

Jan Lubaś, Marcin Warnecki

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Metody prognozowania warunków flokulacji asfaltenów w ropach naftowych*

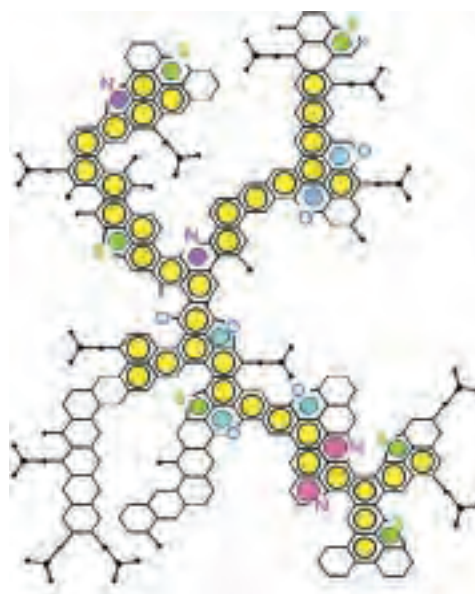
Hydraty, parafiny i asfalteny – jako faza stała, stanowią poważne źródło zagrożeń w procesach eksploatacji złóż ropy naftowej. Problematyka badania zjawisk powstawania hydratów i parafin oraz opracowania metod przeciwdziałania ich deponowaniu w instalacjach wglębnych i napowierzchniowych była już przedmiotem licznych prac wykonanych w INiG. Natomiast zagadnienia prognozowania warunków flokulacji asfaltenów w ropach naftowych wydobywanych w Polsce nie stanowiły dotychczas przedmiotu wnikliwych badań. Ciężka frakcja organiczna, w tym asfalteny, może utrudniać eksploatację, transport i przeróbkę ropy naftowej. Dla przeciwdziałania tym niekorzystnym zjawiskom, szczególnie podczas procesów wydobywania, stosuje się kosztowne zabiegi udrażniania odwiertów i rurociągów napowierzchniowych. W prezentowanym artykule przedstawiono podstawy zjawisk fazowych na granicy ciecz-gaz-faza stała oraz metodę symulacyjną i eksperymentalną prognozowania warunków flokulacji asfaltenów w wybranych ropach naftowych Niżu Polskiego. Dokonano oceny uzyskanych wyników, wskazując jednocześnie istotne znaczenie poprawnego określenia składu chemicznego ropy na rezultaty prognozowania.

The prediction methods of asphaltenes flocculation conditions in reservoir oil

Hydrates, paraffins and asphaltenes as the solid phase are the serious source of problems in production processes of oil reservoirs. Hydrate and paraffins deposit formation and workings out the methods of avoiding their deposition in production wells and surface installations was already an object of many research projects executed in Polish Oil and Gas Institute. The issue of asphaltenes precipitation has not been the object of detailed research so far. The heavy organic fraction, asphaltenes including, can make the production, transportation and the processing of the crude oil difficult. Avoiding of these problems, especially during exploitation processes, the expensive methods are applied to restore patency of the wells and surface equipment. In the paper, we present the basis of phase behavior on the gas, liquid and the solid phase contact. We also show the simulating and experimental method of predicting the conditions of asphaltenes precipitation in chosen Polish Lowland oils. We performed the analysis of obtained results showing the essential meaning of dependence the precision chemical composition of the oil on obtained results of forecasts.

Ogólna charakterystyka asfaltenów

Asfalteny to frakcja ropy naftowej występująca w postaci węglowodorów aromatycznych, nierozpuszczalna w temperaturze pokojowej w n-pentanie i n-heptanie, natomiast dobrze rozpuszczalna w benzenie i toluenie. Z kolei żywice są frakcją ropy naftowej nierozpuszczalną w propanie, a rozpuszczalną w n-heptanie. Mieszanka asfaltenów i żywicy tworzy asfalty [2]. Asfalteny tworzą kompleks polarnomakrocyklicznych cząstek o masie cząsteczkowej 500-1500 g/mol, zawierających węgiel, wodór, tlen, azot i siarkę (rysunek 1). Dominującymi węglowodorami są aromaty C_{50} - C_{100} o masie cząsteczkowej od 700 do 1400 g/mol [3], praktycznie nierozpuszczalne w węglowodorach parafinowych. Ponieważ



Rys. 1. Struktura molekularna asfaltenów zaproponowana przez Altamirano [2]

* Artykuł stanowi poszerzoną wersję referatu wygłoszonego na Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej GEOPETROL 2008, Zakopane, 15-18 września 2008 r.



Rys. 2. Wytrączenia organiczne z ropy B, zawierające 60% frakcji asfaltenowej

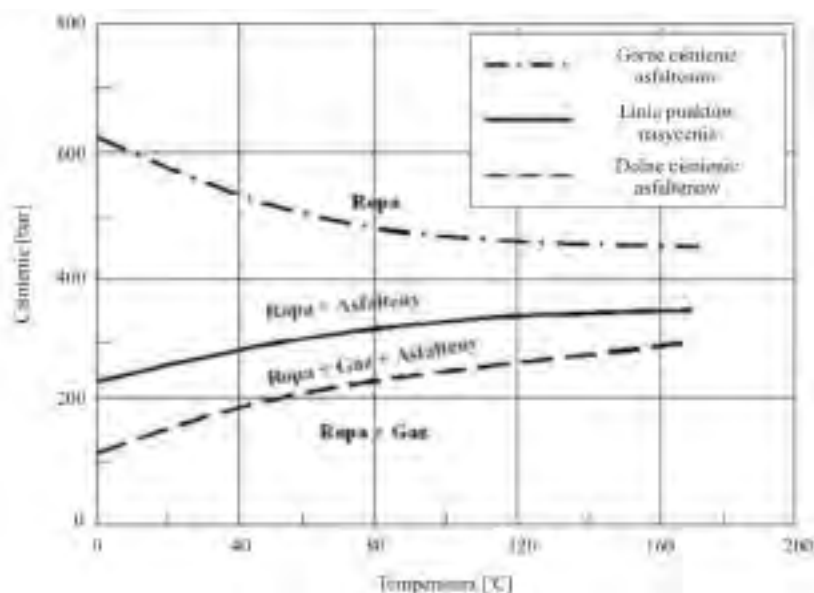
znaczącą część płynów złożowych stanowią węglowodory parafinowe; wytrącanie asfaltenowych frakcji z ropy jest zjawiskiem częstym. Powstają wówczas lepkie i kleiste wytrącenia, o barwie brązowej lub czarnej – flokulacja (rysunek 2), utrudniające przepływ ropy w systemie wydobywczym, poczynając od strefy przyodwiertowej. Flokulacja jest więc zjawiskiem agregacji cząstek stałych i ich sedimentacji.

W przeciwieństwie do wosków (parafin), wytrącanie asfaltenów nie jest związane ze spadkiem temperatury i może występować w strefie złożowej (w której zwykle panuje wysoka temperatura), w rurkach wydobywczych oraz w systemach przesyłowych i instalacjach technologicznych. Również w procesach zatłaczania do stref roponośnych gazu ziemnego, który zawiera w swym składzie węglowodory parafinowe, w strefie kontaktu gaz-ropa tworzy się możliwość zakłócenia istniejącej równowagi systemu, co prowadzi do procesów flokulacji asfaltenów.

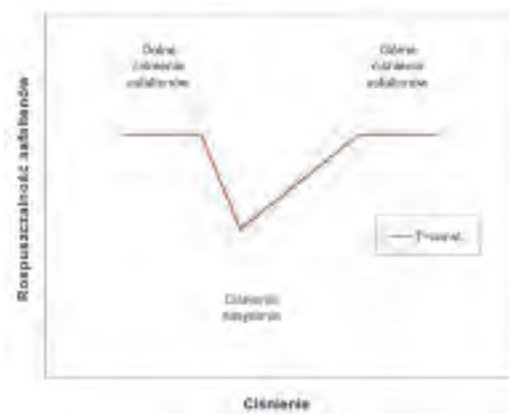
Jeszcze kilka lat temu sądzono, że flokulacja asfaltenów jest procesem nieodwracalnym. Doświadczenia, które wykazały możliwość ponownego rozpuszczenia wytrąconych asfaltenów, wykonano w Brazylii w 1995 roku [1], na ropach w warunkach złożowych. Wykazano, że asfalteny mogą się wytrącać i ponownie rozpuszczać w oparciu o znane wcześniej zasady równowag fazowych, a układ gaz-ropa-asfalteny będzie podlegał klasycznym kryteriom równowagowym w układzie PVT. W takim ujęciu faza asfaltenowa postrzegana będzie jako ciężka, niekryształiczna faza ciekła. Zawartość asfaltenów w ropach naftowych nie ma zasadniczego

wpływu na stopień prawdopodobieństwa wystąpienia zjawisk ich flokulacji. Zwykle ropy o wysokiej zawartości asfaltenów zawierają równocześnie w dużym stopniu aromaty, będące ich dobrym rozpuszczalnikiem. W takiej sytuacji prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska flokulacji będzie niewielkie.

Największe prawdopodobieństwo flokulacji asfaltenów ma miejsce w warunkach PT, określających punkt ciśnienia nasycenia badanej ropy naftowej, czyli przy maksymalnym jej nasyceniu węglowodorami lekkimi. Ponieważ węglowodory lekkie typu C_1 , C_2 , ... są słabymi rozpuszczalnikami asfaltenów, ich maksymalne wysycenie fazy ciekłej ogranicza rozpuszczalność asfaltenów w badanej ropie. Z chwilą obniżenia ciśnienia następuje desorpcja rozpuszczonego gazu, zmniejszenie zawartości węglodorów lekkich oraz zwiększenie rozpuszczalności asfaltenów. Efekt ten



Rys. 3. Przykład typowego diagramu fazowego ropy tworzącej flokulację asfaltenowe [3]



Rys. 4. Ilość asfaltenów rozpuszczonych w ropie, w funkcji ciśnienia

przyczynia się do powolnego rozpuszczania fazy asfaltenowej i jej zanikania. Dolna wartość ciśnienia, przy której następuje całkowite rozpuszczenie fazy asfaltenowej w roztworze, nazywana jest dolnym ciśnieniem zaniku lub pojawienia się asfaltenów, a więc dolnym ciśnieniem obszaru asfaltenowego. Wzrost ciśnienia

powyżej wartości punktu nasycenia również spowoduje stopniowe rozpuszczanie fazy asfaltenowej, aż do wartości zwanej górnym ciśnieniem pojawienia się lub zaniku asfaltenów (górnym ciśnieniem asfaltenów). Typowy wykres fazowy układu ropa-gaz-asfalteny przedstawiono na rysunku 3.

Modelowanie zjawisk flokulacji asfaltenów z wykorzystaniem oprogramowania PVTsim16

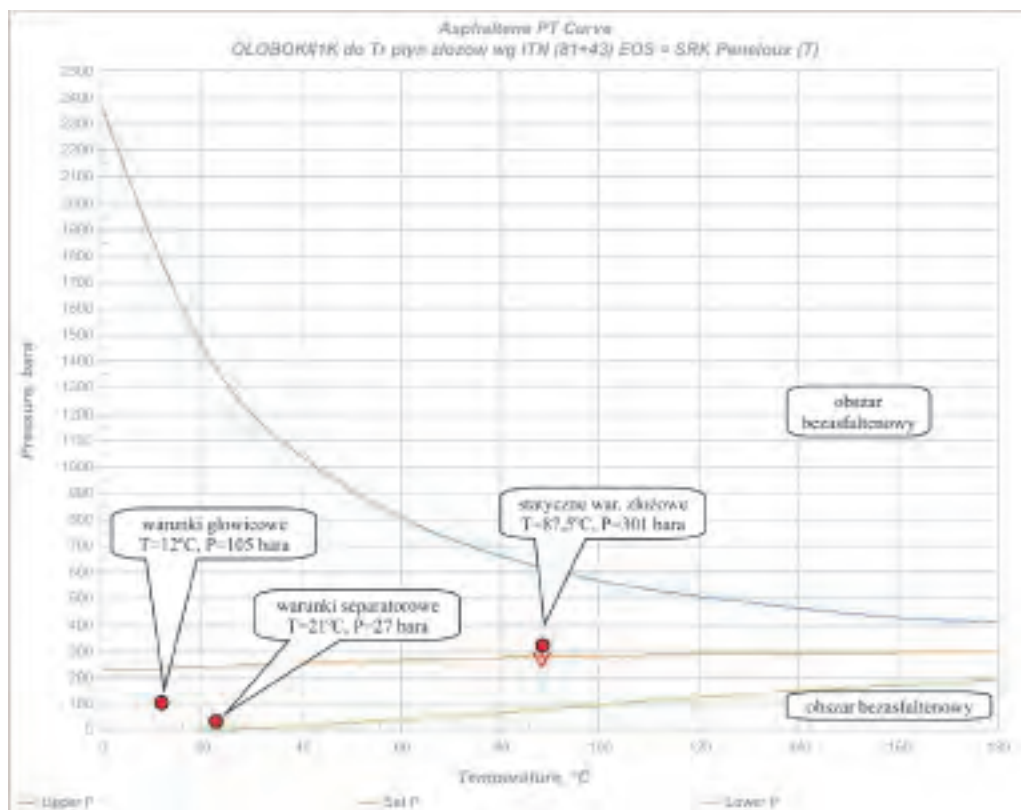
Flokulacja asfaltenów zachodzić może zarówno w strefie złożowej, w odwiertach oraz podczas transportu rurociągowego. Korzystając z odpowiedniego modułu oprogramowania PVTsim, możliwym jest określenie warunków fizycznych, w jakich zjawisko to jest wysoce prawdopodobne.

Dla danej wielkości ciśnienia i temperatury w układzie PT określana jest obecność faz gaz/ropa/asfalteny. Dla dokonania symulacji pod kątem obecności asfaltenów w płynie złożowym niezbędnym jest: dokładne ustalenie składu płynu złożowego do frakcji co najmniej C₇₊, określenie masy molowej oraz gęstości frakcji C₊. Program wykreśla górną i dolną krzywą ciśnień flokulacji asfaltenów w układzie PT. Model flokulacji asfaltenów oparto o równania stanu (EOS), gdzie asfal-

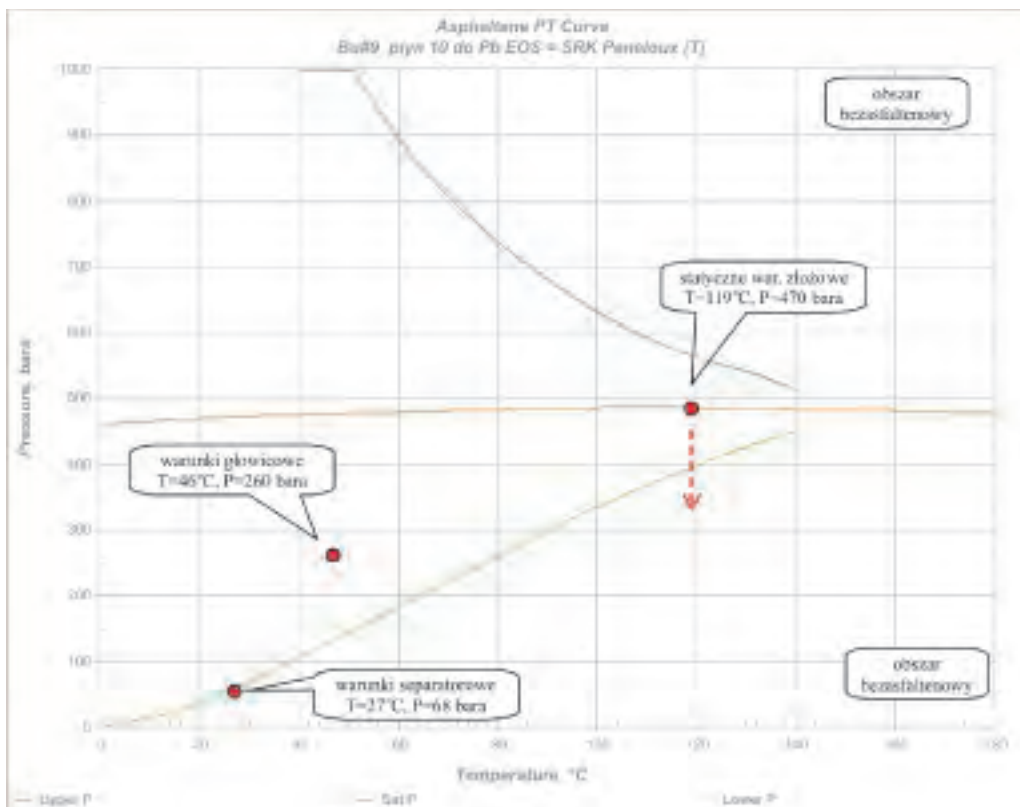
teny traktowane są jako składowa frakcji C₅₀₊ w postaci wysokolepkich osadów.

Na kolejnych rysunkach 5, 6 i 7 przedstawiono wykresy zawierające krzywe flokulacji asfaltenów wygenerowane symulatorem PVTsim. Uzyskano je w oparciu o składy płynów złożowych, sporządzone na podstawie destylacji próżniowej TBP ropy magazynowej z odwiertów: O-1K, B-9 oraz R-5K.

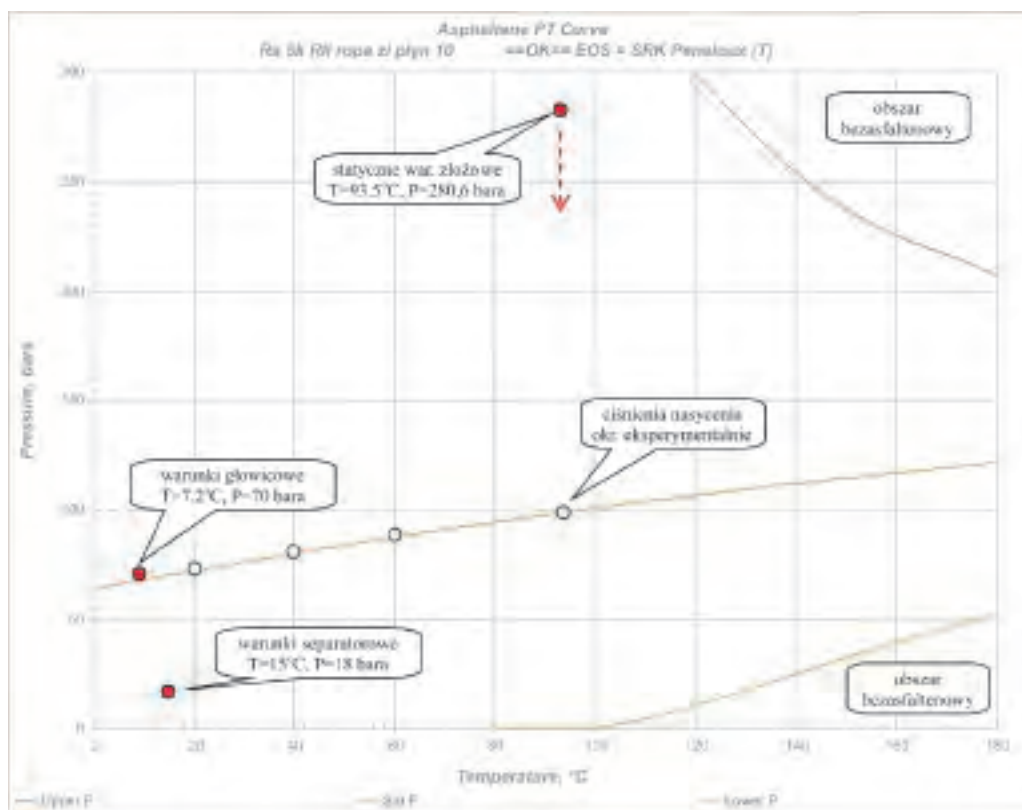
Górna krzywa (kolor niebieski) przedstawia wartości górnego ciśnienia asfaltenów, poniżej której w obszarze ograniczonym od dołu krzywą ciśnienia nasycenia istnieje możliwość występowania fazy ropnej i asfaltenowej. Poniżej krzywej ciśnienia nasycenia (kolor pomarańczowy), aż do krzywej dolnego ciśnienia asfaltenów (kolor zielony) istnieje możliwość



Rys. 5. Diagram fazowy ropy naftowej O-1K, uwzględniający parametry eksploatacyjne PT na drodze złożo-rurociągi powierzchniowe



Rys. 6. Diagram fazowy ropy naftowej B-9, uwzględniający parametry eksploatacyjne PT na drodze złożo-rurociągi powierzchniowe



Rys. 7. Diagram fazowy ropy naftowej R-5K, uwzględniający parametry eksploatacyjne PT na drodze złożo-rurociągi powierzchniowe

występowania trzech faz: asfaltenowej, ropnej i gazowej. Uzyskano bardzo dobrą zgodność zmierzonych oraz wygenerowanych symulatorem PVTsim wartości ciśnień nasycenia. Równocześnie na układ PT naniesiono punkty charakteryzujące warunki panujące na

spodzie odwiertu, na głowicy oraz podczas separacji powierzchniowej. Wynika z nich, że asfalteny mogą wytrącać się właściwie w całym zakresie parametrów eksploatacyjnych cyklu odwiert-separator powierzchniowy.

Eksperymentalna technika wyznaczania obszaru flokulacji asfaltenów – prześwietlanie ropy promieniami podczerwonymi

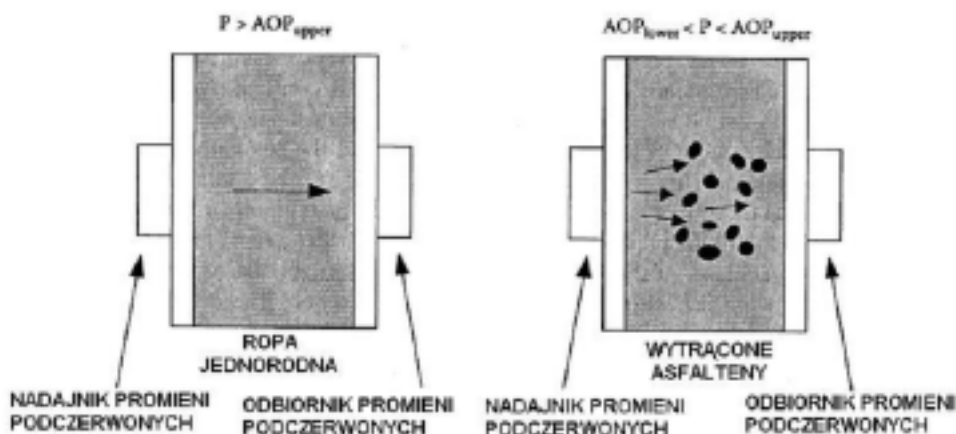
Wyniki określające możliwość flokulacji asfaltenów dla danego składu chemicznego ropy naftowej, uzyskane metodą symulacyjną, powinny być potwierdzone metodami doświadczalnymi. Dotyczy to szczególnie tych obszarów w układzie PT, które są szczególnie istotne w procesach eksploatacyjnych danego złoża.

Jedną z nowoczesnych technik wyznaczania obszaru wytrącania się asfaltenów jest metoda prześwietlania próbki ropy promieniami podczerwonymi (rysunek 8). Promienie światła podczerwonego wychodzące ze źródła promieniowania przenikają/prześwietlają badaną próbkę ropy. W obecności wytrąceń asfaltenowych światło podczerwone jest bardziej tłumione niż w przypadku prześwietlania ropy jednorodnej – bez wytrąceń stałych w postaci mętnej zawiesiny asfaltenowej.

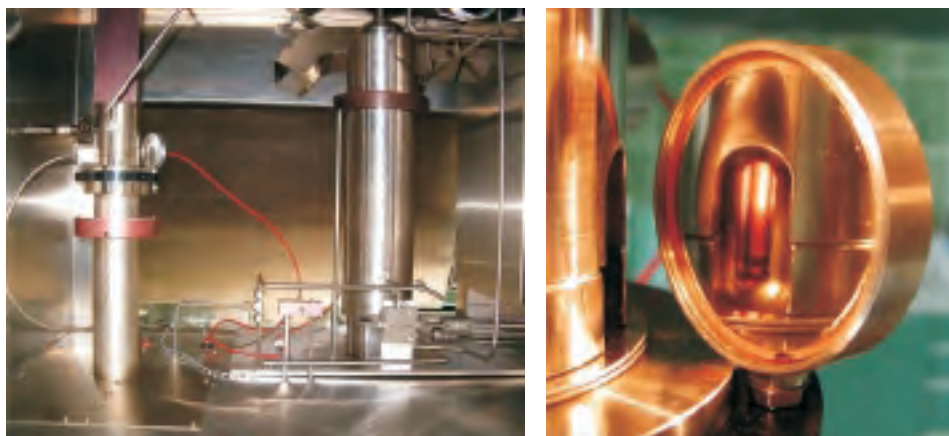
Przepuszczalność światła mierzona jest luksomierzem i na tej podstawie określa się „przezroczystość” ropy w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury. W Instytucie Nafty i Gazu zbudowano stanowisko doświadczalne, gdzie operacja prześwietlania ropy promieniami podczerwonymi przebiega w warunkach dynamicznych (rysunek 9). Próbkę płynu złożowego przetłaczana jest przy zadanym ciśnieniu pomiędzy komorami ciśnieniowymi aparatury PVT. Obie komory posadowione są w powietrznej łaźni termo-

statycznej, umożliwiającej prowadzenie badań w szerokim zakresie temperatur.

Stosując opisaną metodę, eksperymentalnego określania warunków termodynamicznych flokulacji asfaltenów z wykorzystaniem podczerwieni, badaniom poddano próbkę ropy z odwiertu B-9. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 11. Obszar flokulacji asfaltenów określony doświadczalnie jest zbiorem punktów w układzie PT, gdzie obserwowano tłumienie światła. Jest on nieco mniejszy od obszaru określonego metodą symulacyjną. Z przeprowadzonych badań wynika, że



Rys. 8. Zasada techniki prześwietlania ropy promieniami podczerwonymi w celu detekcji warunków wytrącania asfaltenów



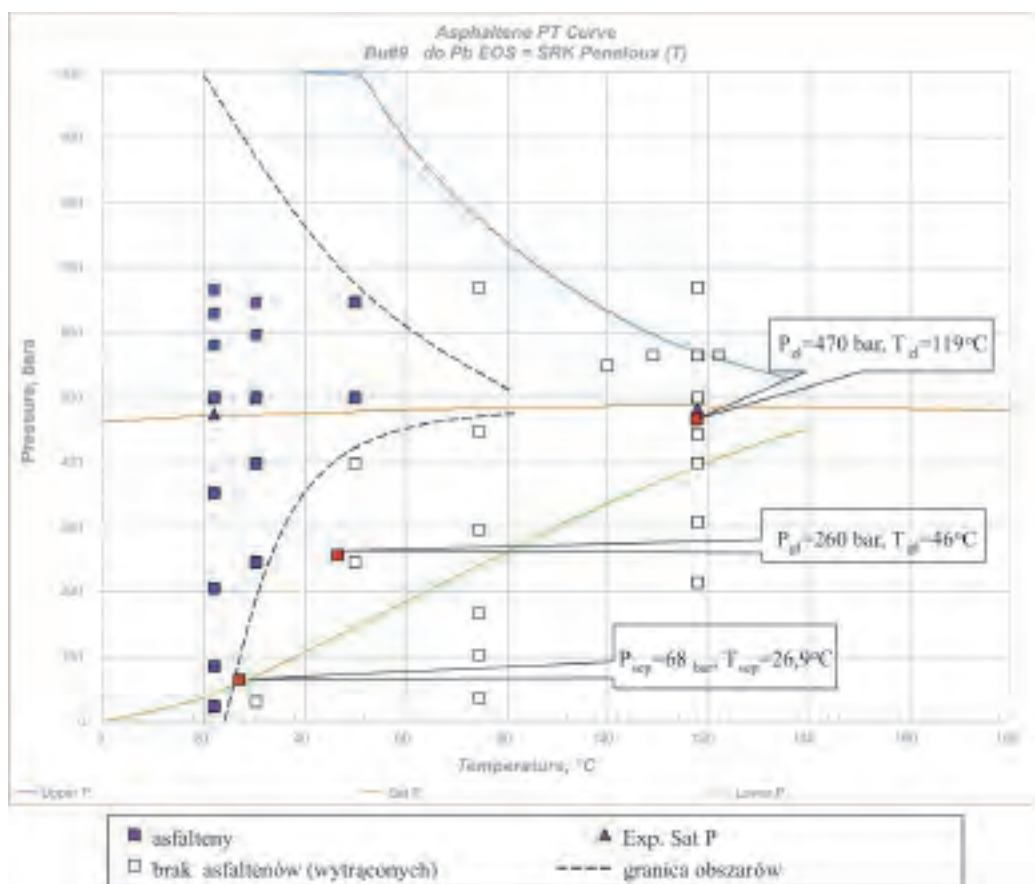
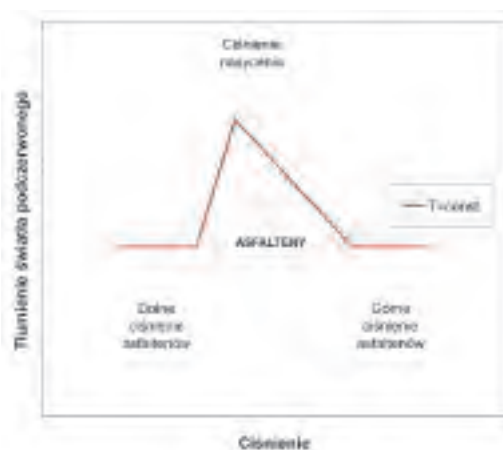
Rys. 9. Komory ciśnieniowe w powietrznej łaźni termodynamicznej – wziernik umożliwia obserwację próbki

asfalteny pojawiają się w ropie poniżej temperatury 60°C , natomiast zakres ciśnienia jest dość szeroki i wynosi nawet do 700 bar w temperaturze 20°C . Przeprowadzone badania doświadczalne potwierdziły zjawisko wytrącania asfaltenów w ropie naftowej z odwiertu B-9, jednak w nieco mniejszym zakresie niż wykazywały to symulacje dokonane programem

PVTsim. Najbardziej podatnym obszarem na występowanie tych zjawisk jest zakres temperatur poniżej 60°C . Po naniesieniu na powyższy wykres parametrów eksploatacyjnych złoża okazuje się, że wytrącaniem asfaltenów nie jest zagrożony odwiert, natomiast zjawisko to przebiega w instalacjach powierzchniowych, a szczególnie w ropociągach.



Rys. 10. Ropa z zawiesiną asfaltenową mocno tłumí promienie podczerwone



Rys. 11. Diagram fazowy ropy naftowej B-9 tworzącej flokulację asfaltenową, uwzględniający wyniki badań doświadczalnych metodą prześwietlania próbki ropy w podczerwieni oraz parametry eksploatacyjne złoża

Podsumowanie

Flokulacja asfaltenów może zachodzić zarówno w złożu, w odwiertach, jak i w rurociągach przesyłowych. Wykorzystując odpowiedni moduł oprogramowania PVTsim, możliwym jest określenie warunków fizycznych, w jakich zjawisko to jest wysoce prawdopodobne. Dla poprawnego określenia warunków flokulacji tą metodą niezbędna jest znajomość pełnego składu chemicznego płynów złożowych, ze szczególnym uwzględnieniem cięższych frakcji ropy naftowej.

Wyniki, określające możliwość flokulacji asfaltenów dla danego składu chemicznego ropy naftowej,

uzyskane metodą symulacyjną, powinny być potwierdzone metodami doświadczalnymi. W Instytucie Nafty i Gazu zbudowano stanowisko badawcze, w którym – prześwietlając badaną próbkę ropy naftowej strumieniem światła podczerwonego – można identyfikować warunki wzmożonej flokulacji asfaltenów.

Wykazano, że w złożach ropy naftowej Niżu Polskiego praktycznie w całym ciągu eksploatacyjnym istnieją warunki do flokulacji asfaltenów. Pokazane metody doświadczalne i symulacyjne pozwalają na określenie tych warunków, a w konsekwencji – miejsc potencjalnie zagrożonych asfaltenami.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Angulo R., et al.: *Experimental asphaltene participation study. Phenomenological behavior of Venezuelan live crude oils*. Rio de Janeiro, Brazil 1995.
- [2] Hirschberg A., et al.: *Influence of Temperature and Pressure on Asphaltenes Flocculation*. SPE paper 11202, 1982.
- [3] Pedersen K.S., Christensen P.L.: *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Taylor & Francis Group. New York 2006.



Doc. dr hab. inż. Jan LUBAŚ – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracownik naukowo-badawczy Instytutu Nafty i Gazu. Specjalizuje się w zagadnieniach technologii eksploatacji złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.



Mgr inż. Marcin WARNECKI – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, specjalność: gazownictwo ziemne. Pracownik laboratorium PVT Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu w INiG w Krośnie. Zajmuje się zagadnieniami inżynierii złożowej, eksploatacji, badaniami własności fazowych płynów złożowych i symulacjami procesów złożowych.