

УДК 551.2.03
DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art37

СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

Кучеров В.Г.^{1,2}, Серовайский А.Ю.^{1,2}

1 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва; 2 – Королевский технологический институт, Стокгольм

E-mail: vladimir@flotten.se

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментальных исследований поведения углеводородной системы в термобарических условиях земной коры при различной окислительно-восстановительной обстановке. В результате экспериментов установлено, что углеводородная система сохраняет свой химический состав при давлениях и температурах, соответствующих глубинам земной коры более 20 км.

Ключевые слова: углеводороды, высокое давление, высокая температура, термобарическая устойчивость углеводородных систем.

STABILITY OF HYDROCARBON SYSTEMS IN ULTRAHIGH THERMOBARIC CONDITIONS

Kuchеров V.G.^{1,2}, Serovayskiy A.Yu.^{1,2}

1 – Gubkin Oil and Gas University, Moscow; 2 – KTH Royal Institute of Technology, Stockholm

E-mail: vladimir@flotten.se

Abstract. The article presents the results of experiments on the hydrocarbon system behavior under the pressure and temperature of the Earth's crust in various redox conditions. As a result of the experiments, it was determined that the hydrocarbon system retains its chemical composition at pressures and temperatures corresponding to the depths of the Earth's crust over 20 km.

Keywords: hydrocarbon, high pressure, high temperature, thermobaric stability of hydrocarbon systems.

Введение

За последние несколько десятилетий был открыт целый ряд гигантских сверхглубоких нефтяных залежей на глубинах, превышающих 10 км [8, 15]. В этой связи вопрос о стабильности углеводородных систем при сверхвысоких термобарических параметрах кроме фундаментального приобретает важное практическое значение. До каких глубин могут существовать углеводородные залежи? Целесообразно ли

сверхглубокое поисковое бурение? Каков реальный углеводородный потенциал земной коры? Для ответа на эти вопросы необходимо детальное экспериментальное изучение поведения сложных углеводородных систем при сверхвысоком давлении и температуре.

Поведение органических соединений, в т.ч. нефти, при высоких температурах изучалось различными группами исследователей. До начала 90-х годов XX века многие исследования утверждали, что только месторождения природного газа могут залегать на глубинах с температурами выше 170–180 °С. Данные выводы основывались на теоретической модели, разработанной авторами в [10]. Однако, эта модель не учитывала влияния давления, что являлось весьма существенным ее недостатком. Существование нефтяных месторождений с температурой в интервале 200–340 °С (например, месторождение Elgin Field в бассейне Северного моря [12]) поставило под сомнение достоверность упомянутой выше модели [10]. В работе [4] представлена другая теоретическая модель, в которой учтен фактор давления. Результаты расчетов с использованием этой модели показали, что нефть может быть стабильна при температуре до 240–260 °С, и ее термическое разложение не протекает в пластовых термобарических условиях. Результаты изучения термической стабильности индивидуальных углеводородов при температурах до 450 °С, представленные в [2, 3, 9] показали, что термическая стабильность индивидуальных углеводородов значительно отличается от стабильности тех же углеводородов в смеси. Исследование различных нефтей при давлении до 2 ГПа и температуре до 180 °С, результаты которых представлены в [6, 7] продемонстрировало отсутствие химических превращений в нефтях в данном термобарическом диапазоне.

Нами изучалась термическая стабильность модельной нефтяной системы, сходной по своему составу с газоконденсатом в интервале давлений 0,7–1,4 ГПа и температур 320–450 °С. Данные термобарические параметры соответствуют глубинам 20–50 км [14]. Было также исследовано влияние окружающей среды на стабильность углеводородов.

Методика проведения экспериментов

Эксперименты проводились в ячейках с алмазными наковальнями с резистивным нагревом и *in situ* спектроскопией комбинационного рассеяния. В качестве представителя нефтяной системы была взята модельная углеводородная система с известным качественным и количественным составом. Состав модельной системы был сходным с составом природного газоконденсата [13] (рис. 1).

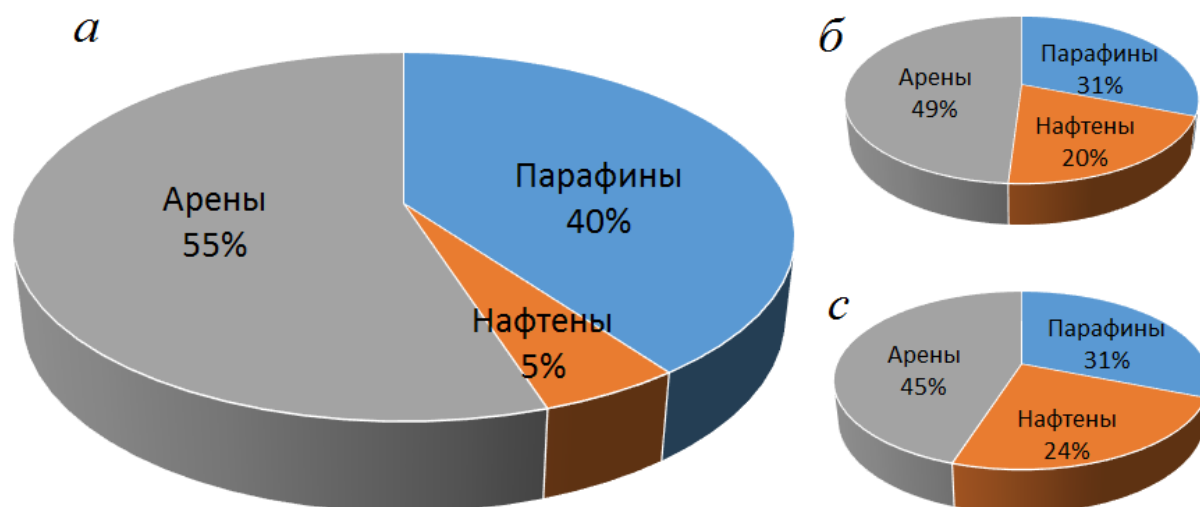


Рис. 1. Фракционный состав модельной углеводородной системы и природных газоконденсатов: а – модельная система ($\rho=794.7 \text{ кг/м}^3$), б – Усть-Лабинский газоконденсат ($\rho=826.1 \text{ кг/м}^3$), с – Березанский газоконденсат ($\rho=764.8 \text{ кг/м}^3$).

Симметричная ячейка с алмазными наковальнями с диаметром кулет 250 мкм была использована во всех сериях экспериментов. В качестве камеры для образца была подготовлена стальная прокладка (толщина 250 мкм) с просверленным в середине отверстием диаметром 125 мкм. Отверстие было заполнено модельной системой, в которую было добавлено несколько кристаллов рубина и Sm:YAG. Давление и температура внутри образца вычислялось по сдвигу комбинационного рассеяния рубина и Sm:YAG. Для дополнительного контроля температуры использовалась Pt/Pt-Rh термопара, установленная на боковую поверхность одного из алмазов. Эксперименты проводились следующим образом. Вначале эксперимента давление в заполненной модельной системой ячейке поднималось до требуемого значения. Затем ячейка нагревалась со скоростью 50–60 °C/час. Несколько раз в час температура и давление внутри образца измерялось с помощью сдвига комбинационного рассеяния рубина и Sm:YAG. Давление держалось постоянным во время нагрева. После того как необходимая температура в образце была достигнута, образец выдерживался при заданных термобарических параметрах необходимое количество времени (температура и давление внутри образца проверялись 2–3 раза в час во время выдержки). Затем нагрев отключался и образец охлаждался. Образец в ячейке анализировался под давлением при комнатной температуре до нагрева и после с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Для определения влияния окружающей среды на стабильность углеводородов порошкообразный Fe_2O_3 (обогащенный ^{57}Fe) смешивался с модельной углеводородной системой, и смесь загружалась в ячейку с алмазными наковальнями. Использование Fe_2O_3 моделировало крайнюю возможную степень окисленности окружающей среды. В реальных коровых условиях степень окисленности ниже.

Схема и процедура сборки ячейки были такие же, как и в предыдущих экспериментах, за исключением использования рениевой прокладки (толщина 250 мкм) вместо стальной для проведения анализа образца с помощью спектроскопии Мессбауера. В качестве радиоактивного источника гамма-частиц выступал ^{57}Co . Спектроскопия Мессбауера использовалась в качестве диагностического метода для определения новых соединений железа после нагрева. Спектры Мессбауера образца до и после нагрева были получены при одном и том же давлении (1,4 ГПа) и комнатной температуре. Спектроскопия комбинационного рассеяния не применялась для анализа углеводородов в данной серии экспериментов, т.к. Fe_2O_3 интенсивно поглощал излучение лазера комбинационного рассеяния, и сигналы углеводородов не были видны.

Результаты экспериментального исследования

Термическая стабильность углеводородной системы

Для изучения термической стабильности модельной углеводородной системы было проведено три серии экспериментов при температурах 320–450 °С и давлениях 0,7–1,4 ГПа при различном времени выдержки (таблица 1).

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

Образец	Давление ГПа	Температура °С	Губина км	Время выдержки, ч
Модельная УВ смесь	0,7	320	20-30	3
Модельная УВ смесь	1,2	420	30-40	3
Модельная УВ смесь	1,4	450	40-50	12
Модельная УВ смесь+ Fe_2O_3	1,4	450	40-50	12

Результаты экспериментов продемонстрировали термическую устойчивость углеводородной системы при данных термобарических параметрах. Спектры комбинационного рассеяния модельной углеводородной системы (серия №3) представлен на рис 2. Как видно из рис. 2, все пики на спектре сохранили свою интенсивность, форму и сдвиг комбинационного рассеяния после нагрева. Т.е. состав углеводородной системы

не изменился. Эксперименты также показали, что увеличение времени выдержки в четыре раза (с трех до двенадцати часов) не повлияло на изменение состава модельной углеводородной системы.

Влияния окружающей среды на устойчивость углеводородной системы

Следующий этап исследований заключался в изучении стойкости углеводородной системы к окислению при термобарических условиях земной коры. Соединения железа, из-за его различных валентных состояний, считаются основными регуляторами фугитивности кислорода внутри Земли [5]. В данном исследовании оксид железа (III) Fe_2O_3 был добавлен в модельную углеводородную систему для моделирования крайней степени окисленности окружающей среды. В данном соединении железо находится в максимальной степени окисления и может выступать в роли окислителя в присутствии восстанавливающего агента (например, углеводородов, графита или молекулярного водорода).

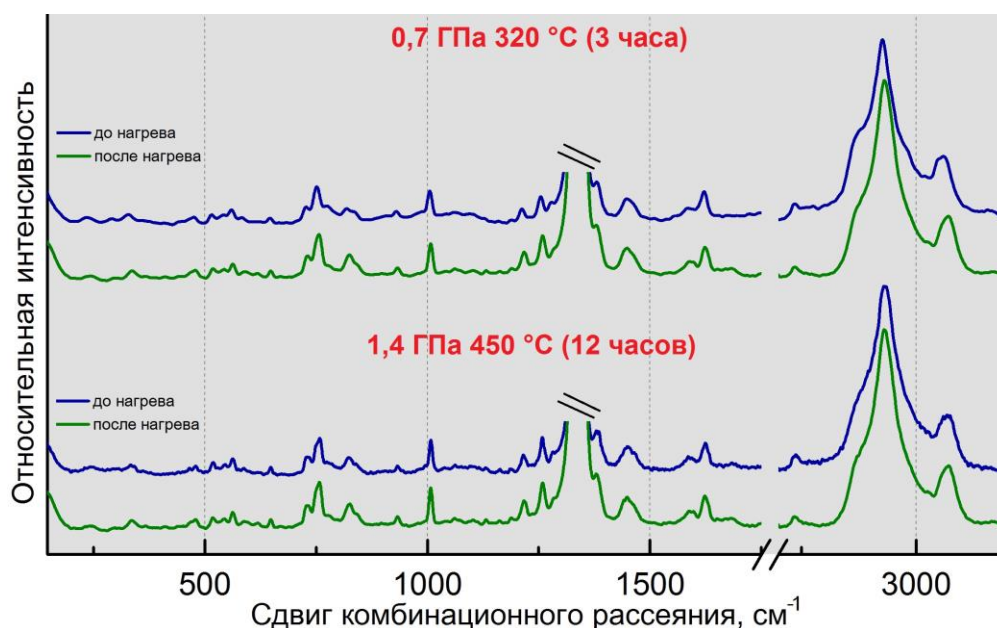


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния модельной углеводородной системы до нагрева (синяя кривая) и после нагрева (зеленая кривая)

Спектр Мессбауера образца был снят при комнатной температуре до и после двенадцатичасового нагрева при 450°C. Никаких новых соединений железа не было зафиксировано на спектре после нагрева (рис. 3). Таким образом, оксид железа не вступил в химическую реакцию с углеводородами в течение двенадцати часов нагрева.

Обсуждение полученных результатов

Результаты экспериментов показали, что модельная углеводородная система, сходная по своему составу с газоконденсатом, сохраняет свой качественный и количественный состав при температурах 320–450 °С и давлениях 0.7-1.4 ГПа, соответствующих глубинам Земной коры более 50 км. В ходе экспериментов образец смеси углеводородов не превратился в природный газ, как это было заявлено в [1, 11].

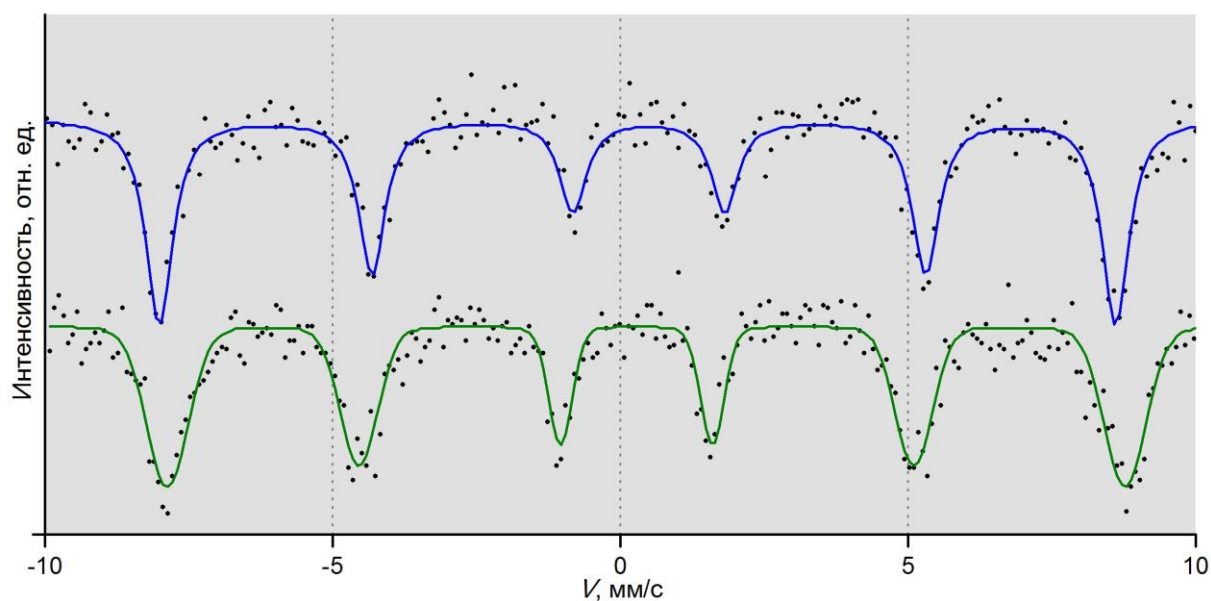


Рис. 3. Спектр Мессбауера смеси модельная углеводородная система- Fe_2O_3 , снятая при 1,4 ГПа, до нагрева (синяя кривая) и после 12 часов нагрева при 450 °С (зеленая кривая)

Исследование углеводородной системы в присутствии Fe_2O_3 показали, что даже в крайне окисленной окружающей обстановке углеводородная система остается устойчивой и не вступает в химическую реакцию с оксидом железа. Устойчивость модельной системы в крайне окисленных условиях в течение 12 часов нагрева не может в полной мере говорить о достижении состояния равновесия в смеси. Однако в природных условиях Земной коры, где фугитивность кислорода значительно ниже чем, у Fe_2O_3 , нефть будет находиться в стабильном или метастабильном состоянии значительно более долгое время, нежели экспериментальное время выдержки.

Давление является ключевым параметром, влияющим на стабильность углеводородных систем в глубинных условиях.

Полученные экспериментальные результаты устойчивости углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих глубинам 20-50 км. Открытие целого ряда гигантских сверхглубоких нефтяных залежей на глубинах, превышающих 10 км (рис.

4) подтверждает возможность существования залежей углеводородов на значительных глубинах.

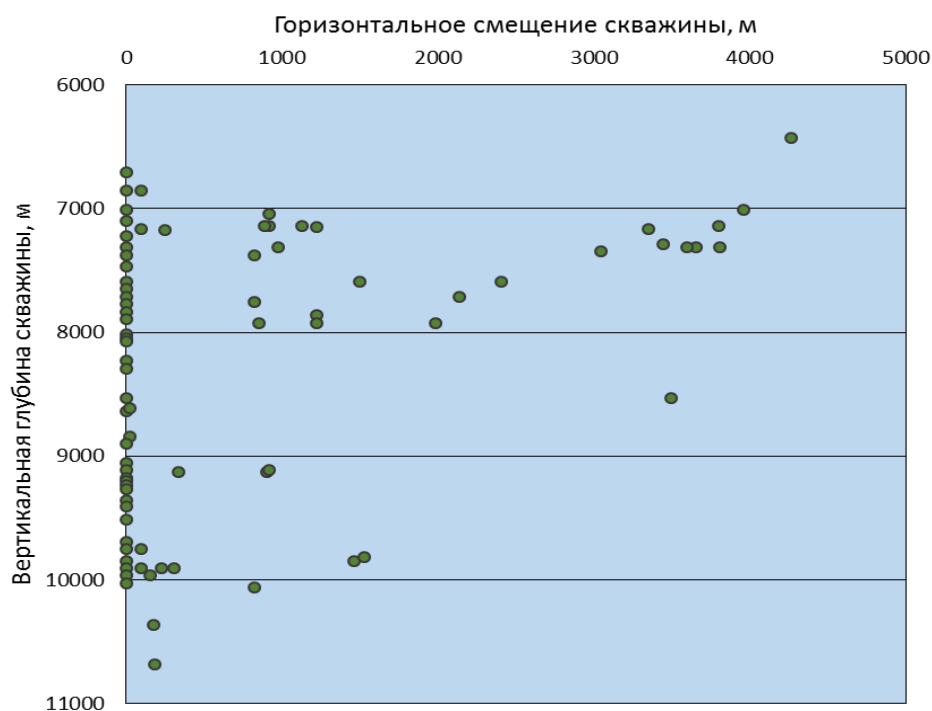


Рис. 4. Гигантские сверхглубокие нефтяные месторождения (адаптировано из [8]).

Закключение

Представленные экспериментальные результаты подтверждают термическую стабильность углеводородных систем при сверхвысоких термобарических параметрах, соответствующих глубинам 20–50 км.

Полученные данные позволяют сделать предположение о возможности существования залежей углеводородов на глубинах более 20 км, что существенно меняет представления об интервале глубин залегания скоплений нефти и газа и углеводородном потенциале земной коры.

Доказательство существования глубинных залежей углеводородов может стать стимулом к развитию новых технологий поиска и разработки углеводородных скоплений, технологий сверхглубокого бурения скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Barker C.* Calculated Volume and Pressure Changes During the Thermal Cracking of Oil to Gas in Reservoirs (1) // AAPG Bulletin. – 1990. – Т. 74, № 8. – С. 1254-1261.
2. *Behar F., Lorant F., Budzinski H., Desavis E.* Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene // Energy & Fuels. – 2002. – Т. 16, № 4. – С. 831-841.
3. *Dominé F.* High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? // Organic Geochemistry. – 1991. – Т. 17, № 5. – С. 619-634.
4. *Dominé F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B., Brevart O.* Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model // Organic Geochemistry. – 2002. – Т. 33, № 12. – С. 1487-1499.
5. *Frost D. J., McCammon C. A.* The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 2008. – Т. 36, № 1. – С. 389-420.
6. *Kutcherov V., Bäckström G., Anisimov M., Chernoutsan A.* Glass transition in crude oil under pressure detected by the transient hot-wire method // International Journal of Thermophysics. – 1993. – Т. 14, № 1. – С. 91-100.
7. *Kutcherov V., Lundin A., Ross R. G., Anisimov M., Chernoutsan A.* Glass transition in viscous crude oils under pressure // International Journal of Thermophysics. – 1994. – Т. 15, № 1. – С. 165-176.
8. *Langdon S. P., Connor J. K., Chandler R. B., Jellison M. J.* Deepwater Drilling Challenges Demonstrate Learning Curve with New Connection Technology // Book Deepwater Drilling Challenges Demonstrate Learning Curve with New Connection Technology / Society of Petroleum Engineers, 2010.
9. *Savage P. E., Klein M. T.* Asphaltene reaction pathways. 2. Pyrolysis of n-pentadecylbenzene // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – Т. 26, № 3. – С. 488-494.
10. *Tissot B., Espitalié J.* L'évolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique. Potentiel pétrolier des bassins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermique des sédiments // Rev. Inst. Fr. Pét. – 1975. – Т. 30, № 5. – С. 743-778.

11. *Petroleum formation and occurrence.* / Tissot B. P., Welte D. H.: Springer Science & Business Media, 2013.
12. *Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz J. L.* Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea) // *Organic Geochemistry.* – 1999. – Т. 30, № 9. – С. 1105-1125.
13. *Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций* / Григорьев Б. А., Герасимов А. А., Лунчаков Л. А.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 344 с.
14. *Карпов И.К. З. В. С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., Артименко М.В.* Термобарический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // *Геология и геофизика.* – 1998. – Т. 39, № 11. – С. с. 1518-1528.
15. *Краюшкин В. А., Кучеров В. Г., Клочко В. П., Гожик П. Ф.* Абиогенный генезис нефти: от геологической\ концепции к физической теории // *Геологический журнал.* – 2005. – Т. 6. – С. 35-43.