

Экспериментальное изучение влияния крекинга сырой нефти в гидротермальных флюидах на формирование различных типов нефтегазовых месторождений

В. С. Балицкий¹, М. А. Новикова¹, С. В. Пентелей², Л. В. Балицкая¹, Т. М. Бубликова¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
balvld@iem.ac.ru, факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 522 5847

Ключевые слова: Крекинг нефти и ее тяжелых фракций, гидротермальный рост кварца, водно-углеводородные флюиды, микротермометрия включений

Ссылка: Балицкий, В. С., М. А. Новикова, С. В. Пентелей, Л. В. Балицкая, Т. М. Бубликова (2011), Экспериментальное изучение влияния крекинга сырой нефти в гидротермальных флюидах на формирование различных типов нефтегазовых месторождений, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6010, doi:10.2205/2011NZ000140.

Введение. Крекинг сырой нефти и ее тяжелых фракций является основным промышленным процессом получения легких бензин-керосиновых фракций и других нефтепродуктов, широко используемых в нефтехимической промышленности. Вместе с тем, представляется вероятным, что крекинг в той или иной мере должен проявляться непосредственно в природных условиях при воздействии на сырую нефть высоких температур и давлений. Более того, именно крекингом нефти, по мнению ряда исследователей [Симонейт, 1995; Баженова и Леин, 2002; и др.], обусловлены особенности состава и других характеристик т.н. гидротермальной нефти в зонах спрединга и областях современной вулканической и гидротермальной деятельности, где температуры нередко достигают 400°C и выше. Если крекинг нефти действительно имеет место в природе, то это во многом может объяснить особенности распределения в земных недрах различных типов нефтегазовых месторождений. Ранее проведенные экспериментальные исследования подтверждают принципиальную возможность крекинга сырой нефти в гидротермальных системах, близких по термобарическим параметрам к природным [Huang, 1999; Huang et al, 2001 и др.]. Особенно убедительными в этом отношении явились опыты, в которых сопоставлялись материнская и остаточная нефти как между собой, так и с углеводородами, захваченными в синтетических флюидных включениях в кварце, образованных в тех же системах [Teinturier et al, 2003]. Это позволило авторам показать, что крекинг нефти до температур 250°C и давления 212 бар практически не происходит. Но он активно проявляется уже при температуре 350°C и давлении 400 бар. В одной из последних наших работ эти цифры были уточнены: крекинг сырой нефти в гидротермальных растворах начинал фиксироваться при температуре 330°C и был весьма эффективен при 350-490°C [Балицкий и др., 2011].

В представленной работе предпринято экспериментальное изучение крекинга сырой нефти с целью выяснения влияния этого процесса на формирование нефтегазовых месторождений различных типов. Исследования проводились комплексно, но основное внимание при этом уделялось ростовым водно-углеводородным включениям в кварце, выращенном одновременно с осуществлением взаимодействия гидротермальных растворов с сырой нефтью в широком интервале температур и давлений

Методы, оборудование, материалы. Опыты проводились гидротермальным методом температурного градиента в жаропрочных автоклавах объемом 30, 50 и 280 мл, изготовленных из нержавеющей стали и Cr-Ni сплава. Диафрагма, разделяющая зоны растворения шихты и роста кристаллов, в автоклаве отсутствовала. Это создавало условия для непрерывного конвективного перемешивания растворов в течение всего опыта и образования флюидных включений по всей длине росшего кристалла. Автоклавы нагревались в шахтных электропечах с двумя независимыми нагревателями. Точность определения температур составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Давление задавалось заливкой раствора с коэффициентами заполнения, определяемыми по P-V-T диаграммам для соответствующих или близких по составу растворов, а в отсутствии таких диаграмм – по P-V-T-зависимостям для чистой воды. Исходные водно-нефтяные смеси для опытов готовились из нефтей, отобранных из различных месторождений России, и нейтральных (10 и 25 мас. % NaCl), слабо-щелочных (5 и 10 мас. % NaHCO₃) и щелочных (3,0,

БАЛИЦКИЙ И ДР.: ФОРМИРОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

5.0 и 7.5 мас. % Na_2CO_3) водных растворов. Доля нефти в водно-нефтяных смесях изменялась от 0.01 до 50 об. %. В ряде опытов вместо нефти использовались ее средние и тяжелые фракции, доля которых в смесях составляла от 12 до 36 об. %. В нижней (более горячей) зоне автоклава устанавливалось от четырех до шести шихтовых кварцевых стержней размером 2 x 4 x 80 мм. Еще один кварцевый стержень ZY-ориентации, длиной от 140 до 208 мм, подвешивался на рамке у верхнего торца автоклава, и служил затравкой для роста кварца с флюидными включениями. Автоклав заливался последовательно водным раствором и жидкими углеводородами в заданных пропорциях. Доля залитого раствора рассчитывалась заранее, принимая во внимание, что нефть, как жидкость, обладает очень малой сжимаемостью.

Опыты проводились при температурах от 220/260°C до 490/500°C и заполнениях автоклавов от 50 до 80 %. После завершения опытов, продукты взаимодействия нефти и ее фракций с гидротермальными растворами изучались под бинокулярным и поляризационным микроскопами, подвергались рентгеновскому, флуоресцентному и микрозондовому анализу. Исходная и остаточная нефть, а также ее фракции характеризовались ИК спектрами, записанными на спектрометре Avatar 320 FT-IR фирмы Nicolet, и хроматограммами, полученными на приборе Perkin Elmer Clarus 5000 с использованием капиллярной колонки Solgel 60 см, газ-носитель – гелий. Из выращенных кристаллов кварца готовились полированные пластинки толщиной 0,5–2,0 мм для изучения флюидных и твердых включений. Фазовые превращения во флюидах фиксировались визуально при нагревании и охлаждении включений в микротермометрическом комплексе THMSG-600 фирмы Linkam с микроскопом Amplival, снабженным набором длиннофокусных объективов. В комплекс также входила видеокамера и управляющий компьютер. Фракционный состав углеводородов устанавливался при этих же наблюдениях по температурам начала их кипения. Жидкие и газообразные фазы в индивидуальных флюидных включениях идентифицировались по фундаментальным полосам поглощения ИК-спектров в диапазоне 6000–2600 cm^{-1} , записанных с помощью ИК-микроскопа Continuum и однолучевого FT-IR спектрометра Nicolet, Nexus с минимальным размером апертуры 5 мкм (разрешение 4 cm^{-1}). Распределение углеводородов во включениях контролировалось с помощью микроспектрофотометра марки QDI 302 фирмы CRAIC на базе микроскопа LEICA DM 2500 P.

В общей сложности было проведено более 100 опытов продолжительностью от 14 до 30 суток.

Результаты и обсуждение. Флюидные включения в кварце, образованном при взаимодействии гидротермальных растворов с сырой нефтью и ее основными фракциями при относительно невысоких температурах (220–320°C) и давлениях порядка 5–50 МПа, характеризуются двухфазным ($L1 \geq G$)- или трехфазным (от $L1 \geq G > L2$ до $L2 \geq L1 > G$) составом, где $L1$ – водный раствор, G – газовая фаза и $L2$ – жидкие углеводороды (нефть или ее фракции). В газовой фазе таких включений фиксируется только водяной пар. Согласно данным хроматограмм Состав исходной и остаточной после опытов нефти сохраняется неизменным. В процессе повышения температуры и давления во включениях, как правило, вначале исчезает газовая фаза с переходом флюида в двухфазное жидкое состояние с соотношением фаз от $L1 \geq L2$ до $L2 \geq L1$ (в зависимости от преобладания той или иной фазы в исходном включении). Существование таких двухфазных водно-нефтяных жидких флюидов без свободной газовой фазы в условиях краткосрочного нагревания в термокамере прослежено до 385–405°C (рис. 1).

Это свидетельствует о возможности существования в земных недрах при указанных ТР-параметрах водно-нефтяных флюидов без свободной газовой фазы. Содержание в водной фазе растворенных жидких углеводородов перед разгерметизацией включений составляет порядка 8–10 об. %. С учетом средних значений геотермических градиентов и гидро- и литостатических давлений такие флюиды в водно-нефтяном состоянии без свободного газа могут существовать в земных недрах на глубинах порядка 3.5–4.5 км.

Иными фазовыми превращениями характеризуются флюиды во включениях в кристаллах кварца, выращенных при более высоких температурах (330–490°C) и давлениях (прослежено до 120 МПа). В обычных условиях такие включения являются многофазными существенно жидкими ($L1 \geq G > L2 > SB$) или существенно газовыми ($G \gg L1 > L2 > SB$), где $L1$ – водный раствор, $L2$ – жидкие углеводороды (преимущественно бензинокеросиновые фракции), G – газовые углеводороды, преимущественно метан, SB – твердые битумы (рис. 2).

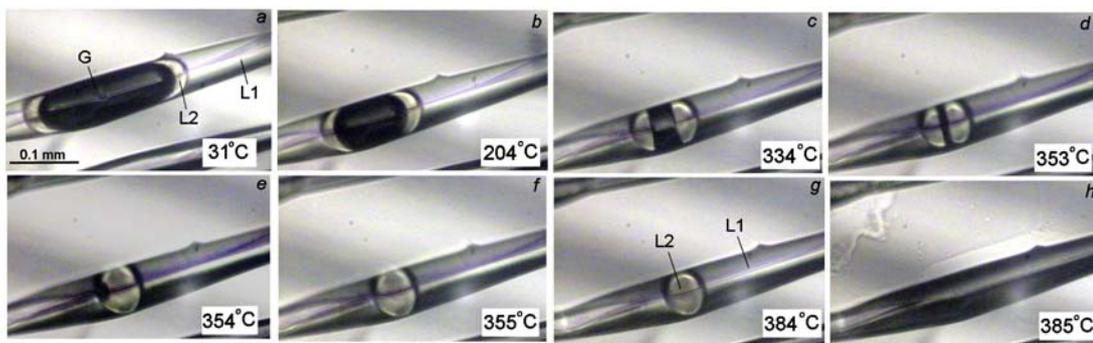


Рис. 1. Превращение трехфазного газожидкого ($L1 > G > L2$) флюида в жидкий двухфазный ($L1 > L2$) водно-нефтяной флюид по мере повышения температуры (и, соответственно, давления). При 385°C произошла разгерметизация включения.

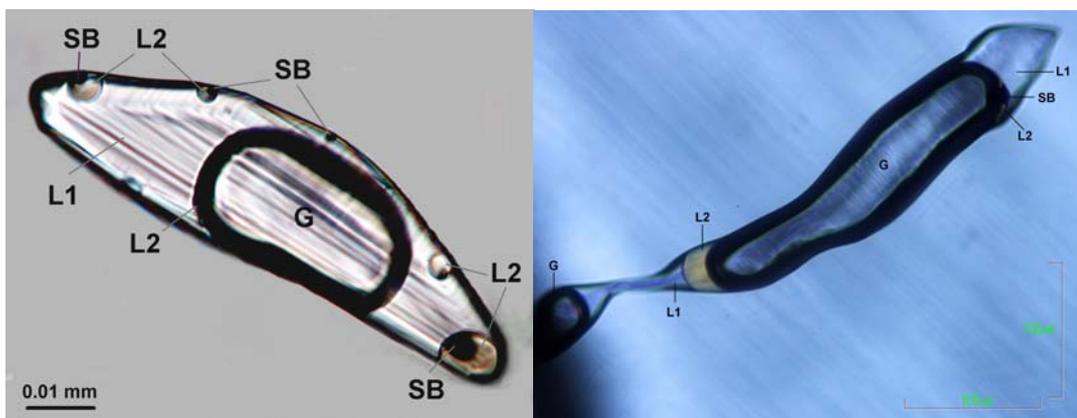


Рис. 2. Существенно жидкое (слева) и существенно газовое (справа) водно-углеводородные включения, в которых жидкие углеводороды (L2) представлены бензинокеросиновой фракцией, газ (G) – в основном метаном, а твердые битумы (SB) – асфальтом.

В существенно жидких водно-углеводородных включениях фаза L2 полностью растворяется в газовых углеводородах при температурах $250\text{--}290^\circ\text{C}$ с образованием двухфазного газожидкого флюида ($L1 > G$), а затем при $369\text{--}372^\circ\text{C}$ водно-углеводородный флюид становится гомогенным (рис. 3).

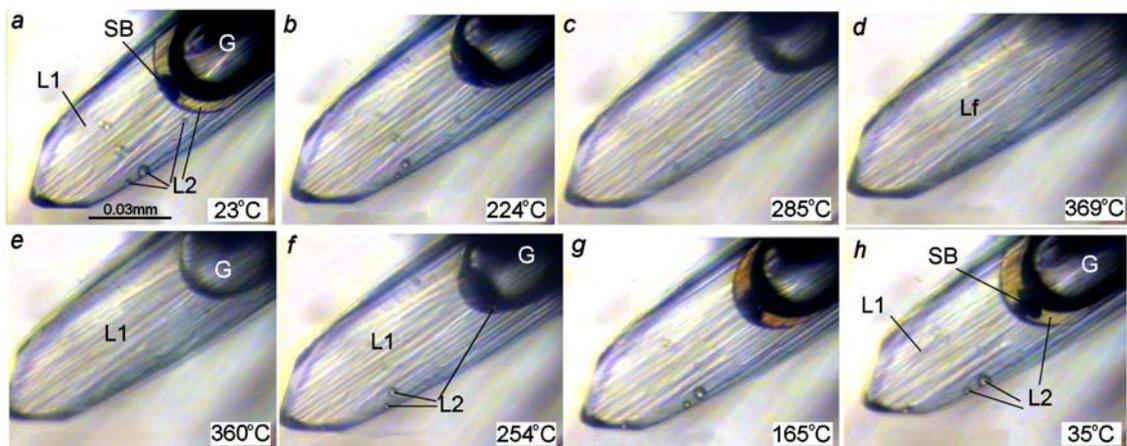


Рис. 3. Превращение многофазного существенно жидкого флюида ($L1 > G >> L2 > SB$) по мере повышения температуры (и, соответственно, давления) в двухфазный газожидководородный флюид с полностью растворенными жидкими бензинокеросиновыми фракциями ($L1 > G$) с дальнейшим ($369\text{--}372^\circ\text{C}$) переходом в гомогенное надкритическое состояние. Охлаждение восстанавливает первоначальное состояние флюида.

БАЛИЦКИЙ И ДР.: ФОРМИРОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Это принципиально отличает их от двухфазных жидких водно-нефтяных флюидов, возникающих при относительно невысоких термобарических параметрах. Нефть (особенно ее тяжелые фракции) в высокотемпературных (от 330 до 500°C) гидротермальных растворах активно подвергается крекингу с образованием легких бензинокеросиновых фракций, фиксируемых по бурному их кипению при температурах от 60 до 240–270°C, газовых углеводородов, в основном метана, и остаточных твердых битумов. Сопоставление хроматограмм исходной и остаточной нефти, дизельного масла, газойля и даже керосина однозначно свидетельствует о крекинге исходных углеводородов по появлению и увеличению в них доли легких фракций после опытов. Этот процесс, вероятно, отражает условия, при которых формируются газоконденсатные и нефтегазоконденсатные залежи. Нагревание таких флюидов до температур, близких к критической точке воды, приводит к переходу их в гомогенное надкритическое состояние. Это указывает на возможность существования и переноса в земных недрах громадных количеств жидких углеводородов, обогащенных легкими и средними нефтяными фракциями, в виде надкритических флюидов. С учетом представлений о средних геотермических градиентах и гидро- и литостатических давлениях, в таком состоянии должны находиться водно-углеводородные флюиды на глубинах 12–15 км.

Заключение. Проведенные исследования свидетельствуют о принципиально различных фазовых состояниях углеводородов во флюидах, сформированных при взаимодействии нефти и ее фракций при температурах ниже 320°C и выше 330°C (в основном 350–500°C) и давлениях насыщенного пара и выше. Эти отличия обусловлены крекингом сырой нефти (а точнее, ее тяжелых фракций) с образованием преимущественно легких и средних бензинокеросиновых фракций, газовых углеводородов, в основном метана, и остаточных твердых битумов. Термобарические параметры в земных недрах определяются реальными термоградиентами и гидро- и литостатическими давлением. Эти же параметры, с учетом соотношений фаз в водно-углеводородных флюидах, определяют в конечном счете фазовые состояния и возможности крекинга углеводородов. Это неизбежно должно сказываться на формировании различных типов нефтегазовых месторождений.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, Грант № 09-05-00774

Список литературы.

Баженова, О. К., А. Ю. Леин (2002), Геохимия углеродистых образований современных гидротермальных систем, *Органическая минералогия, Материалы Российского совещания по органической минералогии, СПб: СПб ГУ*, сс. 95-96.

Балицкий, В. С., Дж. Пиронон, С. В. Пентелей, М. А. Новикова, Л. В. Балицкая. (2011), *ДАН, Т. 437, №. 2*, сс. 224-227.

Симонейт, Б. Р. Т. (1995), *Органическая геохимия водных систем при высоких температурах и повышенных давлениях: гидротермальная нефть, Основные направления геохимии*, М.: Наука, сс. 236-259.

Behar, F., S. Kressman, J. L. Rudkiewicz, M. Vandenbroucke (1992), Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking, *Organic Geochemistry*, №. 19, pp. 173-189.

Huang, G. A. (2001), Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results, *Organic Geochemistry*, №. 32, pp. 817-830.

Teinturier, S., M. Elie, J. Pironon (2003), Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions, *Journal of Geochemical Exploration*, №. 78-79, pp. 421-425.