

УДК 544.344.015.5+543.544.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ C1–C5 В СИСТЕМЕ "ПЛАСТОВАЯ ВОДА–*n*-ДОДЕКАН"¹

© 2012 Ю.И. Арутюнов, А.О. Ефремов, Л.А. Онучак², В.С. Дудиков³

Данная статья представляет экспериментальное исследование распределения девяти алифатических одноатомных спиртов C1–C5 нормального и *изо*-строения в двухфазной гетерогенной системе "пластовая вода–*n*-додекан" методом газовой хроматографии с целью выбора наиболее эффективных трассеров для характеристики фильтрационных потоков и остаточной нефтенасыщенности при заводнении. Для интервала температур 25–75 °C определены константы распределения K_c , на основании которых сделан вывод о том, что спирты C1–C3 можно использовать в качестве водных (нераспределяющихся) трассеров, тогда как спирты C4–C5 подходят на роль распределяющихся трассеров.

Ключевые слова: одноатомные спирты, система "пластовая вода–*n*-додекан", константы распределения, газовая хроматография, трассеры.

Введение

В настоящее время основным методом повышения нефтеотдачи является заводнение, то есть вытеснение нефти водой и водорастворимыми реагентами. На технологический процесс заводнения решающее влияние оказывает неоднородность пласта [1]. Для исследования неоднородности пласта используют индикаторные методы. Водные растворы несорбирующихся веществ (индикаторов/трассеров) вводятся в нагнетательную скважину, и фиксируется их поступление в добывающие скважины. Это позволяет определить направления основных фильтрационных потоков при заводнении, что важно для принятия необходимых технологических решений при нефтедобыче. Для такого рода исследований используются нераспределяющиеся, то есть устойчивые и несорбирующиеся "водные" трассеры, которые движутся со скоростью водной фазы в пласте, не взаимодействуя с другими веществами и фазами при прохождении через коллектор.

¹Работа выполнена при поддержке проекта № 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг.

²Арутюнов Юрий Иванович (onuchak@samsu.ru), Ефремов Александр Олегович (onuchak@samsu.ru), Онучак Людмила Артемовна (onuchak@samsu.ru), кафедра физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Дудиков Вадим Сергеевич (dudikov_v_s@nts-samara.ru), ООО "НТ-Сервис", 443001, Российская Федерация, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 106, корп. 155.

Развитие индикаторных методов связано также с определением остаточной нефтенасыщенности пласта. В США в последние годы для этих целей применяют распределяющиеся трассеры, которые в условиях двухфазной фильтрации, в отличие от нераспределяющихся индикаторов, перераспределяются между водной и органической фазами, что можно использовать для определения остаточной нефтенасыщенности [2]. Распределяющиеся трассеры растворимы как в водной, так и в нефтяной фазах, и продвижение их зоны по пласту происходит с меньшей скоростью, чем зоны нераспределяющегося водного трассера. Благодаря такой хроматографической задержке определяются остаточная нефтенасыщенность и распределение флюида [3].

С начала 2000-х гг. в РФ начались исследования влияния физико-химических свойств спиртов C1–C8 на процесс двухфазной фильтрации воды и нефти в пористых средах и разработка рекомендаций по выбору наиболее эффективных реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов [4].

Таким образом, исследование распределения спиртов в двухфазной системе "вода–углеводород" в настоящее время является актуальной задачей, имеющей важное практическое значение в технологии увеличения нефтеотдачи пластов. В проведенных ранее исследованиях перераспределение спиртов изучалось в системе "дистиллированная вода–*n*-додекан" [4]. Выбор *n*-додекана в качестве углеводородной фазы обусловлен тем, что результаты, полученные для *n*-додекана, хорошо коррелируют с результатами, полученными для нефти.

Целью настоящей работы являлось исследование распределения одноатомных спиртов C1–C5 между пластовой водой и *n*-додеканом с последующим обоснованием выбора эффективных трассеров для характеристики фильтрационных потоков при заводнении.

1. Экспериментальная часть

Определение констант распределения $K_c = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$ спиртов C1–C5 нормального и *изо*-строения в системе "пластовая вода–*n*-додекан" проводили газохроматографическим методом с использованием хроматографа "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором и стальной наполненной колонке (1 × 0,3 см) с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой ПМС-1000, нанесенной на твердый силанизированный носитель Chromaton N-AW-HMDS зернением 0,125–0,160 мм.

Пробы объемом не более 1 мкл, отобранные из органического и водного слоя после установления равновесного перераспределения спирта, анализировали в изотермическом режиме при температуре колонки 150°C и скорости газа-носителя (Н₂) 18 см³/мин. Температура испарителя составляла 220°C. Константы распределения вычисляли на основании отношения усредненных (не менее 3-х измерений) значений площадей пиков спирта в органической и водной фазах:

$$K_c = \frac{A_i^{\text{орг}}}{A_i^{\text{вод}}}.$$

Объектами исследования являлись двухфазные системы "пластовая вода–*n*-додекан" с общим содержанием спирта 0,1; 1,0; 5,0 % об., приготовленные при T = 25°C. Процесс перераспределения спиртов (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, 2-метилпропанол-1, 2-метилпропанол-2, пентанол-1, 3-метилбутанол-1) исследовали при температурах 25, 50 и 75°C.

В качестве водной фазы использовали пластовую воду Никольского месторождения (республика Удмуртия) с общей минерализацией 253 г/л.

2. Обсуждение результатов

Установлено, при низких концентрациях спирта ($= 1,0$ % об.) зависимости lgK_c от числа атомов углерода в молекуле спирта n при различных температурах имеют вид, представленный на рис. 1.

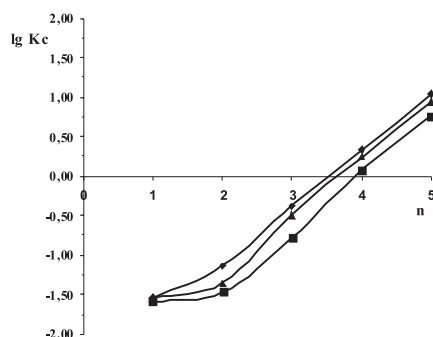


Рис. 1. Зависимости lgK_c от числа атомов углерода в молекуле спирта n в системе "пластовая вода– n -додекан" с исходной концентрацией $= 1,0$ % об. при различных температурах, °C: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75

Анализ рис. 1 показывает, что спирты C1–C3, для которых $lgK_c < 0$, распределяются в основном в водную фазу, а для спиртов C4–C5 превалирует растворимость в органической фазе. С ростом температуры константы распределения $K_c = C_{орг}/C_{вод}$ увеличиваются.

Следует указать также на то, что зависимость $lgK_c = f(n)$ для ранее исследованных систем с дистиллированной водой имеет линейный вид, начиная с $n = 1$ (рис. 2).

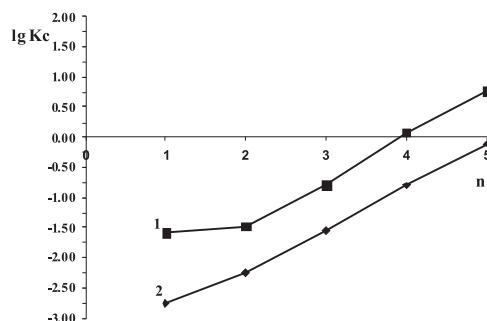


Рис. 2. Зависимости lgK_c от числа атомов углерода n в молекуле спирта нормального строения:

1 – система "пластовая вода– n -додекан"; 2 – система "дистиллированная вода– n -додекан" [4], исходная концентрация $= 1,0$ % об., $T = 25$ °C

Для системы с пластовой водой линейность начинается с $n = 2$. Из анализа рис. 2 видно, что значения констант распределения в системах с исследованной минерализованной водой существенно выше, чем в случае системы с дистиллированной водой. Очевидно, что это связано с эффектом "высаливания", который препятствует растворению в водной фазе органических соединений, в том числе и спиртов.

Установлено, что константы распределения K_c для спиртов С1–С2 в системе "пластовая вода– n -додекан" уменьшаются с ростом концентрации спирта в системе, тогда как для спиртов С3–С5 они увеличиваются (рис. 3).

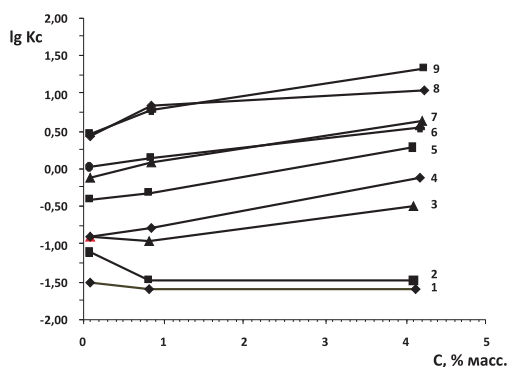


Рис. 3. Зависимости $\lg K_c$ от массовой концентрации спирта в исходной смеси "пластовая вода– n -додекан" при $T = 25^\circ\text{C}$: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол-2; 4 — пропанол-1; 5 — 2-метилпропанол-2; 6 — 2-метилпропанол-1; 7 — бутанол-1; 8 — 3-метилбутанол-1; 9 — пентанол-1

Увеличение концентрации спирта в двухфазной системе до $C_{\text{исх}} = 5,0 \% \text{ об.}$ не изменяет характер зависимости $\lg K_c = f(n)$ при различных температурах (рис. 4). Она близка этой зависимости при $C_{\text{исх}} = 1 \% \text{ об.}$ (рис. 1).

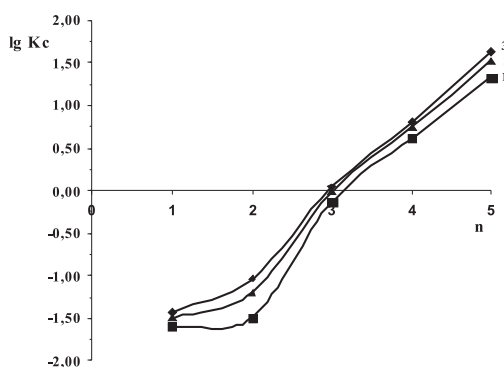


Рис. 4. Зависимости $\lg K_c$ от числа атомов углерода в молекуле спирта n в системе "пластовая вода– n -додекан" с исходной концентрацией $C = 5,0 \% \text{ об.}$ при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 75

Однако из сопоставления этих зависимостей видно, что при увеличении концентрации спирта в системе до 5,0 % об. увеличивается растворимость спиртов в органической фазе. Преимущественная растворимость в водной фазе сохраняется только для спиртов С1–С2 ($lgK_c < 0$), а растворимость спиртов С4–С5 существенно повышается ($lgK_c > 0$). Пропиловые спирты занимают промежуточное положение ($lgK_c \approx 0$). Таким образом, в водах с сильной минерализацией даже короткоцепочечные спирты в условиях фильтрации через нефтяной пласт могут задерживаться углеводородной фазой, то есть их использование в качестве несорбирующих компонентов требует тщательной проверки.

Значения констант распределения исследованных спиртов в системе "пластовая вода–*n*-додекан" представлены в табл. 1 и 2.

Установлено, что с ростом температуры значения констант распределения увеличиваются, как показано на рис. 5.

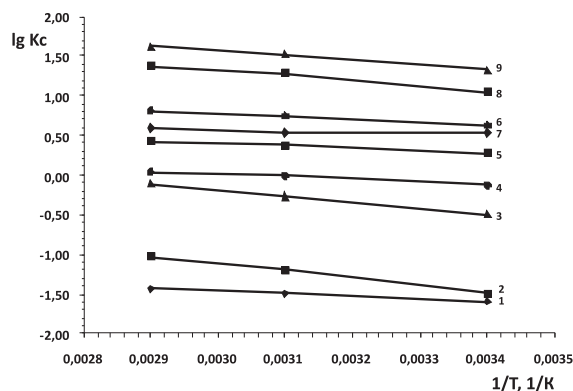


Рис. 5. Зависимости lgK_c от обратной температуры в системе "пластовая вода–*n*-додекан" с исходной концентрацией $C = 5,0$ % об. (25°C):
 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол-2; 4 — пропанол-1; 5 — 2-метилпропанол-2;
 6 — бутанол-1; 7 — 2-метилпропанол-1; 8 — 3-метилбутанол-1; 9 — пентанол-1

Определены коэффициенты a и b линейных зависимостей $lgK_c = f(1/T)$ (табл. 3), позволяющие оценить значения K_c для спиртов С1–С5 при необходимой пластовой температуре.

На основании полученных данных предложено использовать спирты С1–С3 в качестве водных (нераспределяющихся трассеров), тогда как спирты С4–С5 могут быть использованы в качестве распределяющихся трассеров. Однако при этом необходимо принимать во внимание состав пластовой воды исследуемого района месторождения.

Таблица 1

Величины констант распределения для *n*-спиртов при различных концентрациях и $T = 25; 50; 75^{\circ}\text{C}$

Исследуемый спирт	C , % об.; 25°C	C , % масс.	T , $^{\circ}\text{C}$	K_c
Метанол	0,10	0,08	25	$0,0306 \pm 0,0032$
			50	$0,0384 \pm 0,0041$
			75	$0,0416 \pm 0,0044$
	1,00	0,83	25	$0,0257 \pm 0,0027$
			50	$0,0281 \pm 0,0030$
			75	$0,0282 \pm 0,0030$
	5,00	4,12	25	$0,0255 \pm 0,0027$
			50	$0,0318 \pm 0,0034$
			75	$0,0371 \pm 0,0039$
Этанол	0,10	0,08	25	$0,0783 \pm 0,0083$
			50	$0,0846 \pm 0,0090$
			75	$0,1083 \pm 0,0115$
	1,00	0,82	25	$0,0338 \pm 0,0036$
			50	$0,0432 \pm 0,0046$
			75	$0,0727 \pm 0,0077$
	5,00	4,11	25	$0,0322 \pm 0,0034$
			50	$0,0633 \pm 0,0067$
			75	$0,0922 \pm 0,0098$
Пропанол-1	0,10	0,08	25	$0,1259 \pm 0,0134$
			50	$0,3709 \pm 0,0393$
			75	$0,4238 \pm 0,0449$
	1,00	0,84	25	$0,1615 \pm 0,0171$
			50	$0,3188 \pm 0,0338$
			75	$0,4208 \pm 0,0446$
	5,00	4,18	25	$0,7407 \pm 0,0785$
			50	$0,9630 \pm 0,1021$
			75	$1,0861 \pm 0,1151$
Бутанол-1	0,10	0,08	25	$0,7657 \pm 0,0811$
			50	$1,5549 \pm 0,1648$
			75	$1,9773 \pm 0,2096$
	1,00	0,85	25	$1,2003 \pm 0,1272$
			50	$1,7578 \pm 0,1863$
			75	$2,1902 \pm 0,2322$
	5,00	4,21	25	$4,1738 \pm 0,4424$
			50	$5,5458 \pm 0,5879$
			75	$6,4275 \pm 0,6813$
Пентанол-1	0,10	0,08	25	$2,8969 \pm 0,3071$
			50	$4,2503 \pm 0,4505$
			75	$5,1799 \pm 0,5491$
	1,00	0,85	25	$5,8174 \pm 0,6166$
			50	$8,7587 \pm 0,9287$
			75	$10,9540 \pm 1,1611$
	5,00	4,23	25	$20,9951 \pm 2,2255$
			50	$33,6108 \pm 3,5628$
			75	$42,3679 \pm 4,4910$

Таблица 2

Величины констант распределения для *изо*-спиртов при различных концентрациях и $T = 25; 50; 75^{\circ}\text{C}$

Исследуемый спирт	C , % об.; 25°C	C , % масс.	T , °C	K_c
Пропанол-2	0,10	0,08	25	$0,1236 \pm 0,0131$
			50	$0,2586 \pm 0,0274$
			75	$0,4337 \pm 0,0460$
	1,00	0,82	25	$0,1109 \pm 0,0118$
			50	$0,2183 \pm 0,0231$
			75	$0,3791 \pm 0,0402$
	5,00	4,10	25	$0,3185 \pm 0,0338$
			50	$0,5324 \pm 0,0564$
			75	$0,7674 \pm 0,0813$
2-метилпропанол-2	0,10	0,08	25	$0,3945 \pm 0,0418$
			50	$0,4451 \pm 0,0472$
			75	$0,9849 \pm 0,1044$
	1,00	0,82	25	$0,4868 \pm 0,0516$
			50	$0,7679 \pm 0,0814$
			75	$1,4129 \pm 0,1498$
	0,10	4,09	25	$1,8866 \pm 0,2000$
			50	$2,3319 \pm 0,2472$
			75	$2,5843 \pm 0,2739$
2-метилпропанол-1	0,10	0,08	25	$1,0337 \pm 0,1096$
			50	$1,5574 \pm 0,1651$
			75	$2,7750 \pm 0,2942$
	1,00	0,84	25	$1,3922 \pm 0,1476$
			50	$1,8479 \pm 0,1959$
			75	$2,6180 \pm 0,2775$
	0,10	4,18	25	$3,3793 \pm 0,3582$
			50	$3,4120 \pm 0,3617$
			75	$3,8645 \pm 0,4096$
3-метилбутанол-1	0,10	0,08	25	$2,5799 \pm 0,2735$
			50	$4,4058 \pm 0,4670$
			75	$6,6896 \pm 0,7091$
	1,00	0,85	25	$6,6666 \pm 0,7067$
			50	$6,7160 \pm 0,7119$
			75	$7,0566 \pm 0,7480$
	0,10	4,24	25	$10,8988 \pm 1,1553$
			50	$18,7148 \pm 1,9838$
			75	$23,7676 \pm 2,5194$

Таблица 3

Коэффициенты a и b линейных зависимостей $\lg K_c - 1/T$

Исследуемый спирт	C , % об.; 25°C	a	b
Метанол	0,1	-271,68	-0,5857
	1,0	-84,45	-1,2991
	5,0	-325,32	-0,4879
Этанол	0,1	-268,21	-0,2077
	1,0	-640,74	0,6829
	5,0	-918,71	1,6366
Пропанол-1	0,1	-1094,70	2,8621
	1,0	-843,84	2,0893
	5,0	-336,34	1,0169
Пропанол-2	0,1	-1088,70	2,7918
	1,0	-1060,90	2,6452
	5,0	-762,21	2,0930
Бутанол-1	0,1	-839,89	2,7556
	1,0	-527,76	1,8659
	5,0	-108,50	0,8896
2-метилпропанол-1	0,1	-836,92	2,8391
	1,0	-537,66	1,9608
	5,0	-377,89	1,9082
2-метилпропанол-2	0,1	-745,87	2,0830
	1,0	-904,42	2,7415
	5,0	-275,84	1,2162
Пентанол-1	0,1	-508,76	2,1957
	1,0	-533,16	2,6488
	5,0	-615,45	3,4203
3-метилбутанол-1	0,1	-823,42	3,2071
	1,0	-46,34	0,9784
	5,0	-668,95	3,3216

Литература

- [1] Чернорубашкин А.И., Макеев Г.А., Гавриленко Г.А. Применение индикаторных методов для контроля за разработкой нефтяных месторождений // ВНИОЭНГ. Обзорная информация. Сер. Нефтепромышленное дело. М., 1985. 40 с.
- [2] Keller T.E., Yorba L. Dual temperature tracer method for determining fluid saturations in petroleum reservoirs. U.S. Patent. 1974. № 3847548.
- [3] Oyerinde A.S. A composite tracer analysis approach to reservoir characterization. // MS Thesis. Texas A&M University. College Station. TX, 2004.
- [4] Томчук Н.Н., Мазаев В.В., Лавренова Н.А. Определение коэффициентов распределения в системе "вода-додекан" и теплоты адсорбции на кремнеземе спиртов C1-C8 // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 442-446.

Поступила в редакцию 1/XI/2011;
в окончательном варианте — 1/XI/2011.

RESEARCH OF DISTRIBUTION OF C1–C5 ALIPHATIC MONOATOMIC ALCOHOLS IN A SYSTEM "FORMATION WATER–*n*-DODECANE"

© 2012 U.I. Arutunov, A.O. Efremov, L.A. Onuchak⁴ V.S. Dudikov⁵

The paper presents the experimental research of distribution of nine C1–C5 aliphatic monoatomic alcohols of normal and isomeric structure in a two-phased heterogenous system "formation water–*n*-dodecane" using gas-chromatography method for the purpose of a choice of the most effective tracers for the characterization of filtrational streams and oil saturation when waterflooding. There were defined distribution constants K_c in interval of temperatures 25–75°C on which basis appeared the conclusion that alcohols C1–C3 can be used as water (non-partitioning) tracers whereas alcohols C4–C5 approach for a role of partitioning tracers.

Key words: monoatomic alcohols, system "formation water–*n*-dodecane", distribution constants, gas chromatography, tracers.

Paper received 1/XI/2011.

Paper accepted 1/XI/2011.

⁴Arutyunov Yuriy Ivanovich (onuchak@samsu.ru), Efremov Alexander Olegovich (onuchak@samsu.ru), Onuchak Ludmila Artemovna (onuchak@samsu.ru), the Dept. of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

⁵Dudikov Vadim Sergeevich (dudikov_v_s@nts-samara.ru), LLC "NT-Service", Samara, 443001, Russian Federation.