

# 顺北沥青质分子结构和析出沉积规律研究

刘磊<sup>1</sup>, 曹畅<sup>1</sup>, 程汝镇<sup>2</sup>, 邹润<sup>2</sup>, 许军<sup>2</sup>

(1. 中国石化西北油田分公司, 新疆乌鲁木齐 830011; 2. 华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237)

**摘要:** 顺北油田目前存在较严重的沥青质析出及堵塞现象, 影响了油气井的正常生产。通过正庚烷沉淀法提取纯化沥青质后, 利用傅里叶红外光谱、元素分析和核磁共振氢谱对沥青质的化学结构进行研究, 使用飞行时间质谱对其重均分子量进行测量, 最后推算得到沥青质的分子结构式, 为研究沥青质的析出沉淀规律奠定理论基础。此外, 借助油藏数值模拟软件对沥青质在高温高压下的析出沉淀规律进行了研究, 绘制了沥青质的析出曲线和包络线图。最终, 根据生产现场的井筒温压条件, 得到了顺北原油在生产条件下的析出沉淀规律。

**关键词:** 沥青质析出; 包络线图; 沥青质结构; 数值模拟

**中图分类号:** TE31 **文献标志码:** A

## Study on molecular structure and precipitation rules of Shunbei asphaltenes

LIU Lei<sup>1</sup>, CAO Chang<sup>1</sup>, CHENG Ruzhen<sup>2</sup>, ZOU Run<sup>2</sup>, XU Jun<sup>2</sup>

(1. Northwest Oilfield Branch, SINOPEC, Xinjiang 830011, China; 2. Engineering Research Center of Ministry of Education for Large Scale Industrial Reactor Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The Shunbei Oilfield currently has serious asphaltene precipitation and blockage, which has affected the normal production of oil and gas wells. After the extraction and purification of asphaltenes by n-heptane precipitation method, the chemical structure of the asphaltenes is studied by Fourier infrared spectrum, elemental analysis, and <sup>1</sup>H NMR. And then the weight average molecular weight is measured by time-of-flight mass spectrometry. Finally, the molecular structure formula of asphaltenes is calculated, which lays a theoretical foundation for studying the precipitation rules of asphaltenes. In addition, the precipitation law of asphaltenes under high temperature and high pressure is studied by using reservoir numerical simulation software, CMG, and it is drawn the precipitation curve and envelope diagram of asphaltenes. Finally, according to the wellbore temperature and pressure conditions, it is obtained the precipitation law of Shunbei crude oil under production conditions.

**Key words:** asphaltene precipitation; envelope diagram; asphaltene structure; numerical simulation

油气田开发过程中, 因沥青质的析出、沉积导致的地层堵塞和井筒堵塞是造成产能下降的一个重要原因, 也是目前石油工业界所面临的严峻问题<sup>[1-5]</sup>。中国石化新疆顺北油田目前存在较严重的沥青质井筒沉积现象, 严重影响现场的正常生产。但是, 顺北油田油藏呈现超深(7 200~9 000 m)、高温(150℃以上)、高压(85 MPa以上)等特点, 沥青质析出规律研究面临诸多挑战<sup>[6]</sup>。

沥青质是不溶于正庚烷但溶于甲苯的一类高芳香度混合物, 极性组分质量分数通常为0~10%。相对分子质量根据油品的不同而存在差异, 通常在500至1 000。沥青质之间可通过多环芳烃核之间的 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用, 以及杂原子之间的缔合作用进行堆

叠而形成聚集体, 当聚集体进一步长大并最终与溶剂发生相分离时, 将会从原油中析出<sup>[7-8]</sup>。因此, 沥青质的分子结构不同, 聚集、析出和沉淀的能力也有较大的差异。此外, 在原油开采前, 油藏流体在储层多孔介质中处于气-液-固三相热力学平衡状态。开采后, 这种平衡被打破, 沥青质在井筒和近井地

收稿日期: 2020-02-23; 改回日期: 2020-06-22。

**第一作者简介:** 刘磊(1984—), 工程师, 现从事稠油开采相关科研及生产工作。E-mail: liulei001.xbsj@sinopec.com。

**基金项目:** 中国石油化工股份有限公司重大科技项目《顺北一区采输关键技术研究与应用》(P18022); 中国石化重点研发计划-超深层稠油降粘举升技术与集成应用(P219014-1)。

带发生聚集并沉淀。随着温度、压力的降低,沥青质沉淀趋势增强,严重时完全堵塞井筒和近井地带,严重影响正常的开采<sup>[9-10]</sup>。因此,需要分析和研究沥青质沉淀的规律,建立沥青质沉淀预测模型,并结合现场的生产条件总结沥青质析出沉淀规律。

本文利用傅里叶红外光谱、元素分析、核磁共振氢谱和飞行时间质谱对沥青质的化学结构和重均分子量进行研究。使用CMG软件对沥青质的析出沉淀规律进行了研究,绘制了沥青质的析出曲线和包络线图,并结合井筒温压条件,得到了顺北原油在生产条件下的析出沉淀规律。

1 实验部分

1.1 原料

以中石化顺北油田的一种轻质原油为研究对象,其中饱和烃质量分数为46.2%,芳香烃质量分数为49.0%,胶质质量分数为3.5%,沥青质质量分数为1.3%,密度为0.605 g/mL。

1.2 主要仪器和表征手段

傅里叶变换红外光谱(Tensor 27),德国布鲁克有限公司;基质辅助激光解吸电离-飞行时间-质谱仪(AB Sciex 4800),美国爱博才思分析仪器有限公司;元素分析仪(Vario EL III),德国Elementar公司;核磁共振谱仪(Avance 500 MHz),德国布鲁克有限公司;高压紫外-可见光谱仪(UV-2550),日本岛津公司;高压测试单元为自制,由耐压石英窗和耐压钢材制成。采用CMG-WinProp软件对沥青质析出规律进行模拟。

1.3 沥青质的提取与纯化

将1 g原油加入到50 mL正庚烷中,在烧瓶中均匀混合,加热回流0.5 h后静置12 h。使用抽滤漏斗过滤,烧瓶内残留的少量沉淀用热的正庚烷溶液多次洗涤后过滤。用滤纸包裹滤饼,放入定制的抽提器中,以甲苯为溶剂对滤纸中的粗沥青质在回流条件下进行抽提。待抽提液为无色时停止,将甲苯旋蒸除去后可得到纯化后的沥青质。

1.4 沥青质回溶实验

由于井筒中的沥青质浓度高于地面原油中的沥青质浓度。为了研究高温高压下的沥青质溶解度,进行了沥青质回溶实验。将提取出的沥青质分别以总质量分数2.3%、3.3%和4.3%回溶在原油中(地面油沥青质质量分数为1.3%)。回溶条件为:在

高压釜中,温度180℃和压力40 MPa,溶解48 h,然后用102#定性滤纸滤去不溶物,称量不溶物质量,计算实际溶解质量。

1.5 软件模拟

采用CMG软件对沥青质沉积行为进行模拟。首先按照组分分析结果,定义未脱气原油和气相组成(见表1),通过测得的气油比,配制相应的未脱气原油。定义沥青质为碳原子数大于31的不可析出组分C<sub>31A+</sub>和析出组分C<sub>31B+</sub>,使得拟合原油数据与现实状态相一致。采用WinProp程序进行计算,分别计算在80~160℃,20~100 MPa范围内原油沥青质的析出曲线。整个沉积过程为热力学平衡过程,沉积的固体体会在液相中重新溶解,并通过调整固相摩尔体积和二元交互系数对该平衡过程进行调控。在本文中,选取固相摩尔体积为:0.74 L/mol。

| 表1 未脱气原油组成      |        |                                  |      | %      |
|-----------------|--------|----------------------------------|------|--------|
| 组分              | 质量分数   | 组分                               | 质量分数 |        |
| CO <sub>2</sub> | 1.195  | NC <sub>5</sub>                  |      | 2.706  |
| N <sub>2</sub>  | 1.446  | FC <sub>6</sub>                  |      | 6.103  |
| C <sub>1</sub>  | 37.743 | C <sub>07</sub> -C <sub>15</sub> |      | 35.011 |
| C <sub>2</sub>  | 3.855  | C <sub>16</sub> -C <sub>25</sub> |      | 3.382  |
| C <sub>3</sub>  | 2.812  | C <sub>26</sub> -C <sub>30</sub> |      | 0.065  |
| IC <sub>4</sub> | 0.610  | C <sub>31A+</sub>                |      | 1.363  |
| NC <sub>4</sub> | 1.082  | C <sub>31B+</sub>                |      | 0.682  |
| IC <sub>5</sub> | 2.477  |                                  |      |        |

2 结果讨论

2.1 沥青质化学结构表征

利用傅里叶转变红外光谱研究了顺北沥青质中含有的特征官能团(见图1)。波长为3 450 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为羟基特征吸收峰,说明顺北沥青质具有一定极性。波长为3 050 cm<sup>-1</sup>、1 600 cm<sup>-1</sup>和850 cm<sup>-1</sup>为苯环的特征吸收峰,说明顺北沥青质具有明显的芳烃结构。波长为2 920 cm<sup>-1</sup>、2 850 cm<sup>-1</sup>、1 450 cm<sup>-1</sup>和1 380 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为甲基和亚甲基的伸缩振动峰。根据沥青质的结构特点,顺北沥青质分子可能由稠环芳烃中心周围接枝短链烷基的结构组成。

采用基质辅助激光解吸电离-飞行时间-质谱测定了顺北沥青质的相对分子质量(见图2)。经数据平均处理后,得到沥青质的数均分子量为1 255,重均分子量为1 323,分散系数为1.054,高于新疆塔河沥青质1 067的数均分子量。

此外,通过元素分析可知,顺北沥青质的各元素种类和质量分数分别为:C占80.8%,H占7.2%,O占6.8%,N占1.2%,S占4%。H/C为1.07,属于高芳香度沥青质分子。已知沥青质的数均分子量为1 255,根据元素分析结果中的各元素比例,推算顺北沥青质的分子式为: $C_{84.5}H_{90.4}O_{5.3}N_{1.1}S_{1.6}$ 。

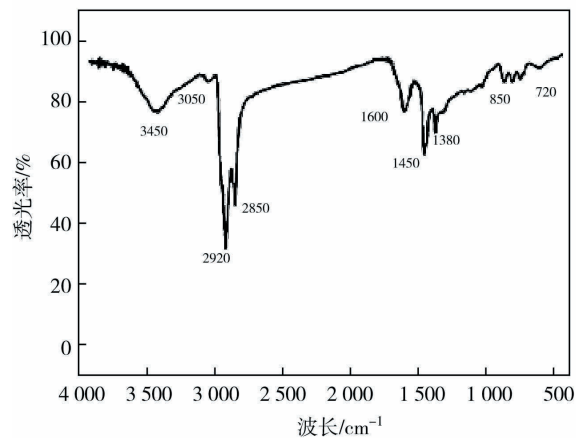


图1 顺北沥青质的傅里叶变换红外光谱

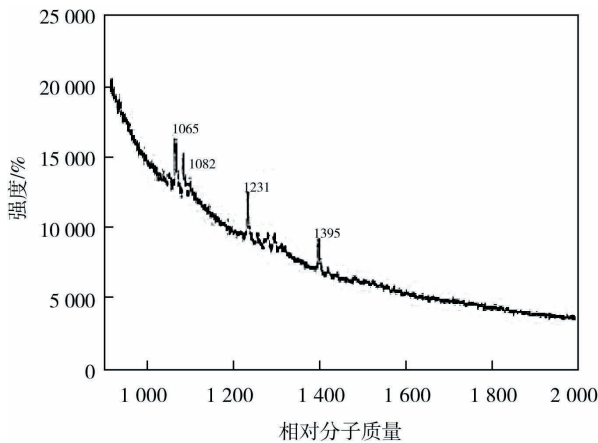


图2 顺北沥青质的基质辅助激光解吸电离-飞行时间-质谱

利用核磁共振氢谱对顺北沥青质结构进行了测试(见图3)。通过对核磁共振氢谱中的质子峰进行积分分析,由于积分值对应摩尔分数,最终可得到各种氢的种类和摩尔分数(见表2)。

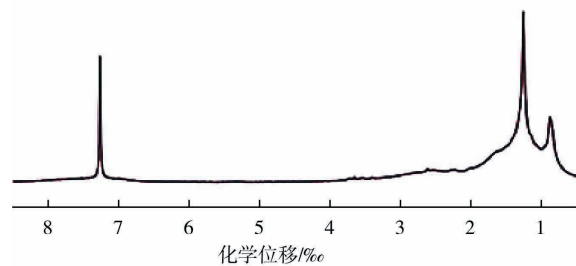


图3 顺北沥青质的核磁共振氢谱

表2 核磁共振氢谱分析得到的顺北沥青质分子中的氢种类和摩尔分数

| 氢种类      | 化学位移/‰          | 摩尔分数(积分值)/% |
|----------|-----------------|-------------|
| 所有芳香氢    | 0.009 0~0.006 5 | 15.41       |
| 所有烷基氢    | 0.004 0~0.000 5 | 84.59       |
| 侧链上 α 位氢 | 0.004 0~0.002 0 | 20.37       |
| 侧链上 β 位氢 | 0.002 0~0.001 0 | 48.61       |
| 侧链上 γ 位氢 | 0.001 0~0.000 5 | 15.61       |

综合红外光谱、飞行时间质谱、元素分析和核磁共振氢谱等测试结果,推导出顺北沥青质各类原子的种类和个数。一个沥青质分子中,芳香氢数目为13个,烷基氢的数目为77个,芳香碳的数目为50个,烷基碳数目为34个。假设烷基侧链链长相等,顺北沥青质分子由17个芳香环组成稠环中心,外部连接6条碳链长度为5的烷烃链,最终绘制出顺北沥青质的分子结构图(见图4)。由图中沥青质的分子结构可知,17个芳环组成的稠环芳烃中心使顺北沥青质分子可通过 $\pi$ - $\pi$ 共轭发生聚集,并容易在重力的作用下发生析出和沉淀,这是造成顺北原油沥青质容易析出的根本原因之一。

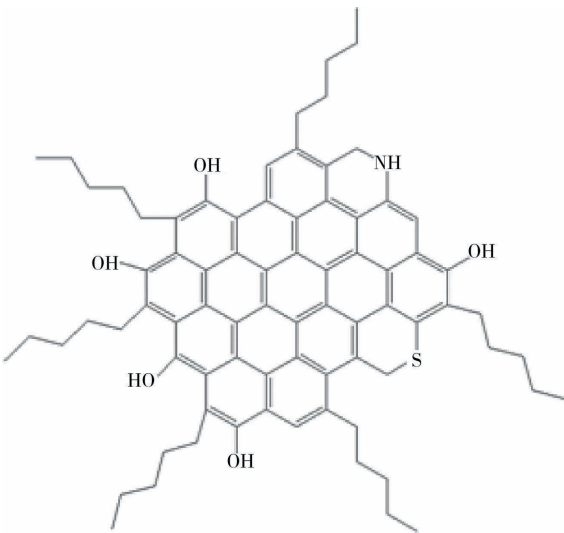


图4 推导出的顺北沥青质的平均分子结构式

2.2 利用CMG模拟沥青质析出规律

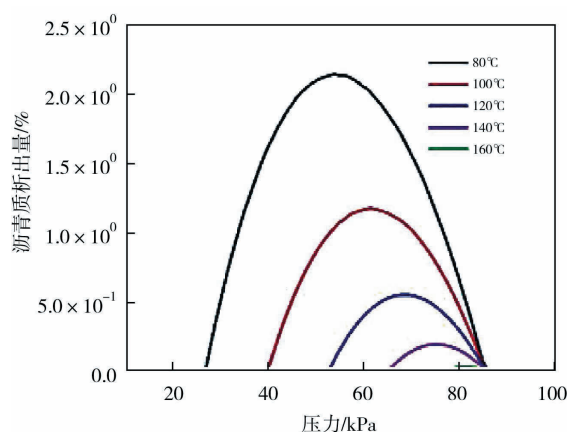
CMG软件能够模拟沥青沉淀随压力、温度及组成变化而改变的过程,可以通过修正的热力学平衡模型来预测可逆的或不可逆沉淀,进而模拟沥青沉淀和堵塞。

首先,配制未脱气原油和对组分进行定义。将脱气原油组分和脱出气组分按照气油比配制成未脱气原油(见表3)。对配制好的未脱气原油组分进行归并,并定义沉积组分。沥青组分定义为碳原子

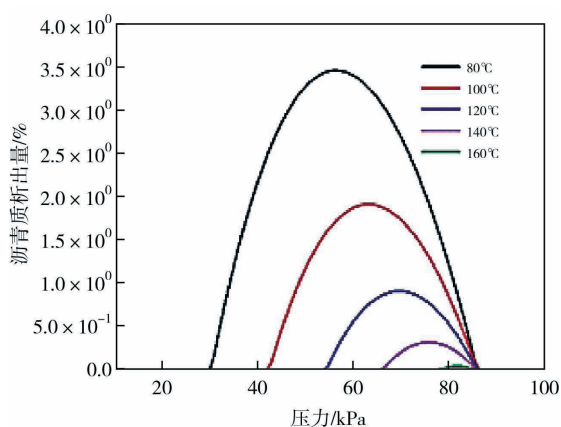




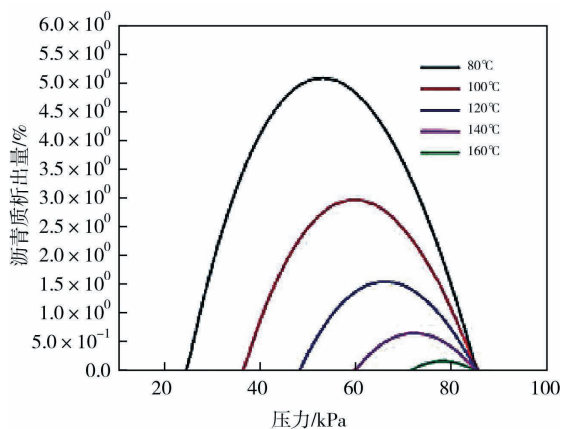
沉积量都在泡点压力附近。



a 地面油质量分数为1.3%



b 回溶油质量分数为2.3%

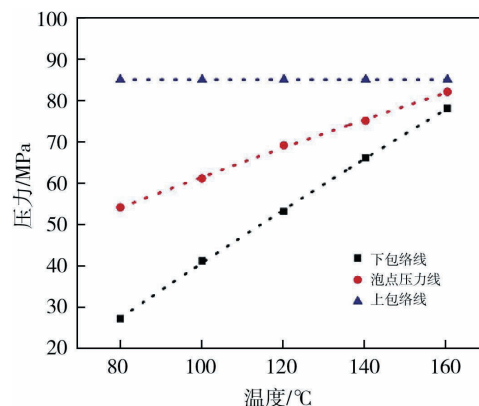


c 回溶油质量分数为3.3%

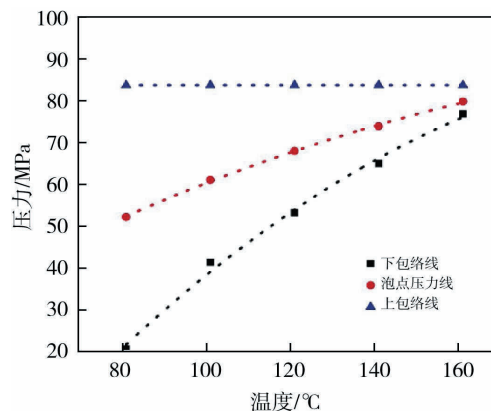
图6 不同沥青质质量分数下的顺北原油在不同温度下的析出曲线

根据沥青质析出曲线和泡点压力,绘制得到沥青质析出包络线图(见图7)。可见,在160~80℃温度范围内,安全生产的压力上限是85 MPa,在这个压力之上,没有沥青质析出。在40 MPa下,对于地面原油(沥青质质量分数1.3%),安全生产的下限温度为98℃;质量分数升高至2.3%时,安全生产的下限温

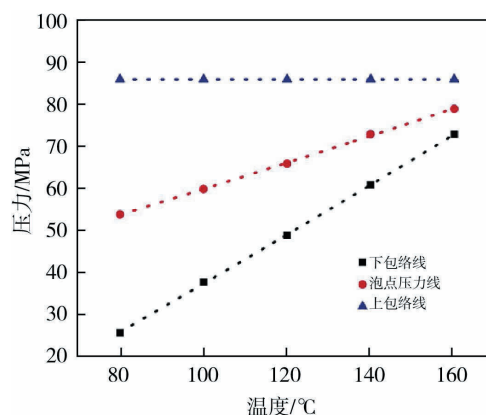
度为100℃;质量分数升高至3.3%时,安全生产的下限温度为105℃。另外,泡点线处的沥青质析出最为严重,因此可适当调节温度和压力避开沥青质析出最严重的区域。



a 地面油质量分数为1.3%



b 回溶油质量分数为2.3%



c 回溶油质量分数为3.3%

图7 不同沥青质质量分数下顺北原油的沥青析出包络线图

### 2.3 在生产条件下的析出沉淀规律

由图8可知,在160~80℃温度范围内,无论原油中沥青质实际质量分数为2.3%还是3.3%,上包络线都在85 MPa以下。因此,在该温度范围内,85 MPa以上无沥青质析出,低于此压力才有沥青质析出。

由图8a可知,如果原油中沥青质实际质量分数为2.3%,井筒内的温压点与下包络线的交点在(100℃,40MPa),对应的井筒深度为2 500 m。因此,在2 500 m以下,沥青质不析出。2 500 m以上,越接近井口析出越严重。

同理,由图8b可知,如果原油中沥青质实际质量分数为3.3%,井筒内的温压点与下包络线的交点在(116℃,45.5 MPa),对应的井筒深度为3 500 m。因此,在3 500 m以下,沥青质不析出。2 500 m以上,越接近井口析出越严重。

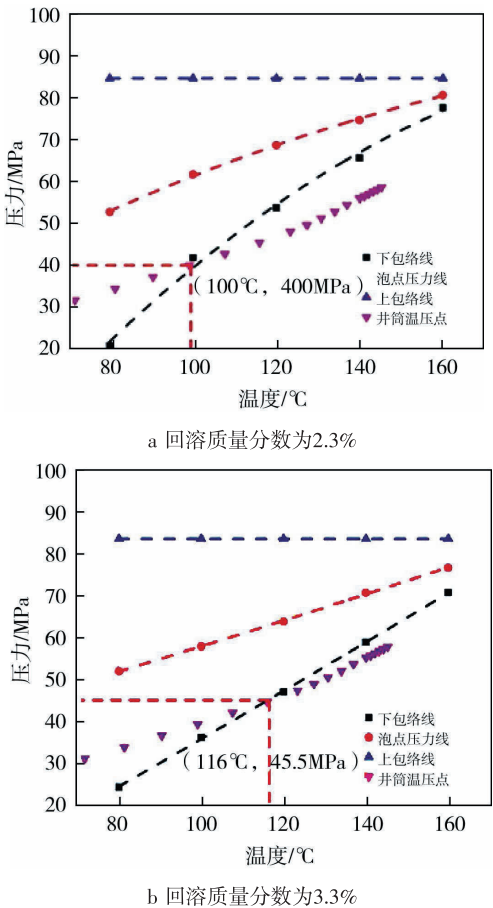


图8 井筒温压点在沥青质析出包络线的位置

3 结论

利用傅里叶红外光谱、元素分析、核磁共振氢谱和飞行时间质谱表征了顺北沥青质的化学结构和相对分子质量,推导得出顺北沥青质是由17个芳香环组成的稠环中心和6条碳链长度为5的烷烃测

链组成。这种结构使顺北沥青质分子易通过 $\pi-\pi$ 共轭发生聚集、析出和沉淀,这是造成顺北沥青质析出的基本原因之一。此外,借助CMG软件绘制了沥青质的析出曲线和析出包络线图,可知在160~80℃温度范围内,85 MPa以上无沥青质析出,低于此压力才有沥青质析出。另外,如果沥青质质量分数为2.3%时,在2 500 m以上沥青质才开始析出;质量分数为3.3%时,在3 500 m以上沥青质才开始析出。最后,根据井筒的实际温压条件,得到了顺北原油在生产条件下的析出沉淀规律。

参考文献:

[1] QI Zhenbang, ABEDINI A, SHARBATIAN A, et al. Asphaltene deposition during bitumen extraction with natural gas condensate and naphtha[J]. Energy & Fuels, 2018, 32 (2): 1433-1439.

[2] SUBRAMANIAN S, BUSCETTI L, SIMON\* S, et al. Influence of fatty-alkylamine amphiphile on the asphaltene adsorption/deposition at the solid/liquid interface under precipitating conditions[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4772-4782.

[3] 张文, 龙军, 任强, 等. 沥青质分子聚集行为研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2158-2163.

[4] 舒福昌, 张文秀. 伊朗BA原油沥青沉积及抑制高压模拟实验[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(28): 87-92.

[5] 刘必心, 龙军. 沥青质对塔河稠油黏度的影响机理研究[J]. 中国科学, 2018, 48(4): P.434-P.441.

[6] 刘彪, 潘丽娟, 王圣明, 等. 顺北油气田超深井井身结构系列优化及应用[J]. 石油钻采工艺, 2019, 41(2), 130-136.

[7] 刘必心, 龙军, 任强, 等. 塔河沥青质超分子体系的初步探索[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(1): 16-24.

[8] 任强, 龙军, 代振宇, 等. 沥青质分子聚集体中 $\pi-\pi$ 相互作用的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(4): 751-758.

[9] MEHANA M, FAHES\* M, HUANG Liangliang, et al. Asphaltene aggregation in Oil and Gas Mixtures: Insights from Molecular Simulation[J]. Energy Fuels, 2019, 33: 4721-4730.

[10] 王宇飞, 陈华兴, 刘义刚, 等. 沥青质沉积风险预测方法研究及应用[J]. 油田化学, 2018, 35(1): 176-180.

(编辑 韩 枫)