

УДК 550.4:552.578.2

ГЕОХИМИЯ

Т. П. САФРОНОВА, Т. П. ЖУЗЕ, А. В. СУШИЛИН

ЭФФЕКТ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ МИГРАЦИИ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ЧЕРЕЗ ПОРОДЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 7 X 1971)

При метаморфизме органического вещества, захороненного в недрах осадочных пород, образуются как жидкие, так и газообразные нефтяные углеводороды. В условиях высоких давлений и температур (на глубинах порядка 1500—2000 м) происходит процесс растворения жидких углеводородов в газообразных. Закономерности этого процесса достаточно хорошо изучены (¹).

Углеводороды нефти в газовой фазе в силу различных причин (тектонические процессы, седиментационное уплотнение, наличие перепада давлений между глинистыми породами и коллекторами и др.) мигрируют в осадочной толще.

Возможность и закономерности такой миграции изучались в течение ряда лет на установке, дающей возможность получать растворы углеводородов и нефти в газе в широком диапазоне давлений и температур и осуществлять их фильтрацию через модельные или природные керны при моделировании горного давления (^{2,3}).

Применение метода газожидкостной хроматографии для анализа состава смеси углеводородов позволило наблюдать эффект хроматографического разделения (⁴) компонентов смеси в процессе прохождения ее через породу. Объектами исследования на данном этапе служили трех-, четырех- и пятикомпонентные смеси жидких углеводородов, растворенных в метане при давлении насыщения 300 атм. (из *n*-алканов *n*-C₆, *n*-C₇, *n*-C₉, из цикланов C₆H₁₂ и C₆H₁₁CH₃, из аренов C₆H₆ и C₆H₅CH₃). Перед пропуском приготовленного раствора дожимали до давления 350—400 атм, во избежание выпадения в керне жидких углеводородов. Керны готовились из песка, маршаллита и глины (монтмориллонитовой и каолининовой, взятых в различных соотношениях). Опыты проводились с сухими и влажными породами, содержащими от 30 до 50% воды (считая на объем пор). Проницаемость их лежала в пределах от 0,7 до 0,003 мд.

В ходе экспериментов было установлено, что прошедшая через породу смесь вначале сильно обеднена жидкими углеводородами и ее состав отличается от исходного — это связано с различной адсорбцией компонентов смеси на породе.

Из углеводородов одного гомологического ряда первыми в выходящем растворе появляются легкие, а затем все более высокомолекулярные углеводороды. Из углеводородов разных групп, но с одинаковым числом атомов углерода в молекуле вначале появляются *n*-алканы, затем цикланы и потом арены. В присутствии высокомолекулярных углеводородов более легкие компоненты выходят быстрее, с меньшими потерями на сорбцию, из-за преимущественной адсорбции на породе высокомолекулярных угле-

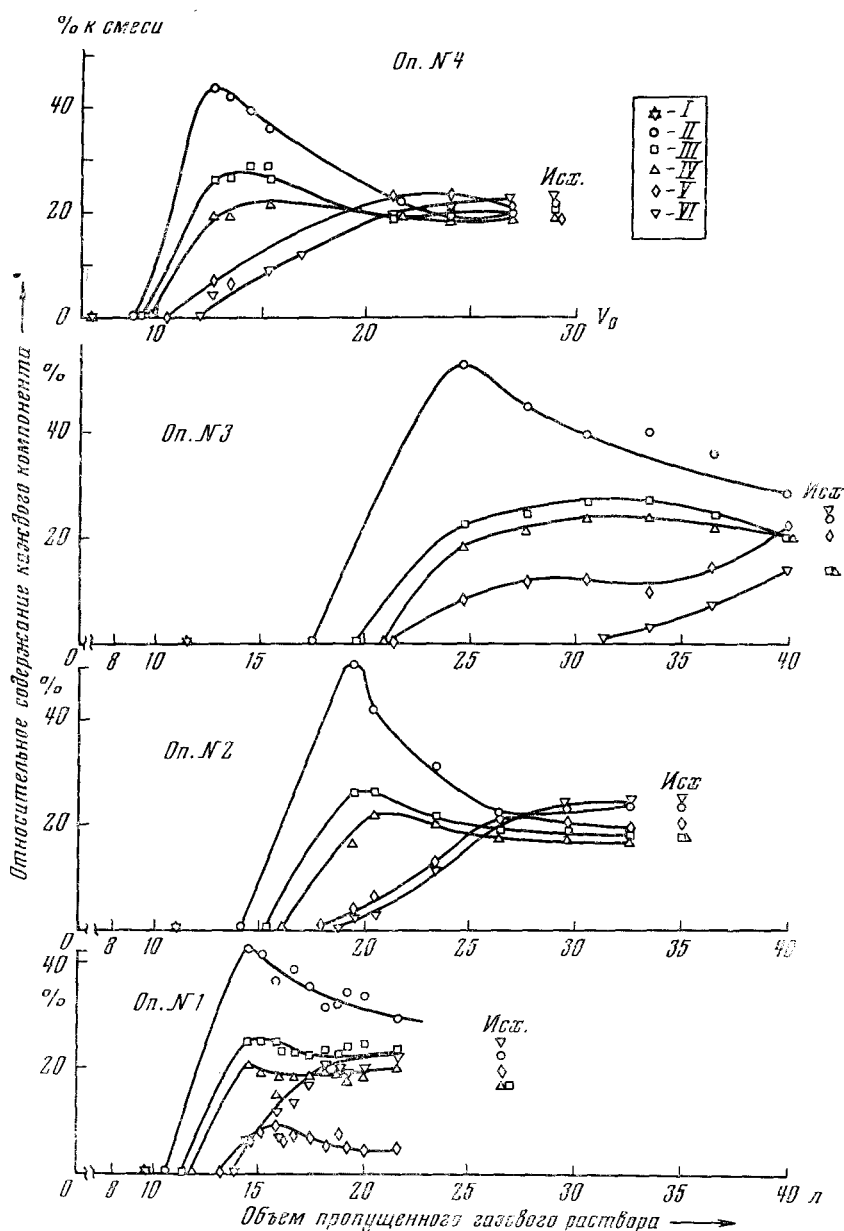


Рис. 1. Изменение относительного содержания компонента в смеси в зависимости от объема раствора, прошедшего через сухой песчаный образец (оп. № 1), сухие образцы, содержащие 30 и 70% монтмориллонитовой глины соответственно (№№ 2 и 3), и через влажный образец, содержащий 70% монтмориллонитовой глины (№ 4). I — метан, II — н-гексан, III — циклогексан, IV — м-циклогексан, V — н-нонан, VI — толуол

водородов. Наряду с адсорбцией, может иметь место и десорбция ранее сорбированных более легких углеводородов.

Разделительный эффект зависит не только от состава смеси углеводородов, растворенной в сжатом газе, но и от минерального состава и влажности породы. Для иллюстрации на рис. 1 показано изменение компонентного состава газового раствора по мере прохождения его через породу для опытов с песчаными и глинистыми образцами. На рис. 1 отложены по оси

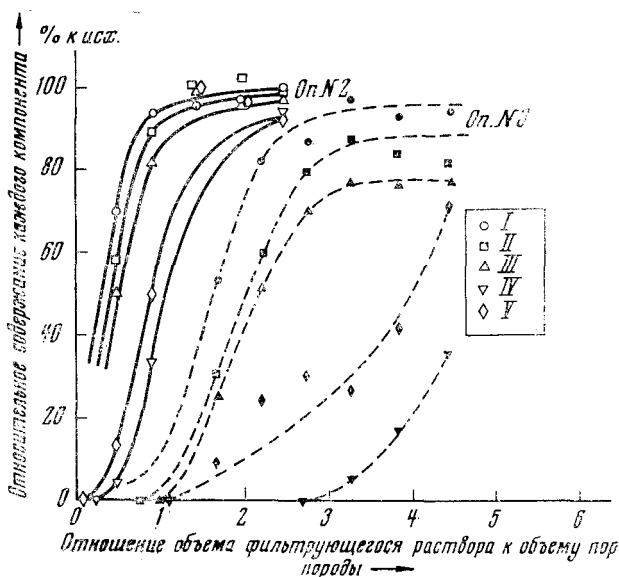


Рис. 2. Изменение относительного содержания отдельных компонентов в зависимости от числа поровых объемов раствора, прошедшего через образцы, содержащие 30 и 70% монтмориллонитовой глины (оп. №№ 2 и 3 соответственно). I — *n*-гексан, II — циклогексан, III — *m*-циклогексан, IV — толуол, V — *n*-нонан

абсцисс объемы газового раствора, прошедшего через образец, приведенные к нормальным условиям. Как видно, относительно слабо выраженный для песчаной породы эффект разделения компонентов смеси возрастает с появлением в песчаной смеси глинистого минерала и увеличением его содержания (оп. №№ 1 — 3). Увеличивается при этом и интервал между выходом отдельных компонентов смеси, а также объем раствора, прошедшего через породу до стабилизации его состава. На образцах, содержащих каолилитовую глину (эти опыты здесь не приведены), хроматографический эффект проявляется менее резко, чем у монтмориллонитовой глины. В опыте с влажной породой (оп. № 4) компоненты смеси появляются в выходящем газе раньше, чем в опытах с сухими образцами, и сокращается интервал между выходом отдельных компонентов. Таким образом, наличие влаги в породе ослабляет эффект хроматографического разделения компонентов углеводородной смеси, но не устраняет его. Основные закономерности этого эффекта, отмеченные для сухих пород, сохраняются и для влажных образцов, хотя выражены они менее отчетливо. Нередко на влажных образцах раздельный эффект не прослеживался для смеси тех углеводородов, которые на сухих породах достаточно хорошо разделялись. Присутствие влаги ослабляет также влияние и состава смеси и состава породы на эффект разделения.

Хроматографическое разделение имеет место при прохождении через породу только определенного объема раствора. После наступления адсорбционного равновесия между раствором и породой смеси проходят через керн без изменения состава. При данных температуре, давлении и составе смеси адсорбционное равновесие наступает для песчаных пород скорее, чем для глинистых.

Рисунок 2 демонстрирует зависимость содержания отдельных компонентов в выходящей смеси от числа поровых объемов для оп. №№ 2 и 3 (по оси абсцисс дано отношение объема раствора, прошедшего через поро-

ду, к объему пор породы, по оси ординат — отношение содержания каждого из компонентов смеси в данный момент опыта к его же содержанию в исходном растворе). Видно, что с увеличением содержания глины в породе возрастает число поровых объемов, при которых достигается одинаковая концентрация того или иного компонента; возрастает и то число поровых объемов, при которых состав прошедшего породе раствора выравнивается с исходным. Интервал в выходе между отдельными компонентами увеличивается более значительно для высокомолекулярных углеводородов по сравнению с легкими. В то время как содержание легких компонентов смеси в выходящем потоке уже достигает исходного, более тяжелые углеводороды нередко не достигают и половины своего исходного содержания.

Во влажной породе число поровых объемов для установления тех же концентраций компонентов смеси, а также для стабилизации состава прошедшего породе раствора значительно меньше, чем в сухой породе. Отмечается зависимость эффекта хроматографического разделения от величины поверхности породы.

Таким образом, проведенное исследование позволяет говорить, что в природных условиях миграция углеводородов нефти в газовой фазе в осадочных породах в определенных условиях может сопровождаться их хроматографическим разделением. Невысокая разделительная эффективность пород в естественных условиях может компенсироваться их большой мощностью и длиной миграционных путей.

Процессы миграции не только осуществляют перенос нефтяных углеводородов из материнских пород в коллектор, но и участвуют в формировании состава нефти в залежи.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Москва

Поступило
18 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич, Изв. АН СССР, ОТН, № 11 и 12 (1957). ² Т. П. Сафронова, Т. П. Жузе, Б. А. Рогов, Машины и нефт. оборуд. Научн. техн. сборн. ВНИИОЭНГ, № 12 (1966). ³ Т. П. Сафронова, Т. П. Жузе и др., Сборн. Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях, М., 1969. ⁴ B. Nagy, Geochim. et cosmochim. acta, 19, № 4, 289 (1960).