

Установление особенностей строения и состава сверхвязкой нефти в условиях паротеплового воздействия в присутствии минералов карбонатной породы

Investigating the structure and composition of heavy oil under thermal-catalytic treatment in presence of carbonaceous minerals

S.M. Petrov¹, D.A. Ibragimova¹, A.V. Vakhin¹, I.M. Zaidullin², G.R. Valieva², Z.R. Zakirova²

¹Kazan (Volga) Federal University, RF, Kazan

²Kazan National Research Technological University, RF, Kazan

E-mail: psergeim@rambler.ru, khalidina@mail.ru, vahin-a_v@mail.ru

Keywords: aquathermolysis, carbonaceous rock, calcite, dolomite, kaolin clay, pyrolusite, heavy oil

At present, great attention is paid to the study of the heavy crude oils and natural bitumens transformation occurring in the conditions of their extraction by steam-thermal methods acting on carbonate reservoir. The steam-assisted gravity drainage is a cost effective method for increasing the production of superviscous oil and providing access to reserves that were previously considered to be unrecoverable. Thermal methods of heavy oil recovery lead to various changes in the physical and chemical properties of the extracted crude oil. The same steam-thermal method can be highly efficient in certain reservoir conditions, while in others, its efficiency is zero or even negative. The knowledge of the peculiarities of the super-viscous oil structure and composition change after the steam-thermal method effect on the petroleum rock becomes necessary to select the most effective steam-thermal technology for specific conditions of the reservoir.

The paper considers the influence of rock-forming minerals on the physical and chemical properties of heavy crude oil under steam-stimulation. Biodegrade oil was performed in the presence of rock-forming additives among which are calcites, dolomite, kaolin clay and manganese oxide. In the experiments we varied temperature and pressure conditions. It was observed, that the temperature and pressure have a significant influence on the processes. The obtained samples after the steam-thermal stimulation characterizes by the lower structural and Newtonian flow viscosity, by great output of fuel and oil fractions than the heavy oil.

Resins converted into lighter components during the destruction. The steam stimulation destruction of high molecular compounds of oil occurs on the surface of the mineral additives with the large surface area of the catalyst capable of fiction. On the surface, additives partially structure a monomolecular surface layer with a decrease in entropy of the observed molecules. This leads to a shift in the equilibrium towards the unimolecular reaction of thermal decomposition of -C-C- bonds by radical chain mechanism. Thus, there are two competing mechanisms. On the one hand, the temperature increase raises processes of macromolecular compounds cracking, from the other hand growing temperature background in the absence of high pressure reduces the probability of adsorption on to the additive surface.

В условиях ухудшения структуры запасов традиционной нефти, одним из перспективных направлений наращивания ресурсной базы углеводородов в России становится освоение залежей нетрадиционного высоковязкого углеводородного сырья в карбонатных отложениях [1–4]. При этом особое внимание уделяется изучению химических превращений тяжелой нефти и природного битума в условиях паротеплового воздействия на карбонатные коллекторы. Применение тепловых методов может приводить к различным изменениям физико-химических свойств добываемой нефти [5–13].

В статье рассмотрены изменения химического строения и состава сверхвязкой нефти в результате паротеплового воздействия в присутствии минеральных соединений карбонатных пород-коллекторов при температурах 250–300 °С и давлениях до 1,6 МПа.

С.М. Петров¹, К.Т.Н.,
Д.А. Ибрагимова¹, К.Х.Н.,
А.В. Вахин¹, К.Т.Н.,
И.М. Зайдуллин²,
Г.Р. Валиева²,
З.Р. Закирова²

¹Казанский (Приволжский)

федеральный университет,

²Казанский национальный

исследовательский технологический университет

Адреса для связи: psergeim@rambler.ru,
khalidina@mail.ru, vahin-a_v@mail.ru

Ключевые слова: акватермолиз, карбонатная порода, кальцит, доломит, каолиновая глина, микропримеси породы, пиролюзит, тяжелая нефть

DOI: 10.24887/0028-2448-2018-x-xx-xx

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-60058, а также за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров

В экспериментах в качестве сверхвязкой нефти использована проба, отобранная из пермских отложений на Ашальчинском месторождении (Республика Татарстан). В поверхностных условиях (20 °С) плотность нефти составляет 0,9715 г/см³, вязкость – 2771 мПа·с. Содержание ароматических углеводородов и смолистоасфальтеновых соединений – более 50 %, серы – 2,8 %. Нефть характеризуется отсутствием н-алканов и преобладанием углеводородов изопреноидного строения C₁₄–C₂₀, в заметных концентрациях представлены трициклические терпаны C₂₃–C₂₈, пентациклические тритерпаны ряда гопана C₂₉–C₃₅, в меньшем количестве – стераны регулярно строения состава C₂₇–C₂₉.

В качестве добавок порообразующих минералов, моделирующих карбонатные породы, выбраны доломит (CaMg(CO₃)₂), кальцит (CaCO₃) и, с учетом повсеместного присутствия в породах-коллекторах глинистых минералов, обладающих каталитическим действием, каолинит. В качестве соединения, способного проявлять каталитические функции в реакциях превращения углеводородов нефти, использовался пиролюзит (MnO₂), наличие которого в породе предопределяет ее окислительно-восстановительный потенциал.

Таблица 1

Минерал	Размер частиц, 10 ⁻⁷ м	Доля, %
Доломит	1,7-3,6	52,8
	14,3-24,6	41,7
	65,6-89,8	8,2
Кальцит	2,22-2,93	8,4
	13,9-22,1	88,6
Каолинит	2,94-6,38	69,8
	0,53-0,85	30,2
Пирролюзит	4,36-7,18	87,5
	0,59-0,8	12,5

Таблица 2

Номер опыта	Состав образца	Давление, МПа	Температура, °С
1	Нефть + вода	1	300
2	Нефть + вода + ДОЛОМИТ + Кальцит	1,6	250
3	Нефть + вода + ДОЛОМИТ + Кальцит + пирролюзит	2	300
4	Нефть + вода + каолинит	1	300

Примечание. В опыте № 1 соотношение нефти и воды составляло 4 : 1; в опыте № 2 соотношение кальцит + доломит : нефть – 1 : 1; в опыте № 3 содержание пирролюзита – 2 %; в опыте № 4 содержание каолинита – 4 %.

Минеральные добавки в нефть вводили через водную фазу. Предварительно, механохимическим диспергированием на установке с частотой ультразвуковых волн 22 кГц и плотностью энергии 5 Вт/см увеличивали площадь поверхности минералов. Размеры частиц определяли на приборе SORBI-M (табл. 1).

Смеси для опытов получали смешиванием образца нефти с водой и минеральными добавками (табл. 2). Эксперименты проводили в изотермическом режиме в обогреваемом автоклаве объемом 2 л с электроприводной мешалкой и резервуаром для сбора конечного продукта. При этом была обеспечена возможность измерения и контроля расходов.

Состав конечных продуктов, полученных в результате проведения опытов, был проанализирован методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (рис. 1). Определялось содержание масел, состоящих из алканов, цикланов и моноароматических аренов, а также двух групп смол: 1) бензольных (нейтральных); 2) спирто-бензольных (кислых) смолы (смолы 2). Асфальтены выделяли 40-кратным объемом петролейного эфира.

В работе [2] сделано предположение, что снижение температуры и повышение давления в опытах приводит к адсорбции породообразующими минералами полярных компонентов органического вещества. В первую очередь на поверхности частиц адсорбируются несколько слоев молекул смол и асфальтенов, что приводит к уравниванию поверхностных сил и уменьшению поверхностного натяжения. Напротив, при повышенной температуре и пониженном давлении возникают десорбция, миграция полярных

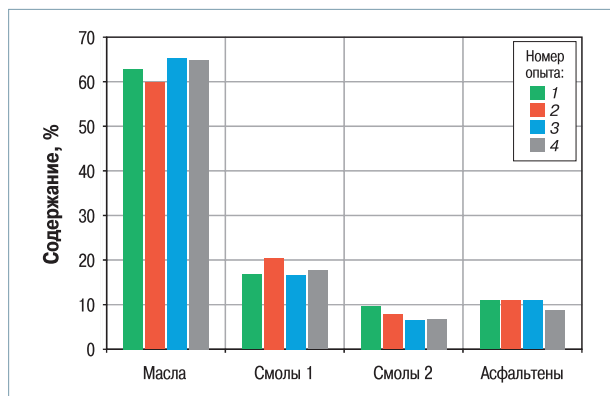


Рис. 1. Состав конечных продуктов, полученных в результате проведения опытов № 1-4

компонентов с поверхности частиц в мальтеновые углеводороды сверхвязкой нефти. Известно, что температура и давление существенно влияют на происходящие процессы [5, 7, 8]. С ростом температуры в конечном продукте преобладают газообразные углеводороды, происходит карбонизация конденсированных полициклических структур, увеличение давления ограничивает эти тенденции и приводит к накоплению в нефти легкокипящих углеводородов и компонентов группы масел (см. рис. 1).

В опытах № 2 и 4 существенно снижалось содержание смол и увеличивалось содержание масел. При проведении опыта со смесью, аналогичной смеси в опыте № 2 (с добавлением в нефть кальцита и доломита), при высоких температуре (300 °С) и давлении (2 МПа) удалялось значительное количество серы, а суммарное содержание смол практически не изменялось. В опыте № 3 при добавлении в реакцию смесь пирролюзита максимально возрастало содержание масел и уменьшалось содержание смол (см. рис. 1). Это может свидетельствовать о наличии каталитического эффекта оксида марганца.

Элементный состав нефти и конечных продуктов опытов определяли путем сжигания навесок на анализаторе СНН-3 при температуре 1000 °С (табл. 3). Атомное соотношение водорода и углерода рассчитывали по формуле

$$H / C = \frac{m_H}{M_H} / \frac{m_C}{M_C},$$

где m_H , m_C – масса соответственно водорода и углерода; M_H , M_C – молекулярная масса соответственно водорода и углерода.

Таблица 3

Образец	Содержание, %				H/C
	C	H	N	S	
Исходная нефть	80,595	12,865	0,43	2,815	1,92
Конечный продукт опыта:					
1	79,10	10,81	0,23	0,81	1,64
2	76,62	10,78	0,12	0,93	1,69
3	77,26	10,39	0,22	0,91	1,61
4	77,64	9,88	0,44	1,34	1,53

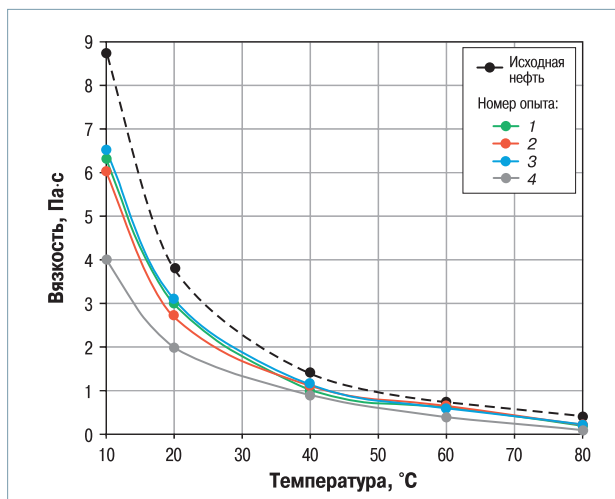


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости исходной нефти и конечных продуктов опытов № 1-4 от температуры

Преобразованные образцы отличаются от исходной нефти более низким показателем H/C .

Наименьшим выходом легких углеводородов характеризуется конечный продукт опыта № 3. В конечных продуктах опытов № 2 и 4 доля легких углеводородов увеличилась от 9,8 до 20–23,7 %.

Исходная смесь представляет собой трехфазную систему: твердая фаза – частицы породообразующих минералов, жидкая фаза – высоковязкая нефть, газовая фаза – пары воды. В такой системе преобладает физическая адсорбция. Минеральные частицы адсорбируют наиболее полярные компоненты нефти – смолистоасфальтеновые вещества, что частично уравнивает поверхностные силы и уменьшает поверхностное натяжение. Это способствует дополнительному выделению тепла. Для физической адсорбции благоприятными являются низкая температура и высокое давление. Далее с ростом температуры начинает преобладать химическая адсорбция. Смолистые соединения нефти вступают в химическое взаимодействие с асфальтенами и образуют на их поверхности сольватную оболочку, которая не позволяет асфальтенам адсорбироваться на поверхности минеральных добавок. Этим может объясняться незначительно изменение количества асфальтенов в продуктах опытов.

Уменьшение содержания смол в нефти на 10 % наблюдалось при проведении дополнительных экспериментов в присутствии доломита и кальцита при температуре 300 °C и давлении 1,2 МПа. Смолистые вещества в процессе деструкции образовывали более легкие компоненты, что подтверждалось увеличением содержания масел на 2–9 % и легкокипящих компонентов на 5–10 % в зависимости от условий экспериментов. При паротепловом воздействии деструкция высокомолекулярных соединений нефти происходит на поверхности минеральных добавок с большой площадью поверхности, способных проявлять каталитическую функцию. На поверхности добавок происходит частичная структуризация мономолекулярного поверхностного слоя с понижением энтропии адсорбированных молекул. Это приводит к смещению равновесия в сторону мономолекулярных

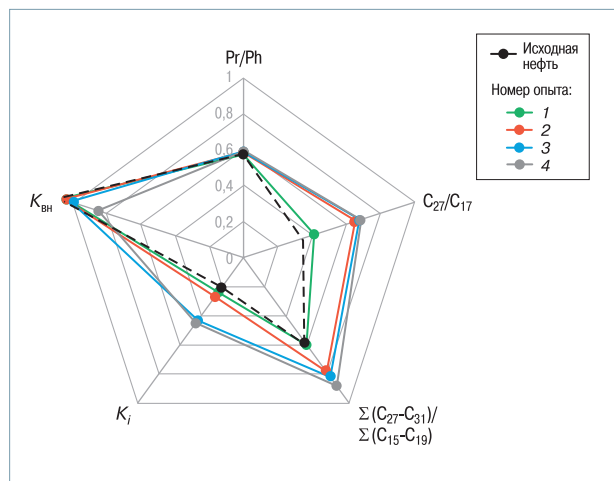


Рис. 3. Диаграмма, показывающая групповой состав нефти

реакций термического разложения $-C-C-$ связей по радикально-цепному механизму. При этом возникают два конкурирующих механизма: с одной стороны, повышение температуры усиливает процессы крекинга высокомолекулярных соединений нефти, с другой, – повышающийся температурный фон в отсутствие высокого давления снижает вероятность их адсорбции на поверхности минеральной добавки. В результате термокаталитического воздействия снижается вязкость нефти (рис. 2).

Геохимические параметры рассчитывались по данным исследования масляной фракции методом капиллярной газовой хроматографии (прибор «Кристалл 2000М») в режиме программирования температуры от 100 до 300 °C. В диапазоне температур от 100 до 150 °C температура в термостате изменялась со скоростью 10 °C/мин, в диапазоне от 150 до 300 °C – 3 °C/мин. В качестве газа-носителя использовали водород. Температура испарителя – 310 °C, температура детектора – 250 °C.

Конечные продукты опытов № 2-4 имеют довольно близкие коэффициенты нечетности $\frac{\sum(C_{27}-C_{31})}{\sum(C_{15}-C_{19})}$, которые составляют 0,8–0,9, значения этого коэффициента для продуктов опыта № 1 и исходной нефти ниже – 0,6 (рис. 3). Высокое значение $K_{вн}$ исходной нефти и продуктов опытов № 1–3 свидетельствует о высоком содержании в их составе высокомолекулярных n -алканов состава $C_{27}-C_{31}$. Для продуктов опыта № 4 $K_{вн}$ ниже (0,85), что указывает на высокое содержание низкомолекулярных n -алканов состава $C_{15}-C_{19}$.

Для оценки степени деструкции нефти использовался коэффициент изопреноидности K_i , характеризующий изменение концентрации основных изопреноидных алканов пристана (Pr) и фитана (Ph), выкипающих в области температур кипения n -алканов состава $n-C_{17}$ и $n-C_{18}$. Увеличение коэффициента K_i в конечных продуктах опытов № 3 и 4 (см. рис 3) обусловлено присутствием в исходной смеси каталитически активных добавок: соответственно пирролизита и каолинита. Необходимо отметить, что, несмотря на высокие температуру и давление, отношение Pr/Ph остается постоянным, что свидетельствует о термической устойчивости этих соединений.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что чем выше полярность компонентов смеси и больше удельная поверхность минеральной добавки, тем выше конверсия высокомолекулярных соединений сверхвязкой нефти. На состав преобразованной нефти существенно влияют температура и давление. При этом можно с уверенностью говорить о том, что породообразующие минералы в выбранных термодинамических условиях в меньшей степени, чем температура и давление, влияют на изменение компонентного состава сверхвязкой нефти.

Список литературы

1. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах / Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Б.В. Успенский. – М.: ГЕОС, 2015. – 343 с.
2. *Changes of Asphaltenes' Structural Phase Characteristics in the Process of Conversion of Heavy Oil in the Hydrothermal Catalytic System*/G.P. Kayukova, A.T. Gubaidullin, S.M. Petrov (et al.) // *Energy Fuels*. – 2016. – № 30. – С. 773–783.
3. Исследование реологических свойств продуктов термической обработки битуминозной нефти в присутствии породообразующих минералов/ С.М. Петров, Я.И.И. Абделсалам, А.В. Вахин (и др.) // *Химия и технология топлив и масел*. – 2015. – № 1(587). – С. 79–82.
4. *Акватермолиз высоковязкой нефти в присутствии нефтерастворимого катализатора на основе железа*/ А.В. Вахин, С.А. Ситнов, И.И. Мухаматдинов (и др.) // *Химия и технология топлив и масел*. – 2017. – № 5. – С. 24–28.
5. *Geothermal conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the presence of homogeneous oxidation catalysts*/S.M. Petrov, D.A. Ibragimova, A.G. Safiulina (et al.) // *Journal of Petroleum Science and Engineering* – 2017. – V. 159. – P. 497–505.
6. *Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil with Iron Tris(acetylacetonate): Changes of Heavy Oil Composition and in Situ Formation of Magnetic Nanoparticles*/ A.V. Galukhin, A.A. Erokhin, Y.N. Osin, D.K. Nurgaliev // *Energy Fuels*. – 2015. – №. 29. – P. 4768–4773.
7. *Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х.* Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53. – № 5. – С. 337.
8. *Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации*/Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова (и др.)// *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84. – № 11. – С. 1145–1175.
9. *Изменение характеристик сверхвязкой нефти в присутствии минеральных добавок карбонатной породы*/С.М. Петров, Д.А. Ибрагимова, Я.И.И. Абделсалам (и др.) // *Нефтяное хозяйство*. – 2016. – № 2. – С. 82–85.
10. *Влияние породообразующих и каталитических добавок на преобразование тяжелой высоковязкой нефти*/ С.М. Петров, Д.А. Ибрагимова, Я.И.И. Абделсалам, Г.П. Каюкова // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 24–29
11. *Structural changes of heavy oil in the composition of the sandstone in a catalytic and non-catalytic aquathermolysis*/ S.A. Sitnov, D.A. Feoktistov, M.S. Petrovina (et al.)// *International Journal of Pharmacy and Technology*. – 2016. – № 8(3). – P. 15074–15080.

12. *Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G.* Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review//*Energy Fuels*. – 2010. – № 24.– P. 2809–2816.

13. *Каталитическое облагораживание высоковязкой нефти месторождения Бока де Харуко при паротепловой обработке с использованием катализаторов на основе металлов переходных групп*/С.И. Кудряшов, И.С. Афанасьев, О.В. Петрашов (и др.) // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. – № 8. – С. 30–34.

References