

УДК 622.276.42:542.943

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТИ НА ПОРОДЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ДЛЯ ПРОЕКТОВ ЗАКАЧКИ ВОЗДУХА

А. С. Ушакова

ОАО «Зарубежнефть», *paravoz-s@yandex.ru*

В работе рассматривался вопрос — может ли порода быть катализатором окисления нефти. По результатам кинетических экспериментов показано, что порода в основном действует как адсорбент высокомолекулярных соединений — ингибиторов начальных стадий окисления. Окисление нефти в присутствии породы идет более интенсивно, подобно окислению нефтяных парафинов, что наблюдается для легкой нефти при небольших нефтенасыщенностях. При увеличении нефтенасыщенности этот эффект пропадает, что свидетельствует о достижении предела адсорбции.

*Ключевые слова:* закачка воздуха, окисление нефти, дифференциальная сканирующая калориметрия, предел адсорбции, катализатор, ингибитор.

## CRUDE OIL AND CORE OXIDATION IN PRESENCE BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY FOR AIR INJECTION PROJECTS

A. S. Ushakova

JSC “Zarubezhneft”, *paravoz-s@yandex.ru*

The present work is devoted to the question — is the core material a catalytic agent for crude oil oxidation. It is shown that core act mainly as an adsorbent of macromolecular oil components — the inhibitors of initial studies of oxidation. The presence of core improves oil oxidation and makes it similar to paraffin oxidation, which is observed for low oil saturation. This effect disappears with oil saturation increase and adsorption limit is reached.

*Keywords:* high pressure air injection, oil oxidation, differential scanning calorimetry, adsorption limit, catalyst, inhibitor.

### Введение

При закачке воздуха на нефтяных месторождениях важным фактором, является исследование процесса окисления. Контакт в нефти с воздухом в пласте происходит на поверхности пористой среды. Поэтому влияние породы на процесс окисления является важным вопросом. Влияние породы на процесс окисления упоминается во многих работах.

В «Настольной книге по термическим методам» [1] упоминается о том, что в породе коллектора часто содержатся катализаторы окисления — переходные металлы (Cu, Ni и др.), которые ускоряют окисление. Также сказано, что способность к окислению возрастает при большой удельной поверхности породы, например в глинистых средах [5]. В экспериментах по окислению нефти на породе в адиабатическом калориметре показано замедление начальных стадий окисления в присутствии породы, что скорее всего связано с теплоемкостью породы, а не с реакционной активностью нефти. Содержание в глинах песка увеличивает тепловой выход на стадии высокотемпературного окисления и не влияет на начальные стадии процесса [2]. В работе [6] сказано, что наличие глинистой и алевролитовой фракции увеличивает количество топлива. В этой же работе при добавлении железа и солей олова в экспериментах по горению наблюдалось увеличение потребления кислорода, также вызванное увеличением количества топлива. В работе [4] приведены результаты исследования кинетики окисления нефти и нефти на карбонатной породе. Наличие породы приводило к снижению энергии активации и скорости реакции высокотемпературной стадии окисления. В работе [3] водные растворы катионов оксидов металлов закачивались внутрь трубы горения и адсорбировались на породе, после чего труба насыщалась нефтью с целью исследования горения в присутствии катализаторов. Было получено более полное окисление, увеличение теплового выхода реакции и снижение энергии активации. Для легкой нефти, горение без катализатора не наблюдалось, при добавлении оксида металла за счет увеличения количества топлива горение стабилизировалось.

## Результаты экспериментов

Исследование влияния породы проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления (ДСК). Достоинством ДСК является его точность (мощность, выделяемая за счет разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения, экспериментально измеряется с точностью до 0,01 мкВт) и малая величина навески (0,1 мг). Что позволяет исследовать переходные процессы.

Многочисленные эксперименты по окислению нефти на породе показали, что сравнивать кинетические кривые окисления чистой нефти и нефти на породе некорректно: так как изменение массы образца при внесении породы, более развитая поверхность, пористость, теплопроводность полностью меняют условия проведения эксперимента.

Целью настоящих экспериментов было выявление влияния породы на окисление нефти – играет ли порода роль ингибитора или катализатора в реакции окисления. Раздельно исследовалось возможное каталитическое влияние породы на окисление нефти и ингибирующее влияние некоторых нефтяных компонентов на процесс окисления, подавляемое породой.

Для поиска критериев сравнения система нефть+порода сначала разделялась с помощью введения чистого углеводорода (гексадекана), проводились исследования механизма реакции окисления:

- гексадекана кислородом воздуха – изучались особенности начальных стадий окисления,
- гексадекана на породе - изучалось влияние породы на окисление чистых углеводородов,
- смеси гексадекана с нефтью – изучалось влияние нефти на начальных стадиях окисления,
- и, наконец, нефти на породе.

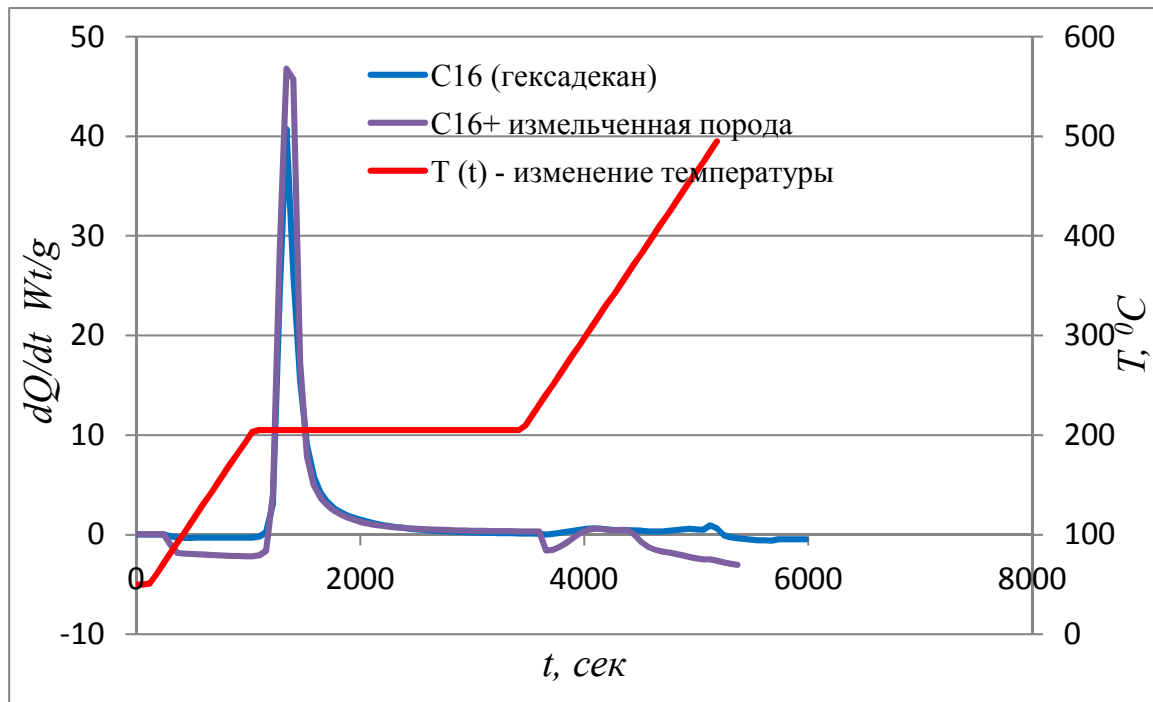
Перед началом окисления нефти на керне необходимо определить входит ли в состав породы твердая органическая составляющая (кероген), так как его наличие может существенно повлиять на параметры процессов окисления. Так как исследование керогена не было целью настоящей работы, порода перед началом экспериментов очищалась путем окисления или бескислородного нагрева на ДСК. В экспериментах отношение молотой породы к нефти по массе составляло 15/1, соотношение выбиралось в соответствии с нефтенасыщенностью пластов исследуемого месторождения.

Были проведены эксперименты с легкой нефтью западной Сибири (плотность 820 кг/м<sup>3</sup>, вязкость 1-2 сП, содержание смол 7-9%, асфальтенов 1-2 %), порода – терригенный коллектор. Исследования проводились в температурном интервале 180-250 °С с постоянным нагревом образцов и с выходом на изотермический режим с целью наблюдения временной зависимости развития цепей по радикально-цепному механизму. Сравнивались кривые тепловыделения на начальных стадиях реакции, так как и каталитическое и ингибирующее действие породы должно проявляться именно на стадии зарождения цепей.

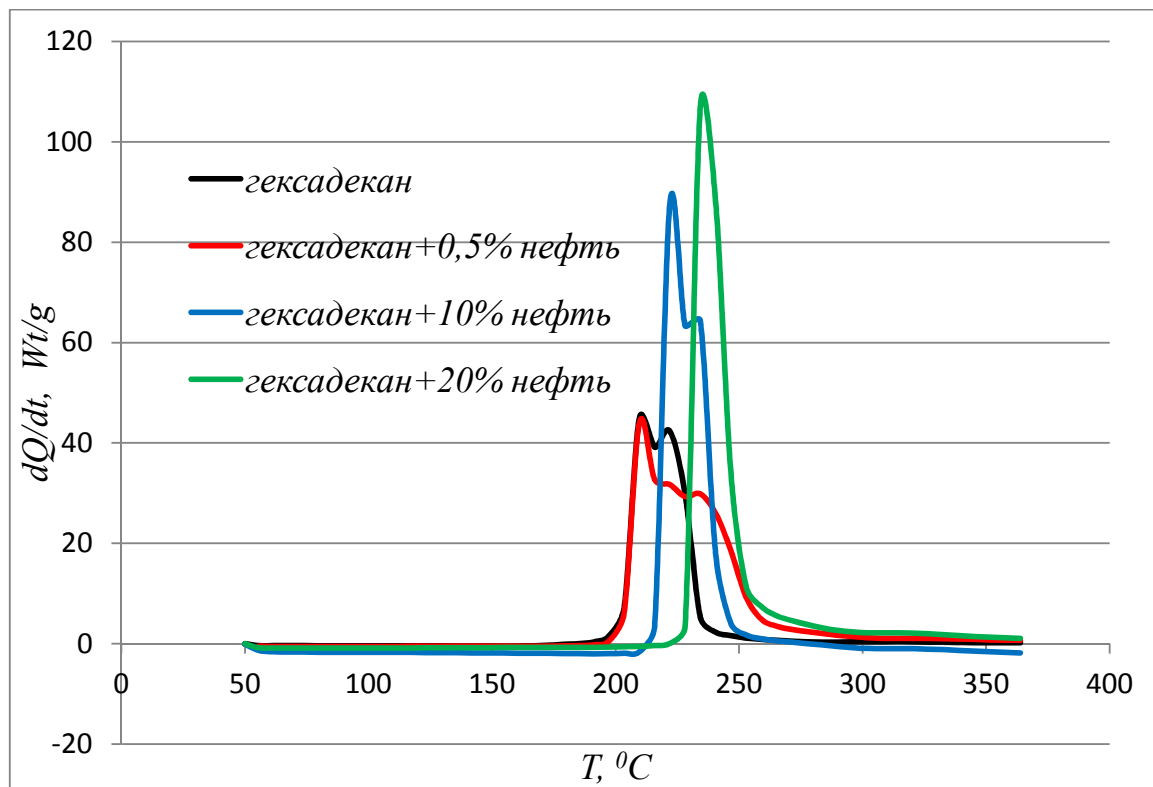
Сначала исследовались окисление индивидуального углеводорода (гексадекана). На рисунке 1 показано окисление гексадекана и гексадекана на керне при постоянном нагреве и последующей изотермической выдержке при 205 °С. Скорости начальных стадий тепловыделения гексадекана на породе и без нее практически полностью совпадают, что позволяет сделать вывод об отсутствии каталитического влияния породы на окисление гексадекана.

Далее были исследованы растворы нефти в гексадекане различной концентрации (рисунок 2). На рисунке видно характерное ингибирующее воздействие добавки нефти на процесс окисления гексадекана. Увеличение концентрации нефти в гексадекане приводит к смещению реакции окисления в область более высоких температур и увеличению теплового выхода, что позволяет сделать предположение о наличии в нефти ингибиторов, начальной стадии окисления (ингибиторами, как будет показано ниже в нефти являются тяжелые соединения – асфальтены, некоторые смолы).

Эксперименты окисления нефти, адсорбированной на породе, показывают, что на начальной стадии процесс окисления нефти на породе протекает более интенсивно, чем чистой нефти (рисунок 3б). Характер окисления на породе имеет более выраженный выход тепла на начальной стадии (200-250 °С) и разделение первого пика на два участка тепловыделения, нехарактерного для окисления жидкой нефти (рисунок 3а).



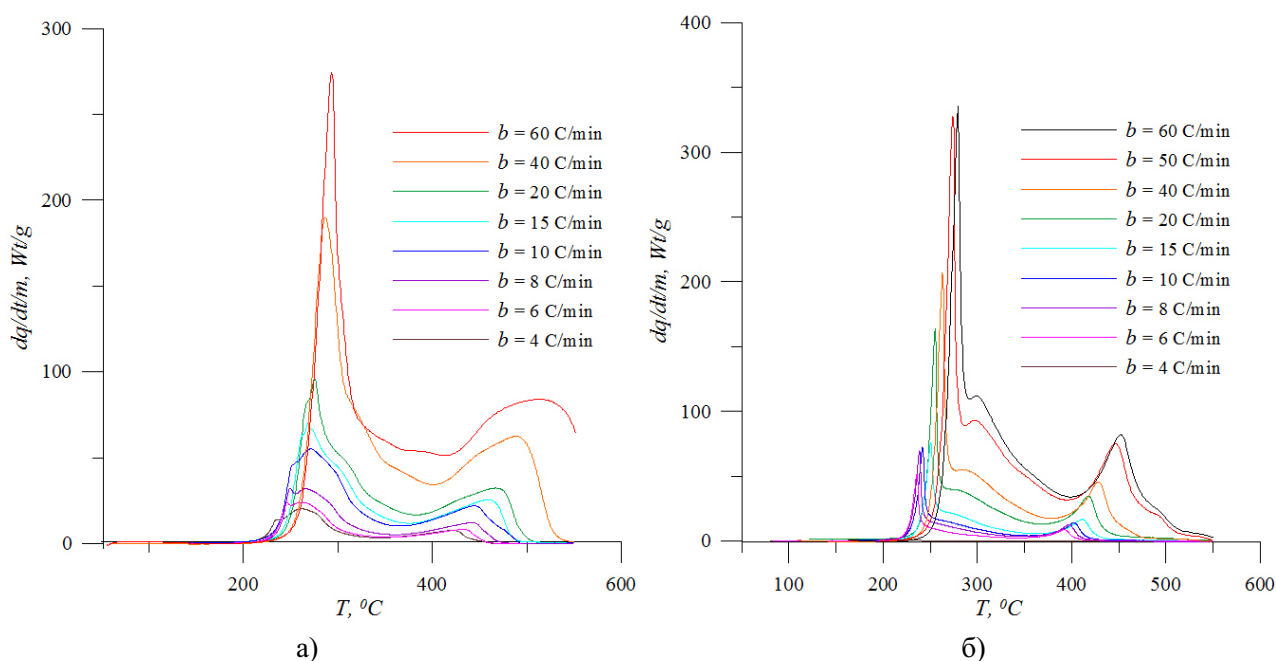
**Рис. 1.** Кинетические кривые окисления гексадекана и гексадекана на породе при постоянном нагреве с изотермической выдержкой при 205 °С при давлении 5 МПа.



**Рис. 2.** Кинетические кривые окисления гексадекана и растворов гексадекана с нефтью различной концентрации при давлении 5 МПа.

Это можно связать с адсорбцией каких-либо углеводородных молекул на поверхности зерен породы, которые являются ингибиторами окисления других более легких углеводородных молекул, участвующих в начальных стадиях окисления. Чем длиннее углеводородные цепочки, тем легче происходит их адсорбция. Наличие развитой поверхности в породе (поверхности пор) ускорят процесс

адсорбции. Во время окисления кислород, присоединяясь к длинным углеводородным цепочкам, увеличивает их полярность, из-за чего процесс адсорбции также ускоряется. При этом состав жидкой нефтяной фазы становится легче за счет вывода из жидкой фазы тяжелых соединений.



**Рис. 3.** Кинетические кривые окисления легкой нефти при давлении 5 МПа и различных скоростях нагрева, а – чистой б – на керне.

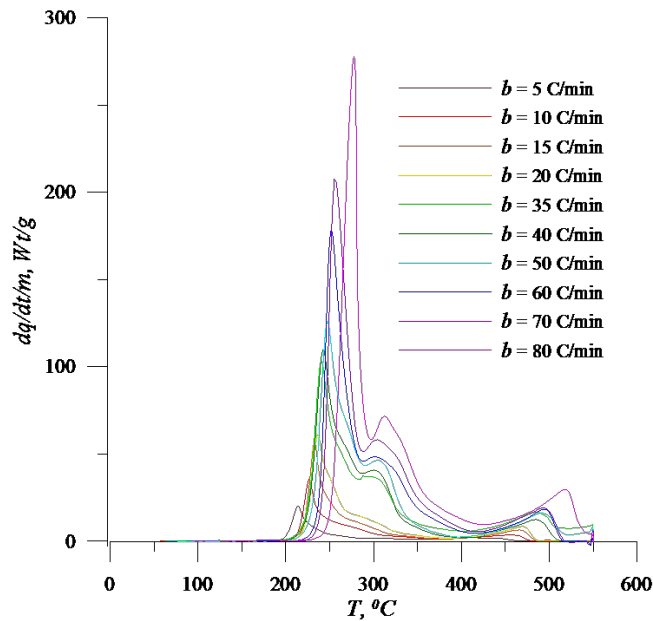
Предположительно характер окисления должен быть различным для углеводородных молекул разного строения. Нефть по групповому составу разделяют на парафины, ароматические соединения смолы и асфальтены. Самыми легкими и активными на начальных стадиях окисления являются парафины. Остальные группы содержат циклические и ароматические соединения, склонные к адсорбции, особенно в случае большой молекулярной массы. Поэтому логично предположить, что в присутствии породы парафины, наименее склонные к адсорбции, окисляются первыми на начальных стадиях процесса. При более высокой температуре начинают окисляться адсорбированные молекулы.

На рисунке 4 представлены кинетические кривые окисления жидких нефтяных парафинов (без породы, в жидкой фазе) выделенных из нефти.

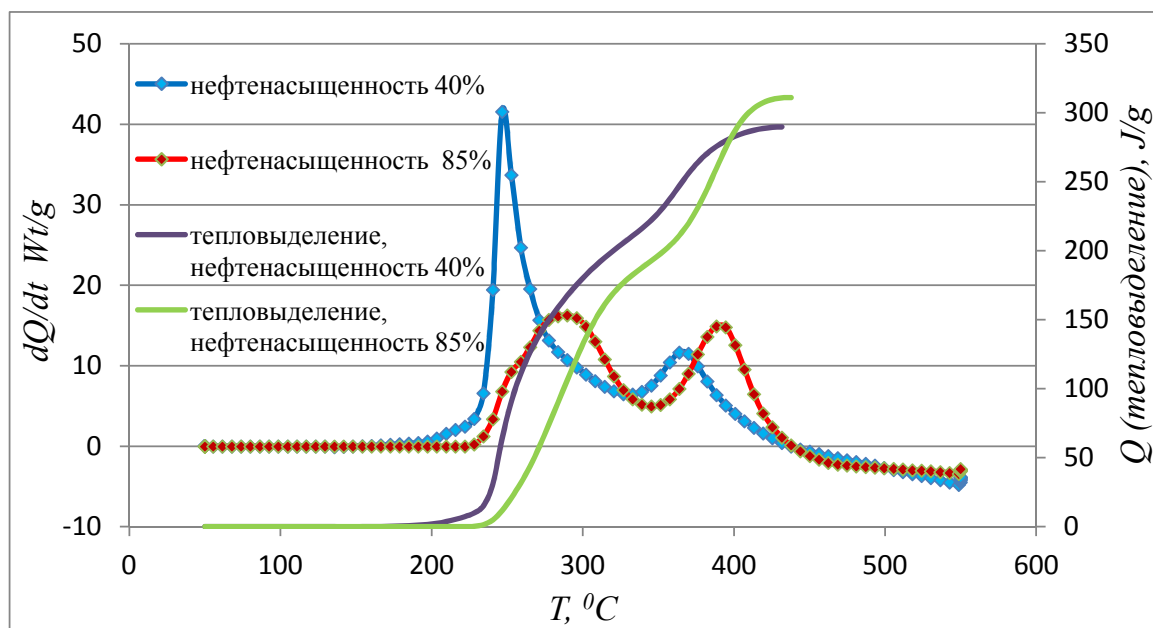
Начальные стадии окисления (первый пик 200-250 °С) практически идентичен для окисления жидких парафинов и нефти, адсорбированной на породе (рисунки 3б и 4), что подтверждает предположение об адсорбции тяжелых соединений на зернах породы и ограничении их влияния на процесс окисления легких соединений (парафинов). Второй пик (400-550 °С) для нефти на породе выше, чем для парафинов, так как в этом температурном диапазоне окисляются адсорбированные на породе тяжелые компоненты. Сравнивая величины пиков в области (400-550 °С) для нефти и парафинов, можно оценить количество тяжелых компонентов, которые обычно относят к топливу для внутрискластового горения.

Предположение об адсорбции тяжелых компонентов на породе подтверждает еще и зависимость характера кривых окисления от нефтенасыщенности (количества нефти на породе). При увеличении нефтенасыщенности эффект ускорения реакции окисления на породе пропадает, что может быть объяснено достижением максимально возможной адсорбции ингибиторов окисления на поверхности породы, после чего ингибиторы перестают адсорбироваться, и участвуют в начальных стадиях реакции, замедляя их. Увеличение нефтенасыщенности выше 55-60% приводит к увеличению образования кокса, что отображено на рисунке 17.

Были получены и другие результаты, свидетельствующие об адсорбции ингибиторов окисления на породе. В зависимости от условий проведения эксперимента: нефтенасыщенности и состава нефти и даже скорости нагрева образца, кинетические кривые окисления нефти на породе могут менять свои характеристики – с легкой нефти (первый пик выше второго) на тяжелую (второй пик выше первого).



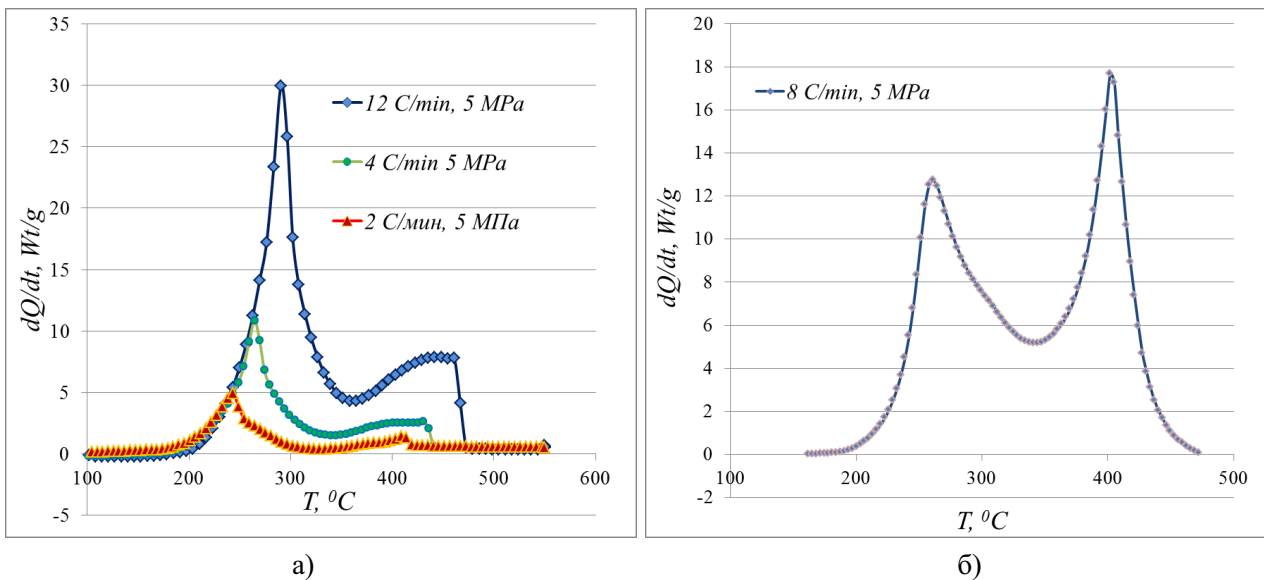
**Рис. 4.** ДСК исследования окисления жидких нефтяных парафинов при давлении 5 МПа и различных скоростях нагрева.



**Рис. 5.** Кинетические кривые окисления и интегральные кривые тепловыделения для нефти на породе при различной нефтенасыщенности и давлении 5 МПа.

На рисунке 6 показаны кривые окисления для легкой нефти одного из месторождений Ямало-Ненецкого Автономного Округа. Для чистой нефти проведенные эксперименты показывают, что нефть легкая, основное количество тепла выделяется в низкотемпературной области (200-350 °С). При наличии породы, форма и величина пиков тепловыделения изменяется в сторону увеличения второго пика, нефть меняет свои характеристики с легкой на тяжелую.

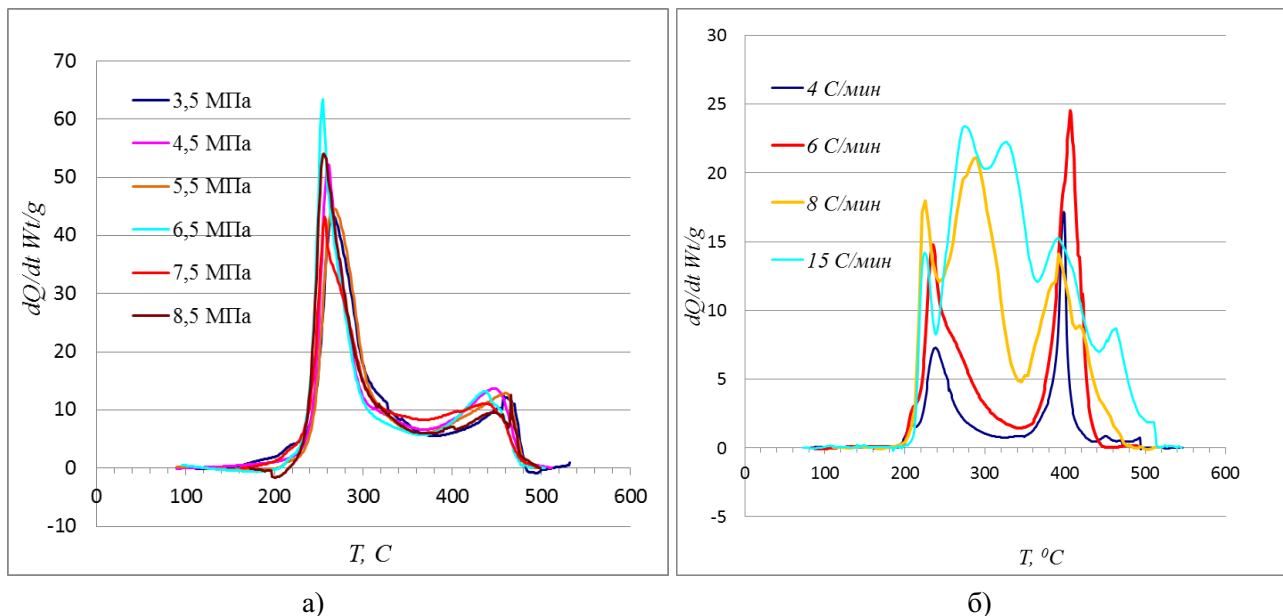
Такая тенденция характерна для смолистой нефти, для которой при нагреве и контакте с воздухом происходит переход смол во вторичные асфальтены. Данная нефть содержит 5-15% смол и 3-14% асфальтенов. Предположительно при нагреве в присутствии породы окисленные смолы адсорбируются на породе, достигают максимально возможной адсорбции, поэтому не очищают нефть от ингибиторов окисления, как для легкой Западно-Сибирской нефти, а увеличивают количество топлива и изменяют характеристики горения в сторону доминирования реакций высокотемпературного горения, что харак-



**Рис. 6.** Кинетические кривые окисления чистой нефти (а) и нефти на породе (б) месторождения ЯНАО при давлении 5 МПа.

терно для процесса горения тяжелой нефти.

Аналогичная картина наблюдалась и для нефтей других месторождений с повышенной вязкостью. Для сравнения и демонстрации особенностей окисления смолистой нефти приведены кинетические закономерности окисления смолистой нефти 13 %, одного из месторождений республики Беларусь. Нефть достаточно легкая – 860 кг/м<sup>3</sup>, порода – карбонат. При окислении чистой нефти при не больших скоростях окисления, она ведет себя как легкая (основной пик тепловыделения - первый) (рисунок 7а).



**Рис. 7.** Кинетические кривые окисления смолистой нефти при давлениях 1-8,5 МПа и скорости нагрева 10 °С/мин (а), нефти на породе при давлении 5 МПа и скоростях нагрева 4-15 °С/мин.

При окислении нефти на породе (нефтенасыщенная порода) соотношение площадей пиков изменяется в сторону увеличения второго пика, достаточно быстро достигается предел максимально возможной адсорбции и окисленные соединения начинают откладываться пленками, наращивая толщину адсорбированного слоя. Доступ воздуха к внутренним слоям нефти при этом ограничен, из-за чего происходит частичный бескислородный крекинг нефти, переход смол во вторичные асфальтены.

На кинетических кривых проявляется зависимость характера окисления от скорости нагрева нефти (фактически от того, насколько кислород имеет доступ ко всему объему нефти). Много пиков на кинетической кривой, рисунок 7б, соответствуют сгоранию тяжелых соединений, отложенных на породе в виде пленок. Увеличение площади второго пика пропорционально увеличению топлива, окисляющегося в высокотемпературном режиме. Поэтому нефть, хотя и легкая при обычном окислении, в пласте на породе будет проявлять себя как тяжелая, с большим количеством коксового остатка, высокой температурой его полного сгорания (350-500 °С).

#### **Выводы:**

В работе экспериментально, методом дифференциальной сканирующей калориметрии, показано разделение нефти на породе на парафиновые углеводороды, участвующие в начальных стадиях окисления и тяжелый остаток, адсорбирующийся на породе и участвующий в формировании топлива для высокотемпературного горения.

При адсорбции ингибиторов нефть ведет себя как более легкая, при этом ускоряются начальные стадии окисления, что не имеет отношения к каталитическому влиянию породы. Эффект породы при большой нефтенасыщенности для начальных стадий окисления пропадает за счет достижения предела адсорбции. Для смолистых и тяжелых нефтей при окислении на породе происходит отложение окисленных соединений и увеличение тепловыделения в высокотемпературной области.

**Благодарности:** Автор выражает благодарность тепловой лаборатории ОАО «ВНИИнефть» и Шереметьеву Н.В. за совместную работу, предоставленные экспериментальные данные и ценные рекомендации.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи. М : Недра, 1988. 422 с.
2. Graves M., Osindero A., Rathbone R. R. Influence of Reservoir Rock and Fluids on Crude Oil Oxidation Using ARC // Chemical Engineering Research and Design. 2000. Vol. 78, no. 5. P. 715–720.
3. He B., Chen Q., Castanier L. M., Kavscek A. R. Improved In-Situ Combustion Performance With Metallic Salt Additives // SPE Western Regional Meeting, 30 March-1 April 2005 : SPE-93901 Conference Paper. Irvine, California : Society of Petroleum Engineers, 2005. P. 1–17.
4. Saraji S., Sharif U., Kharrat R., Razzaghi S., Taghikhani V. Kinetic Study of Crude-Oil Combustion in the Presence of Carbonate Rock // SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, 11-14 March 2007 : SPE-105112 Conference Paper. Manama, Bahrain : Society of Petroleum Engineers, 2007.
5. Sarathi P. S. In-situ combustion handbook – principles and practices. Bartlesville : BDM Petroleum Technologies, 1999. 424 p.
6. Shyamol C. D. A study of oxidation reaction kinetics during an air injection process : A thesis for the degree of Master of Engineering Science / C. D. Shyamol ; The University of Adelaide. Adelaide, Australia, 2009. 15 p.