

УДК 622.276

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ SARA-КОМПОНЕНТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2020 г. Shuai Zhao^{1,2,*}, Wanfen Pu^{1,2}, Jing Huo³, Jingjun Pan³, Mikhail A. Varfolomeev²

¹State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 China

²Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

³Research Institute of Technology, Petrochina Xinjiang Oilfield Company, Xinjiang, 834000 China

*E-mail: zsz77816@163.com

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Изучено взаимное влияние насыщенных углеводородов (S), ароматических соединений (Ar), смол (R) и асфальтенов (A) на поведение и кинетику окисления тяжелой нефти. Показано, что заметное взаимное влияние SARA-компонентов наблюдалось уже во время низкотемпературного окисления (НТО). Взаимное влияние SARA-компонентов стало более существенным в области высокотемпературного окисления (ВТО) и заметно усиливало тепловой эффект в этой области, что позволило спрогнозировать тепловой эффект, основываясь на данных отдельно взятых SARA-компонентов. Согласно результатам кинетических расчетов предполагалось, что взаимодействия между SARA-компонентами оказывают незначительное влияние на реакционную способность нефти во время стадии НТО, однако, в зоне ВТО взаимодействия заметно увеличили реакционную способность нефти.

Ключевые слова: взаимное влияние, SARA-компоненты, кинетика, тяжелая нефть, окисление

DOI: 10.31857/S0028242120060180

В последние годы большое внимание уделяется разработке месторождений тяжелой нефти в связи с резко снижающимися темпами добычи легкой нефти. Было показано, что из общепринятых методов увеличения нефтеотдачи (МУН), внутрипластовое горение (ВПГ) является перспективным методом добычи нефти, который, как известно, в 2–4 раза более энергоэффективен по сравнению с традиционным методом закачки пара [1]. Однако, на сегодняшний день, большая часть проектов с применением внутрипластового горения не увенчалась успехом, в основном по причине недостатка знаний о механизме и кинетике горения сырой нефти [2, 3].

Любой образец сырой нефти можно разделить на четыре основных фракции: насыщенные углеводороды (S), ароматические соединения (Ar), смолы (R) и асфальтены (A) (SARA-компоненты) [4, 5]. Сообщается, что взаимодействия между SARA-компонентами оказывают значительное влияние на реакции окисления сырой нефти [5–7]. Например, Liu с соавт. [6] отметили, что при смешении насыщенной фракции со смолами пик низкотемпературного окисления (НТО) сдвинулся в более высокие температурные диапазоны, а двух-

стадийная потеря массы в области ВТО сменилась на одностадийную. Кроме того, Zhao с соавт. [7] пришли к выводу, что взаимное влияние SARA-компонентов на стадии НТО приводит к явному ингибирующему эффекту процесса окисления, тогда как Yuan с соавт. [8] сообщили, что стадия НТО для всех фракций протекает независимо друг от друга.

Приведенный краткий обзор подтвердил, что в отношении взаимодействий между SARA-компонентами имеются определенные расхождения, которые, как полагалось, были в основном вызваны различными экспериментальными методами и сложным непостоянным химическим составом сырой нефти. Следовательно, по-прежнему необходимы дополнительные исследования для более четкого понимания взаимодействий между SARA-компонентами. В этой работе с помощью термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были впервые исследованы характеристики окисления образца тяжелой нефти и ее отдельных SARA-компонентов. Также было тщательно изучено их взаимное влияние на механизм и кинетику окисления данной нефти.

Таблица 1. Содержание SARA-компонентов и основные характеристики исследуемой тяжелой нефти

Плотность, г/см ³ , 20°C	Вязкость, мПа с, 50°C	SARA-компоненты, мас. %				Элементный состав, мас. %				
		насыщенные УВ	ароматич. соединения	смолы	асфальтены	С	Н	О	N	S
0.9401	810	50.17	30.03	15.37	4.43	80.29	13.08	2.98	0.81	0.73

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Образец нефти был отобран с месторождения Синьцзян в Китае. В табл. 1 приведено содержание каждого SARA-компонента, а также плотность, вязкость и элементный состав исходной нефти. Эксперименты по выделению SARA-компонентов проводились 5 раз в соответствии с промышленным стандартным методом China Petroleum NB/SH/T 0509-2010. Ошибка в определении массовой доли каждого SARA-компонента в пяти экспериментах составляла менее ± 0.2 мас. %.

ТГ-ДСК анализ. Для исследования и характеристики процессов окисления нефти и ее отдельных SARA-компонентов были использованы термогравиметрический анализатор TG209F3 и дифференциальный сканирующий калориметр DSC214 от NETZSCH. Описание методики и условий проведения экспериментов: масса навески составляла 5 мг; скорость нагрева составляла 3°C/мин, а скорость потока воздуха – 50 мл/мин; образец нагревали от 40 до 600°C. Перед выполнением всех экспериментов оборудование было откалибровано согласно методам, описанным в источниках [8, 9]. Испытания проводились не менее двух раз с целью обеспечения воспроизводимости и точности экспериментальных данных.

Кинетические расчеты. В этом разделе для определения кинетических параметров, таких как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, использовались данные ДСК-экспериментов в сочетании с широко используемым уравнением Аррениуса. Окончательная форма уравнения Аррениуса может быть выражена в виде уравнения (1) [10]:

$$\lg\left(\frac{dHt/dt}{H}\right) = \lg A - \frac{E}{2.303RT}. \quad (1)$$

Построение линейного графика в координатах $\lg(dHt/dt/H)$ от $1/T$ позволяет найти значение энергии активации из наклона полученных прямых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление тяжелой сырой нефти и ее SARA-компонентов. Перед анализом процессов окисления сырой нефти необходимо кратко описать пути их протекания. По мнению многих исследователей, основными путями реакции являются при-

соединение кислорода с образованием гидропероксидов, а также реакции их дальнейшей изомеризации и разложения [11–13]. Образующийся после НТО остаток на стадии осаждения топлива (ОТ) подвергается сложным реакциям термоокислительного крекинга с образованием кокса. Что касается ВТО, в этой зоне основным процессом является сгорание образованного кокса.

На рис. 1 показаны ТГ/ДТГ-профили нефти и ее отдельных SARA-компонентов. В соответствии с литературными данными [7, 11] процесс постепенного окисления подобных образцов в соответствии с положением пиков ДТГ можно разделить на три основных этапа: НТО, ОТ и ВТО. В табл. 2 представлены температуры пиков ДТГ для каждой стадии и соответствующие им значения потери массы. Из рис. 1 и табл. 2 видно, что значения потери массы на стадии НТО для каждой фракции и образца нефти убывают в следующем ряду: насыщенные УВ (95.9%) > нефть (65.4%) > ароматические соединения (55.8%) > смолы (23.9%) > асфальтены (6.5%). Таким образом, потеря массы на стадии НТО у нефти в основном обусловлена содержанием в ней легких насыщенных фракций и их испарением. Видно, что насыщенная фракция была подвержена наиболее высокой потере массы в области НТО и почти не вносила вклад в областях ОТ и ВТО. Все остальные фракции показали значительную потерю массы в зоне образования топлива. Было показано, что ароматические вещества, смолы и асфальтены, содержащиеся в исходной нефти, являлись основными источниками образующегося на стадии ОТ кокса. Что же касается области ВТО, потеря массы у смол и асфальтенов в этой зоне была намного больше, чем для нефти, ароматической и насыщенной фракций, что в основном было следствием сгорания большого количества кокса, образующегося в области ОТ, как было сказано выше.

На рис. 2 показаны ДСК-кривые нефти и ее SARA-фракций. В табл. 3 представлены температуры пиков и суммарное тепловыделение для образцов. Для нефти температура пика и тепловой эффект в зоне ВТО составляли 6.0 мВт/мг и 12.023 кДж/г соответственно, что очевидно, выше, чем для зоны НТО (1.9 мВт/мг и 2.153 кДж/г). Эта закономерность соответствует значениям, полученным для многих других тяжелых нефтей [14–16]. Кроме того, было отмечено, что существенной разницы в значениях энтальпии в зо-

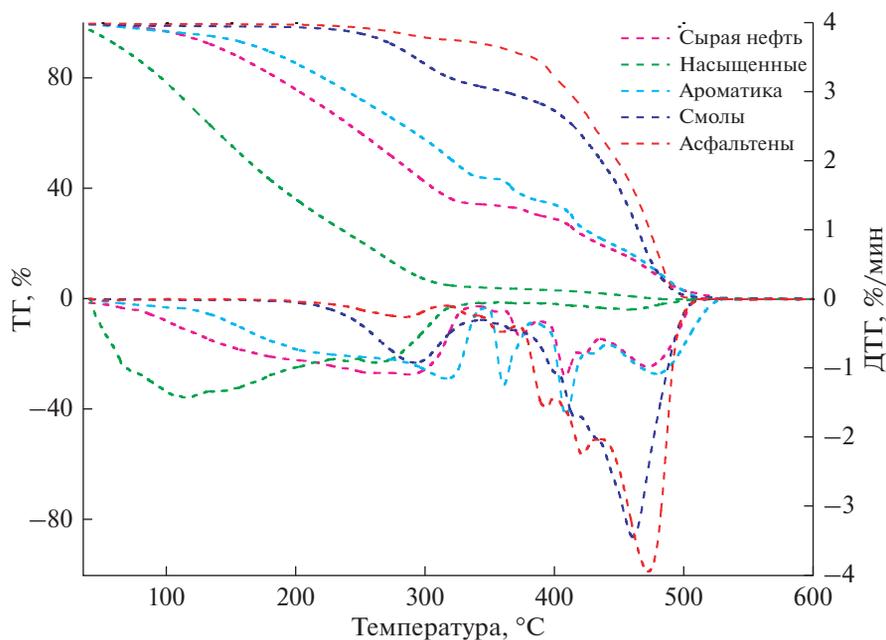


Рис. 1. ТГ/ДТГ-кривые тяжелой нефти и ее SARA-компонентов при скорости нагрева 3°C/мин.

не реакции НТО для данной нефти и ее SARA-компонентов не было обнаружено, как представлено в табл. 3. Полученные параметры позволяют сделать вывод о том, что облагораживание нефти (EOR) с использованием выделяющегося тепла в зоне реакций НТО во время нагнетания воздуха под высоким давлением для легкой нефти, включающей в основном легкие компоненты, может быть использовано и для тяжелой нефти, чтобы в полной мере раскрыть потенциал ее использования. В отношении зоны ВТО, ДСК кривые были сопоставимы с параметрами ароматической фракции. Температура пика и энтальпия процесса для асфальтенов и смол была заметно выше, чем для нефти, насыщенных соединений и ароматической фракции. Данное явление в основном связано с молекулярной структурой асфальтенов и смол. Некоторые исследователи отмечают, что асфальтены и смолы обладают сложными разветвленными структурами и длинными карбоксильными структурными фрагментами, соединенными с конденсированными ароматическими кольцами [17–19], что, в свою очередь, усиливает их полярность. Следовательно, по сравнению с ароматическими насыщенными соединениями смолы и асфальтены должны легче реагировать с кислородом при низких температурах с образованием продуктов в зоне НТО с высокой реакционной способностью. Эти продукты трансформируются в кокс на стадии образования топлива, соответственно генерируя значительное количество выделяемого тепла в зоне ВТО в дальнейшей реакции.

Взаимное влияние SARA-компонентов на окислительные характеристики тяжелой нефти. Для анализа влияния взаимодействий между SARA-компонентами на окислительные характеристики нефти, полученная кривая сравнивалась с суперпозицией SARA-компонентов в соответствии с их массовой долей в нефти, как показано на рис. 3. Причиной различий между экспериментальной кривой, полученной для нефти, и кривой суперпозиции SARA-компонентов может являться взаимное влияние компонентов, а также несоответствие между реальным составом нефти и ее расчетным составом на основе анализа SARA-компонентов, показанных в табл. 1. Как упомянуто выше в разделе “Материалы”, погрешность в определении массы SARA-компонентов была менее ± 0.2 мас. %. Кроме того, промышленный стандартный метод China Petroleum NB/SH/T 0509-2010 приводил только к незначительной потере вещества при выделении SARA-компонентов. Поэтому можно считать, что различия между экспериментальной кривой сырой нефти и модельной кривой в основном были вызваны взаимным влиянием SARA-компонентов. Как правило, пиковые значения теплового потока и суммарное тепловыделение в зоне НТО для нефти было достаточно близкими к значениям модельной кривой, что позволило спрогнозировать выделяемое тепло, образовавшееся в ходе НТО от отдельных SARA-компонентов. Однако данный факт не означает, что экзотермические реакции отдельных фракций в зоне НТО не зависят от присутствия других компонентов, поскольку наблюдается некоторое различие между про-

Таблица 2. Параметры ТГ/ДТГ-кривых для зон реакции, температурные пики и потери массы для тяжелой нефти и ее SARA-компонентов

Образец	НГО			ОТ			ВТО		
	интервал, °С	температура пика, °С	потеря массы, %	интервал, °С	температура пика, °С	потеря массы, %	интервал, °С	температура пика, °С	потеря массы, %
Нефть	40–340	290	65.4	340–437	407	15.0	437–522	470	19.6
Насыщенные	40–348	113	95.9	348–396	–	0.9	396–521	457	3.2
Ароматика	40–347	317	55.8	347–437	412	22.4	437–526	481	21.8
Смолы	40–343	293	23.9	343–420	–	16.7	420–507	460	59.4
Асфальтены	40–316	286	6.5	316–435	419	32.9	435–520	474	60.6

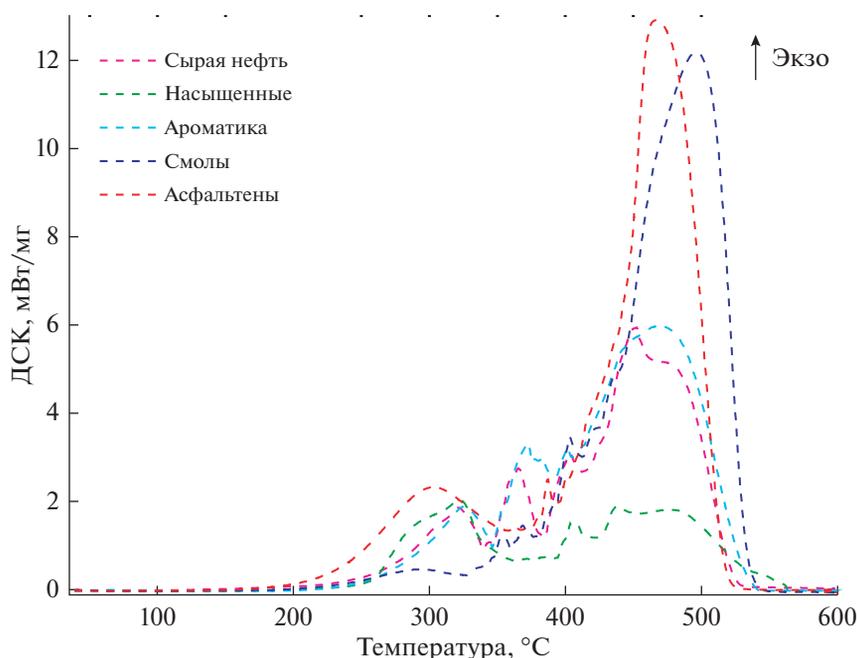


Рис. 2. ДСК-кривые тяжелой нефти и ее SARA-компонентов при скорости нагрева 3°C/мин.

цессами горения нефти и модельной кривой на примере ДСК-кривых.

В температурном интервале 270–300°C тепловой поток для модельной кривой был несколько выше, чем у нефти, что свидетельствует о наличии ингибирующего эффекта SARA-компонентов. Этот эффект, вероятно, вызван ароматическими соединениями с большим количеством π-сопряженных систем, которые уменьшают скорость окисления, образуя более устойчивые промежуточные соединения во время свободнорадикальных реакций [7, 13]. Как упомянуто выше, при протекании реакции в зоне НТО наблюдаются сильные взаимодействия между SARA-компонентами, однако эти взаимодействия оказывают слабое влияние на тепловыделение.

Рассматривая стадию ВТО, было отмечено, что колебания на ДСК-кривой нефти было более выраженным, чем аналогичные колебания на модельной кривой; данное явление показывает, что между SARA-компонентами существуют сильные взаимодействия. Значение пикового теплового потока и суммарное тепловыделение для модельной кривой составляли 4.9 мВт/мг и 10.728 кДж/г, соответственно, что значительно меньше, чем для нефти. Это указывает на то, что во время протекания реакций в зоне ВТО между SARA-компонентами существует сильный промотирующий эффект. В целом взаимодействия между SARA-компонентами были гораздо сильнее в зоне ВТО по сравнению с зоной НТО, и эти взаимодействия положительно сказываются на процессе тепловыделения для нефти.

Таблица 3. Термохимические параметры, полученные из экспериментов ДСК для тяжелой нефти и ее SARA-компонентов

Образец	НТО			ВТО		
	интервал, °C	интенсивность пика, мВт/мг	тепловой эффект, кДж/г	интервал, °C	интенсивность пика, мВт/мг	тепловой эффект, кДж/г
Нефть	40–338	1.9	2.153	338–528	6.0	12.023
Модель	40–347	1.7	2.209	347–562	4.9	10.728
Насыщенные	40–363	2.0	2.785	363–560	1.9	4.619
Ароматические	40–347	1.9	2.065	347–539	6.0	14.099
Смолы	40–361	1.2	1.232	361–540	12.2	20.782
Асфальтены	40–363	2.4	3.584	363–525	12.9	18.146

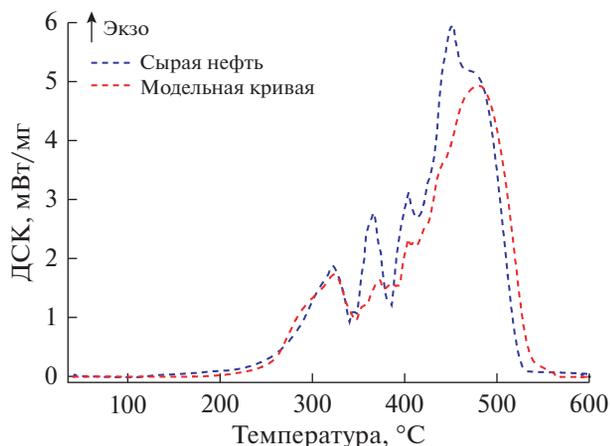


Рис. 3. ДСК-кривые тяжелой нефти и модельной кривой суперпозиции ДСК SARA-компонентов при скорости нагрева 3°C/мин.

Влияние SARA-компонентов на кинетику окисления тяжелой нефти. На рис. 4 показана модельная ДСК-кривая нефти и ее математическая интерпретация с использованием уравнения (1), в табл. 4 приведены соответствующие интервалы реакций и полученные кинетические параметры. Было обнаружено, что данные ДСК-кривой хорошо соответствуют модели Аррениуса с высокими коэффициентами корреляции. Так, в области НТО при температурах в интервале 160–280 и 280–320°C, энергия активации для нефти составила 101.54 и 103.40 кДж/моль, соответственно, что аналогично значениям, полученным с использованием модельной кривой. Этот результат подтвердил, что взаимодействия между SARA-компонентами не оказывают отчетливого влияния на реакционную способность нефти в зоне НТО. По этой причине можно спрогнозировать, что тепловыделение в зоне НТО для сырой нефти, исходя из

параметров, полученных для ее отдельных SARA-фракций, будет таким, как описано в предыдущем разделе. Для зоны ВТО энергия активации в температурных интервалах 390–400 и 420–440°C для нефти была ниже, чем для модельной кривой, указывая на то, что взаимодействия между SARA-компонентами усиливают реакционную способность нефти в этой зоне и, таким образом, заметно облегчают протекание реакций. Следовательно, как видно из рис. 4, характер тепловыделения для нефти является более высоким по сравнению с модельной кривой.

Таким образом, с помощью методов ТГА и ДСК было изучено окисление нефти и ее отдельных SARA-компонентов. Особое внимание было уделено взаимному влиянию SARA-компонентов на протекание реакций окисления и кинетику этих процессов.

Основные выводы представлены ниже.

1. Фракция насыщенных УВ имеет наибольшую потерю массы в области НТО и почти не вносит вклад в процессы, протекающие в зонах ОТ и ВТО. Все остальные фракции демонстрировали ярко выраженную стадию образования топлива, что подтверждается их значительной потерей массы в данном диапазоне.

2. В значениях теплового эффекта в зоне НТО у нефти и ее отдельных компонентов не было обнаружено существенных различий, в то время как на стадии ВТО тепловой эффект горения смол и асфальтенов был заметно выше, чем у образца нефти, насыщенной и ароматической фракций.

3. На стадии НТО наблюдается взаимное влияние SARA-компонентов. В интервале от 270 до 300°C зафиксирован ингибирующий эффект. Тем не менее, эти взаимодействия оказали незначительное влияние на тепловой эффект окисления нефти в зоне НТО, что позволило спрогнозировать

Таблица 4. Значения кинетических параметров, полученных для различных интервалов реакций

Образец	Зона реакций	Интервал температур, °C	E , кДж/моль	R^2
Нефть	НТО	161–281	103.40	0.980
		281–322	35.38	0.994
	ВТО	392–404	152.55	0.968
		418–438	80.48	0.971
Модельная кривая	НТО	166–284	101.54	0.976
		284–321	36.15	0.993
	ВТО	390–404	239.93	0.973
		424–436	151.44	0.956

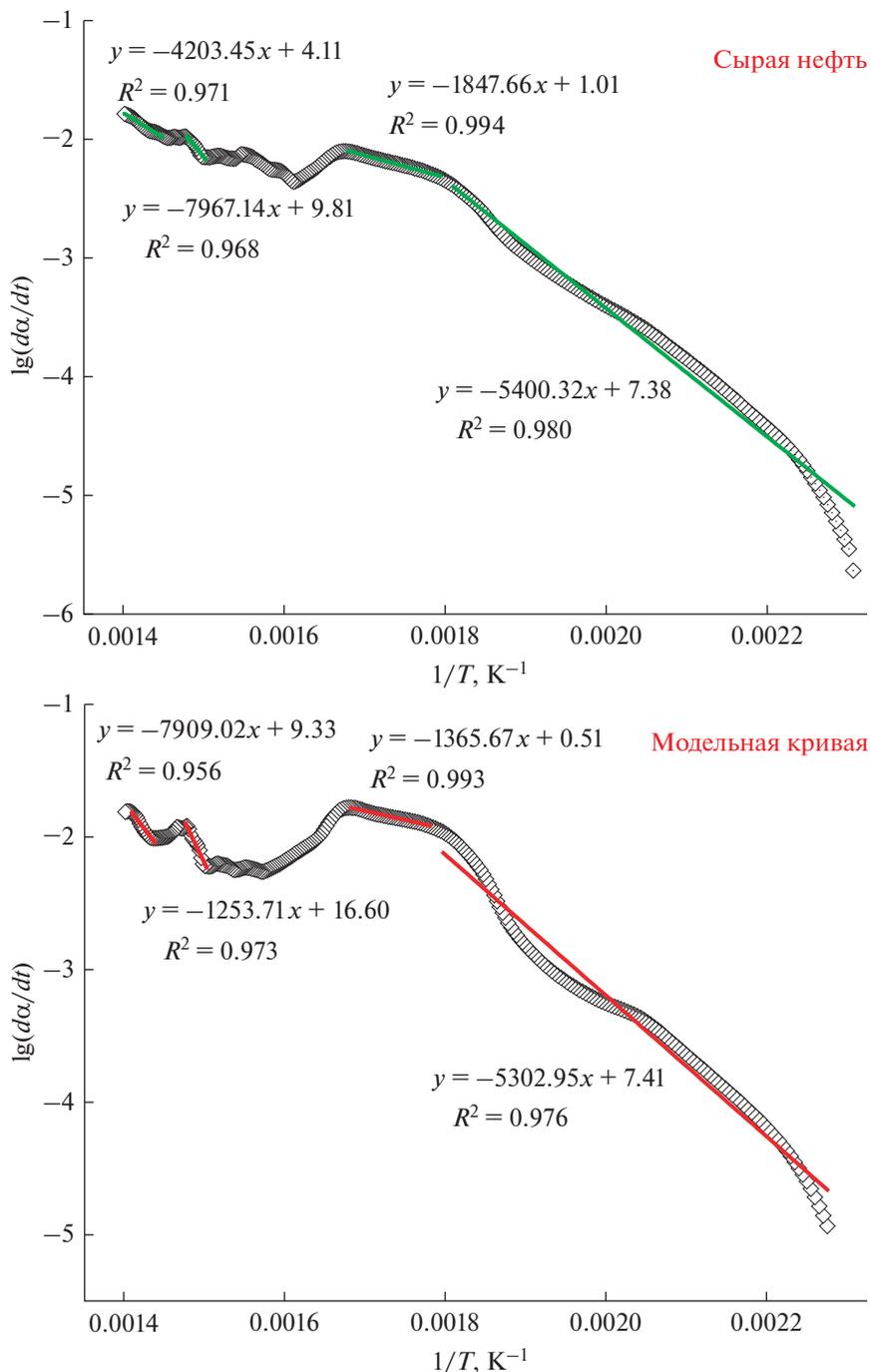


Рис. 4. Кинетические параметры в процессе окисления тяжелой нефти и его модельной кривой, полученной методом суперпозиции SARA-компонентов с использованием уравнения Аррениуса.

вать тепловой эффект, основываясь на данных отдельно взятых SARA-компонентов.

4. В зоне ВТО взаимодействия между SARA-компонентами были намного сильнее по сравнению с НТО. Это было причиной заметного усиления теплового эффекта нефти на данной стадии.

5. Взаимодействия между SARA-компонентами не оказали заметного влияния на реакционную способность нефти в зоне НТО, о чем свидетельствуют схожие значения энергии активации между реальными и спрогнозированными кривыми. Однако, в зоне ВТО взаимодействия между SARA-компонентами заметно улучшили реакционную способность нефти.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарят Научно-исследовательский институт технологий Синьцзянской нефтяной компании (Петрочайна) за предоставление образцов сырой нефти и финансовую поддержку этого исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Shuai Zhao; ORCID: 0000-0003-4219-1944

Wanfen Pu; ORCID: 0000-0002-7681-1980

Mikhail A. Varfolomeev; ORCID: 0000-0001-8578-6257

Примечание: двое авторов, работающих на месторождении Xinjiang, не имеют идентификаторов ORCID.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao S., Pu W.F., Yuan C.D., Peng Z., Zhang J., Wang L., Emelianov D. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 3176.
2. Xu Q.H., Jiang H., Zan C., Tang W., Xu R., Huang J., Li Y., Ma D., Shi L. // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 933.
3. Zhao S., Pu W.F., Varfolomeev M.A., Yuan C., Pan J., Wang R., Chen L., Kan N. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 168. P. 246.
4. Al-Saffar H.B., Hasanin H., Price D., Hughes R. // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. P. 182.
5. Freitag N.P., Verkoczy B. // *J. Can. Pet. Technol.* 2005. V. 44. P. 54.
6. Liu D., Song Q., Tang J., Zheng R., Yao Q. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 154. P. 543.
7. Zhao S., Pu W.F., Sun B.S., Gu F., Wang L. // *Fuel*. 2019. V. 239. P. 117.
8. Yuan C.D., Varfolomeev M.A., Emelianov D.A., Eskin A.A., Nagrimanov R.N., Kok M.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D., Kopylova E.V. // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 801.
9. Pu W.F., Liu P.G., Jia H., Zhao S., Du D.J., Wang S., Sun B.S., Chen Y.F. // *Pet. Sci. Technol.* 2015. V. 33. P. 1357.
10. Wang Y., Ren S., Zhang L., Deng J., Peng X., Cheng H. // *Fuel*. 2018. V. 219. P. 141.
11. Yuan C.D., Emelianov D., Varfolomeev M.A. // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 5571.
12. Freitag N.P. // *SPE Reserv. Eval. Eng.* 2016. V. 19. P. 645.
13. Zhao S., Pu W.F., Varfolomeev M.A., Yuan C., Rodionov A.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 14595.
14. Kok M.V., Gundogar A.S. // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 116. P. 110.
15. Varfolomeev M.A., Galukhin A., Nurgaliev D.K., Kok M.V. // *Fuel*. 2016. V. 186. P. 122.
16. Zhao S., Pu W.F., Varfolomeev M.A., Yuan C., Zhang J., Han X., Yang Y., Peng X., Wu J. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 171. P. 835.
17. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. P. 252.
18. Kadiev Kh.M., Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Chernysheva E.A., Oknina N.V., Batov A.E., Kadieva M.Kh., Kapustin V.M., Khadzhiyev S.N. // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 487.
19. Golovko A.K., Grin'ko A.A. // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 599.