторождение, б) Астраханское месторождение

Область поглощения 3600–3100 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями ОН-групп, которые являются характеристическими, поскольку в них принимает участие легкий атом водорода.

Максимум поглощения при 2940 см^{-1} характеризует наличие метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) в парафиновых цепях, а при 2860 см^{-1} – наличие метильных групп ($-\text{CH}_3$) в парафиновых цепях. На этих же частотах поглощаются метиленовые группы, входящие в пяти-шестичленные нафтеновые кольца. Положение этих полос поглощения устойчивое, они имеют высокую интенсивность, что свидетельствует о наличии длинных парафиновых цепей с числом атомов углерода больше 24. Устойчивое положение также у полос при 1466 см^{-1} – ножничные колебания ($-\text{CH}_2-$) групп в линейных алифатических цепях и при 1380 см^{-1} – поглощение ($-\text{CH}_3$) групп на концах алифатических цепей (деформационные колебания $\text{C}-\text{CH}_3$).

По поглощению в области 1740–1600 см^{-1} судят о кислородсодержащих соединениях и об относительном содержании ароматических углеводородов. Максимум поглощения при 1740 см^{-1} характерен для сложных эфиров, при 1700 см^{-1} – для органических кислот, ароматических эфиров и кетонов; 1600 см^{-1} характеризует

поглощение C=C связей в ароматических структурах. Четкий максимум при 1040 см^{-1} говорит о наличии структур S=O (S^6 ; RSO_3H ; RSO_3 и конденсированные ароматические структуры). В области $800\text{--}893\text{ см}^{-1}$ поглощаются 1,2,3-тризамещенные производные бензола и 1,2,3,4-тетразамещенные бензола. Область поглощения $792\text{--}720\text{ см}^{-1}$ характерна для соединений типа $\text{R}-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$, где n принимает различные значения от 1 и выше, например, при поглощении 720 см^{-1} n принимает значение 4.

Сравнительный анализ физико-химических особенностей адсорбированной нефти и газового конденсата

При отборе керн из газоконденсатных пластов и его транспортировки на поверхность происходит снижение пластового давления в керне и выпадение конденсата. Большая часть конденсата вытесняется из керн под действием огромных градиентов давления в керне, которые возникают при его транспортировке на поверхность. Однако оставшийся жидкий конденсат может исказить результаты исследований физико-химических свойств адсорбированной нефти. Для получения достоверных данных необходим сравнительный анализ физико-химических свойств адсорбированной нефти и жидкого газового конденсата. Такой анализ проводился путем сравнения ИК-спектров экстракта адсорбированной нефти и конденсата, отобранного из анализируемых скважин Ямбургского газоконденсатного месторождения.

ИК-спектры газоконденсата и адсорбированных углеводородов Ямбургского месторождения определялись методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iSiO, кристалл НПВО StSe (рис. 3, 4).

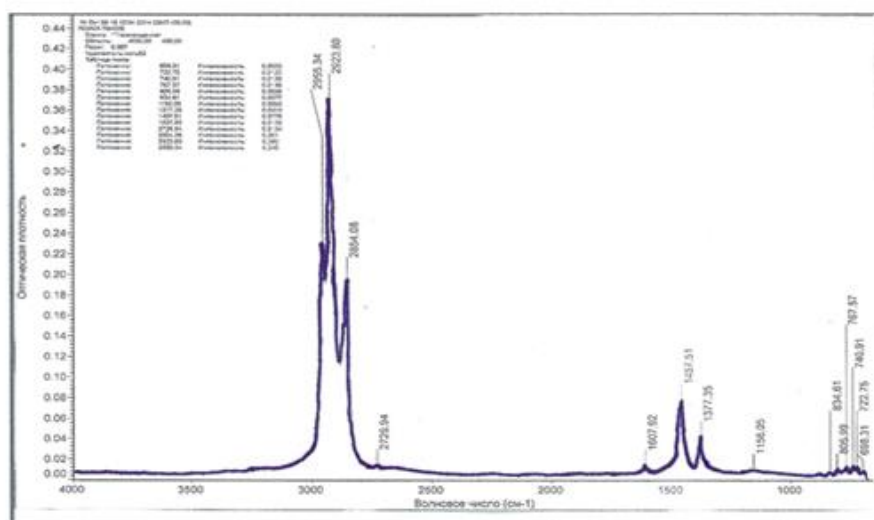


Рис. 3. ИК-спектр газоконденсата Ямбургского месторождения

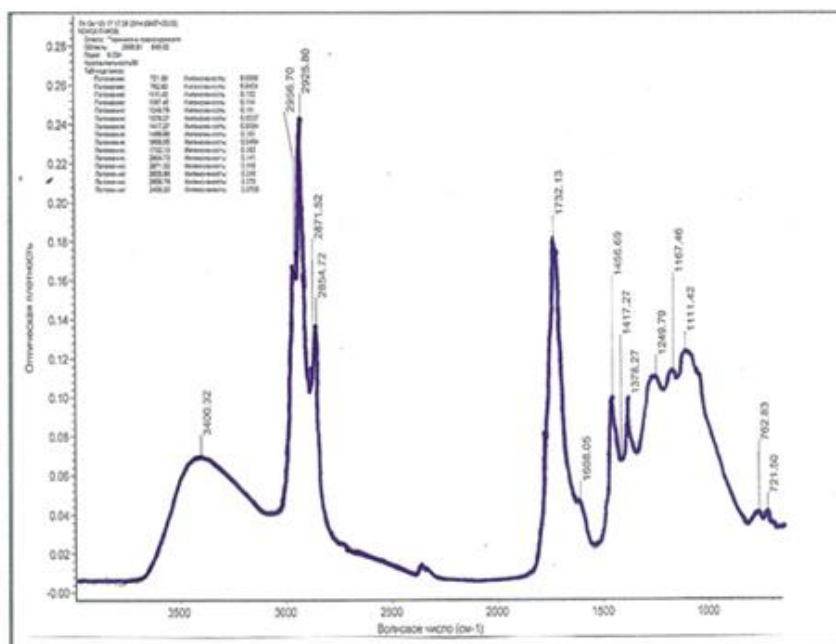


Рис. 4. ИК-спектр адсорбированной нефти Ямбургского месторождения

На рис. 3 представлен ИК-спектр газоконденсата. В табл. 2 приведены полосы поглощения и их расшифровка.

Таблица 2

Характеристика полос поглощения газоконденсата

Волновое число, см ⁻¹	Характеристика полос поглощения
2854.08–2955.34	Метиленовые группы (-CH ₂ -), метильные группы (-CH ₃) в парафиновых цепях
1607, 805–834, 740.91	Ароматические углеводороды
1377.35, 1457.51	Разветвленность углеводородных цепей
722.75, 767.57	R(CH ₂) _n -CH ₃ , где n>4

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что в состав газоконденсата входят алканы, нафтены и ароматические углеводороды, то есть это смесь углеводородов без полярных групп в составе молекул.

На рис. 4 представлен ИК-спектр адсорбированной нефти. В табл. 3 приведены полосы поглощения и их расшифровка.

Таблица 3

Характеристика полос поглощения адсорбированной нефти

Волновое число, см ⁻¹	Характеристика полос поглощения
3400.32	ОН-группы в спиртах
2854.72–2956.70	Метиленовые группы (-CH ₂ -), метильные группы (-CH ₃) в парафиновых цепях (алканы и нафтены)
1732.13	Предельные алифатические альдегиды
1608.05, 762.83	Ароматические углеводороды
1111.42–1249.79	Простые эфиры
1378.21, 1456.69	Разветвленность углеводородных цепей
721.50	R(CH ₂) _n -CH ₃ , где n>4

На основании таблицы можно сказать, что в состав адсорбированной нефти входят алканы, нафтены, ароматические углеводороды, а также соединения с полярными группами – кислородсодержащие соединения [6].

Выводы

Сравнительный анализ состава адсорбированной нефти и пластового конденсата указывает на различие состава и характеристик этих углеводородных систем, что подтверждает природный (геологический) характер формирования остаточной нефти в газоконденсатных пластах.

Адсорбированная нефть газоконденсатных месторождений, как и адсорбированная нефть нефтяных месторождений, содержит в своей структуре полярные группы. Именно поэтому значения параметра $K_{сн}$ адекватно характеризуют присутствие адсорбированной нефти. В состав адсорбированной нефти входят молекулы, особенно подверженные влиянию адсорбционных сил. Они задерживаются породой при любом механизме фильтрации и являются природно-связанными углеводородами газоконденсатных месторождений.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с

целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5).

Литература

1. Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С. Физико-химические особенности адсорбционно-связанной нефти в образцах керна газоконденсатных месторождений // ДАН. 2016. Т. 466, № 3. С. 319–323. <https://doi.org/10.7868/S0869565216030233>
2. Юркевич И.А., Разумова Е.Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М.: Наука, 1981. С. 21–26.
3. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1977. 214 с.
4. Петрова Л.М. Формирование состава остаточных нефтей. Казань: Изд-во «Фэн», 2008. 204 с.
5. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Роль адсорбированных флюидов при оценке эффективности методов повышения нефтеотдачи пластов // Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов: Материалы IV Междунар. науч. симпоз. М.: ОАО «ВНИИнефть», 2013. С. 14–17.
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справ. материалы. М.: Изд-во МГУ, 2012. 54 с.

Peculiarities of adsorption-connected oil of gas-condensate deposits

N.N. Mikhailov^{1,3*}, O.M. Ermilov², L.S. Sechina³

1 – Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow;

2 – OJSC «Nadymgazprom», Nadym;

3 – Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

E-mail: *folko200@mail.ru

Abstract. The problem of the composition of adsorption hydrocarbons and liquid condensate arises in the study of gas condensate reservoirs. Through the examples of the gas condensate part of the Karachaganak, Astrakhan, and Yamburg deposits, it is shown that adsorption hydrocarbons (adsorption oil) contain polar components with S and O atoms in molecules. The differences in the physicochemical properties of adsorption oil and precipitated liquid condensate are revealed, as are the regularities of the composition and properties of the adsorption oil and condensate. The criteria for division of adsorption oil and liquid condensate are given.

Keyword: adsorbed oil, condensate, polar groups, components of oil.

Citation: *Mikhailov N.N., Ermilov O.M., Sechina L.S.* Peculiarities of adsorption-connected oil of gas-condensate deposits // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 2(25). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-25.art2> (In Russ.).

References

1. *Mikhailov N.N., Ermilov O.M., Sechina L.S.* Physicochemical peculiarities of adsorbed oil in core samples of gas condensate deposit // Doklady Earth Sciences. 2016. Vol. 466, No. 1. P. 24–27. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16010232>
2. *Yurkevich I.A., Razumova E.R.* Comparative study of high-molecular part of oils and bitumens. Moscow: Nauka, 1981. P. 21–26. (In Russ.).
3. *Markhasin I.L.* Physical and chemical mechanics of oil formation. Moscow: Nedra, 1977. 214 p. (In Russ.).
4. *Petrova L.M.* Composition formation of residual oils. Kazan: Fen, 2008. 204 p. (In Russ.).
5. *Mikhailov N.N., Sechina L.S.* The role of adsorbed fluids in assessing the effectiveness of enhanced oil recovery methods // Theory and practice of application of oil recovery enhancement methods: Proceedings of the 4th International Science Symposium. Moscow: VNIIneft, 2013. P. 14–17. (In Russ.).
6. *Tarasevich B.N.* Infrared spectrum of basic classes of organic compounds: Handbook. Moscow: Moscow State Univ., 2012. 54 p. (In Russ.).