
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 622.276.6

DOI: 10.15372/KhUR20160512

Исследование углеводородного состава вязкой нефти при вытеснении комплексным методом с применением уреазы

Ю. З. ГУСЕВА, Л. К. АЛТУНИНА, Л. И. СВАРОВСКАЯ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия**E-mail: sli@ipc.tsc.ru*

(Поступила 02.04.16; после доработки 20.06.16)

Аннотация

Изучена закономерность распределения и трансформации углеводородов нефти после вытеснения из модели пласта комплексным методом с применением нефтewытесняющей композиции, содержащей карбамид, и природных источников фермента уреазы (амидогидролаза ЕС 3.5.1.5). В зависимости от времени и концентрации определена каталитическая активность природных источников уреазы в процессах гидролиза карбамида. Подобраны оптимальные соотношения фермент/субстрат и время проведения гидролиза для достижения максимальной щелочной реакции с рН 9.0–10. Хроматографический анализ газообразных продуктов гидролиза карбамида при температуре 25–30 °С показал, что в одинаковых условиях эксперимента уреазы свекольной массы проявляет более высокую ферментативную активность по сравнению с соевой мукой. Исследовано влияние газообразных продуктов гидролиза карбамида на реологические свойства вязкой смолистой нефти Усинского месторождения и вязкой парафинистой нефти месторождения Тамсагбулаг (Монголия). Установлено, что состав газообразных продуктов гидролиза не влияет на реологические свойства нефтей.

На примере вязкой нефти Усинского месторождения проведено модельное вытеснение комплексным методом при температуре 25 °С, с применением уреазы свекольной массы и соевой муки. Дополнительный объем нефти в контрольном варианте с применением раствора нефтewытесняющей композиции составил (16±1.2), сои – (20.3±1.8), свекольной массы – (24.9±2.2) мас. %. Дополнительное вытеснение нефти в контрольном варианте осуществляется за счет мощных свойств композиции, содержащей ПАВ, в опытных – за счет мощных свойств композиции и газообразных продуктов ферментативного гидролиза карбамида, формирующих внутри пласта нефтewытесняющую систему.

Хромато-масс-спектрометрический анализ исходной нефти и вытесненной разработанным методом подтвердил идентичность состава углеводородов, включающих *n*-алканы, гетероорганические и ароматические структуры, в том числе стераны и гопаны.

Ключевые слова: вязкие нефти, нефтеотдача, карбамид, уреазы, гидролиз**ВВЕДЕНИЕ**

Общеизвестны трудности добычи вязких смолистых и парафинистых нефтей на месторождениях с низкой температурой (не выше 40 °С). При этом доля запасов вязких

нефтей в сырьевой базе нефтяной отрасли России и других нефтедобывающих стран велика [1]. В России в промышленной разработке находятся два крупных месторождения вязких смолистых нефтей – Ярегское и пермокарбоновая залежь Усинского месторожде-

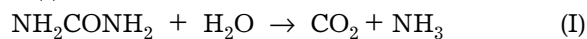
ния. Вязкие нефти низкотемпературных месторождений Монголии характеризуются повышенным содержанием парафина.

Основной метод разработки месторождений вязкой нефти – паротепловой [4–6]. При закачке пара в нефтяной пласт при температуре 300 °С возрастает текучесть нефти, что положительно влияет на увеличение нефтеотдачи. Но потенциал термальных методов используется недостаточно: так, нефтеотдача на Усинском месторождении пермокарбонатной залежи не превышает 21–22 %. В Канаде широкое применение для увеличения нефтеотдачи сверхвязких нефтей низкотемпературных залежей получил метод чередования циклической закачки пара (Cyclic Steam Stimulation, CSS) и растворителя (Solvent Aided Process, SAP) [2].

Для эффективного освоения запасов высоковязких нефтей и дальнейшего увеличения их добычи необходимо создание и широкомасштабное применение новых комплексных технологий, способствующих повышению охвата пласта и коэффициента нефтевытеснения. Для повышения нефтеотдачи низкотемпературных пластов в ИХН СО РАН (Томск) разработана и применяется технология, основанная на закачке в пласт пара, снижающего вязкость нефти, и последующего применения нефтевытесняющей композиции ПАВ [3]. В состав композиции, помимо ПАВ, входят аммиачная селитра и карбамид. В условиях нефтяного пласта гидролиз карбамида проходит при высокой температуре пара с выделением аммиака и углекислого газа. Аммиак при растворении в водной фазе образует щелочную буферную систему, максимальная емкость которой фиксируется в интервале значений рН 9–10, что улучшает моющие свойства композиции ПАВ и стимулирует десорбцию нефти с пористой породы пласта. В отличие от аммиака углекислый газ (CO₂) хорошо растворяется в нефти, снижает ее вязкость и увеличивает текучесть [3].

С применением фермента уреазы гидролиз карбамида по указанной схеме может проходить при температуре 20–30 °С. Фермент строго специфичен, гидролизует только карбамид (мочевину) и не действует на ее производные. Уреаза содержится во многих источниках животного, растительного и микробаль-

ного происхождения. Ферментативный гидролиз карбамида при температуре 25–30 °С проходит по схеме:



Высокую активность, катализирующую гидролиз карбамида, проявляют природные источники уреазы: соевая мука, свекольная масса и уреазная группа бактерий, продуцирующая фермент [5, 6]. В условиях низкотемпературной (до 40 °С) нефтяной залежи гидролиз карбамида возможен при одновременном введении в пласт раствора нефтевытесняющей композиции ПАВ, содержащей карбамид, и природного источника уреазы. В этом случае непосредственно в нефтяном пласте генерируется эффективная нефтевытесняющая система, способная повысить коэффициент вытеснения нефти [6, 7].

Для подавляющего большинства низкотемпературных месторождений вязкой нефти проблемы добычи до сих пор актуальны [8].

Цели работы: 1) исследование углеводородного состава вязкой нефти в процессе ее вытеснения из насыпных моделей пласта методом, основанным на одновременном введении нефтевытесняющей композиции и природных растительных источников уреазы; 2) исследование влияния продуктов гидролиза карбамида на реологические характеристики вязких смолистых и парафинистых нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ферментативный гидролиз карбамида в составе раствора композиции ПАВ проводили с использованием источников уреазы растительного происхождения – соевой муки и сухой измельченной кожуры свеклы с размером частиц 0.05–0.1 мм. Состав 50 % раствора композиции, мас. %: неионогенное ПАВ 2, нитрат аммония 16, карбамид 32, минерализованная вода 50. Кислотность композиции составила рН 6.5–6.8. Гидролиз карбамида проводили при температуре 25 °С и различным соотношении фермент/субстрат. Его активность оценивали по изменению величины рН раствора композиции за определенный промежуток времени.

Исследовано влияние продуктов гидролиза карбамида на реологические характери-

ки вязкой (12 800 мПа · с), смолистой (22 %) нефти Усинского месторождения и вязкой (2180 мПа · с) парафинистой нефти месторождения Тамсагбулаг (Монголия) с содержанием парафина до 18 %. Методика исследования состояла в следующем. В герметичные ячейки вместимостью 150 см³ помещали системы: нефть/10 % раствор композиции (соотношение 1 : 1) и нефть/раствор композиции/источник уреазы (1 : 1 : 0.2). Систему термостатировали при 30 °С в течение 30 сут. Вязкость нефти определяли ротационным методом с использованием вискозиметра “Реотест-2.1.М”.

Для моделирования вытеснения применяли вязкую нефть пермокарбонатной залежи Усинского месторождения (Республика Коми, Россия). Плотность нефти – 0.988 г/см³, вязкость – 12 800 мПа · с при 25 °С. Вытеснение проводили на модели пласта, представляющей термостатируемые колонки, заполненные дезинтегрированной карбонатной породой (мрамор, фракция 0.1–0.05 мм). Из-за высокой вязкости нативной нефти породу в колонках насыщали изовязкостной моделью нефти, приготовленной в соответствии с ГОСТ 39-195–86. Для каждой колонки определяли поровый объем, проницаемость и нефтенасыщенность. Колонки подключались отдельно к коллектору для создания градиента давления.

Заданную температуру (25 °С) поддерживали с помощью термостата VT-12.

Начальное вытеснение нефти проводили водой до полной обводненности на выходе из модели пласта. После вытеснения водой колонки, моделирующие обводненный пласт с остаточной нефтью, обрабатывали 10 % раствором композиции, содержащей 65 г/дм³ карбамида (контроль), и раствором композиции с добавлением 2 г/дм³ соевой муки (опыт) и кожуры свеклы (опыт). Затем колонки перекрывали и термостатировали при 25 °С в течение 14 сут для накопления продуктов гидролиза и формирования нефтьвытесняющей системы. Дополнительное вытеснение остаточной нефти осуществляли с помощью воды до полной обводненности продукции на выходе из модели пласта, рН воды измеряли на рН-метре-милливольтметре рН-130 со стеклянным электродом.

Состав и распределение углеводов в пробах вытесненной нефти определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе “Кристалл-2000” с кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0.22 мм, стационарной фазой SE-52.

Групповой и индивидуальный состав образцов вытесненной нефти определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС)

ТАБЛИЦА 1

Гидролиз карбамида в растворе композиций уреазой растительных источников

Р-р композиции, %	Концентрация карбамида, г/дм ³	Время гидролиза, ч	Источники уреазы					
			Соевая мука		Коммерческий препарат уреазы		Свекла, сухая, измельченная	
			рН	С, %	рН	С, %	рН	С, %
50	325	24	8.1	1.0	7.7	0.1	7.8	1.0
			9.1	1.0	9.3	0.1	9.0	1.0
10	65	24	8.8	0.2	–	–	–	–
			9.3	1.0	9.3	0.1	9.3	1.0
			9.0	0.1	9.2	0.01	9.0	0.1
5	32.5	2	7.8	0.1	–	–	7.7	0.1
			9.1	0.1	9.3	0.1	–	–
			9.3	0.5	9.2	0.01	9.0	0.1
0.5	3.25	24	8.9	0.1	8.8	0.005	9.5	1.0
			9.1	0.1	9.3	0.1	–	–
			9.3	0.5	9.2	0.01	9.0	0.1
0.1	0.65	2	9.0	1.0	9.1	0.1	8.8	1.0
			9.0	0.5	–	–	8.8	0.5
			9.0	0.5	9.1	0.01	9.0	0.5

на масс-спектрометре высокого разрешения DFS (TermoElectron Finnigan DFS, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения модельного вытеснения вязкой нефти комплексным методом сначала исследовали активность гидролиза карбамида в составе нефтевытесняющей композиции с применением соевой муки и сухой измельченной массы кожуры свеклы. Каталитическую активность гидролиза карбамида уреазой растительных источников сравнивали с коммерческим препаратом уреазой, проявляющей максимальную гидролизную активность (табл. 1). Однако ее высокая стоимость ведет к значительному удорожанию добытой нефти, поэтому применение уреазы в условиях месторождения экономически нецелесообразно. Показано, что для проведения гидролиза карбамида соевой мукой и кожурой свеклы с достижением значения рН 9.0 оптимальны следующие условия: 10.0, 5.0 и 0.5 % растворы композиции, соотношение фермент/субстрат: 0.2 : 65 (24 ч), 0.1 : 3.25 (2 ч). При высокой концентрации субстрата или недостаточном количестве фермента условия гидролиза нарушаются, значения рН уменьшаются (см. табл. 1).

Исследовано влияние продуктов ферментативного гидролиза карбамида на реологические характеристики вязкой смолистой нефти Усинского месторождения и вязкой парафинистой нефти месторождения Тамсагбулаг (табл. 2). Видно, что плотность исследуемых нефтей после 30 сут термостатирования в разных вариантах эксперимента практически не изменилась. Вязкость смолистой нефти

Усинского месторождения и парафинистой нефти месторождения Тамсагбулаг в контрольном варианте уменьшилась на 26 и 20 %, в опыте с кожурой свеклы – на 36 и 32 %, с соевой мукой – на 37 и 34 % соответственно. Значительное снижение вязкости нефти положительно влияет на ее вытеснение из пласта.

При вытеснении вязкой нефти Усинского месторождения из насыпной модели пласта разработанным комплексным методом с одновременным введением раствора композиции и природных источников уреазы внутри модели пласта, за счет образования продуктов ферментативного гидролиза формируется щелочная (рН 9.0) буферная система, которая улучшает моющие свойства композиции и снижает вязкость нефти. Коэффициент вытеснения нефти водой для контрольной и опытных колонок составил (53.0 ± 2.5) , (57.0 ± 2.1) и (63.0 ± 2.9) % соответственно (табл. 3). После обработки колонок с остаточной нефтью нефтевытесняющими составами и их термостатирования относительный прирост коэффициента нефтевытеснения достигал следующих значений, %: (16.0 ± 1.2) , (20.0 ± 1.8) , (25.0 ± 1.2) . Абсолютный коэффициент вытеснения составил (60.0 ± 2.5) % для контрольной колонки, для опытных – (69.0 ± 2.2) и (75.0 ± 2.7) % (табл. 3). Неоднозначные полученные результаты можно объяснить разным поровым объемом насыпной модели пласта.

Дополнительное вытеснение остаточной нефти в контрольной колонке обеспечивается за счет моющих свойств композиции, содержащей ПАВ, а в опытных колонках – моющих свойств композиции и продуктов ферментативного гидролиза карбамида, формирующих внутри пласта нефтевытесняющую систему. Это улучшает моющие свойства ком-

ТАБЛИЦА 2

Влияние продуктов ферментативного гидролиза карбамида на реологические свойства вязких нефтей

Параметры	Месторождение	Исходная	После термостатирования при 30 °С нефти		
			+ композиция (контроль)	+ композиция + свекольная масса	+ композиция + соевая мука
Плотность, кг/м ³ при 20 °С	Тамсагбулаг	0.847	0.847	0.849	0.845
	Усинское	0.965	0.963	0.965	0.961
Вязкость, мПа · с при 20 °С	Тамсагбулаг	2180	1740	1490	1466
	Усинское	12800	9160	8190	8065

ТАБЛИЦА 3

Моделирование процессов вытеснения нефти Усинского месторождения

Параметры вытеснения	Нефтьвытесняющие р-ры		
	10 % р-р композиции (контроль)	10 % р-р композиции + 0.2 % соевой муки	10 % р-р композиции + 0.2 % свеклы
<i>Вытеснение нефти водой</i>			
Нефтенасыщенность после вытеснения водой, %	19.1±1.6	17.1±1.2	19.6±1.8
Проницаемость по газу, Д	10.2±0.83	10.9±0.87	9.4±0.76
Коэффициент вытеснения нефти водой, %	53.0±2.5	57.0±2.1	63.0±2.9
Остаточная нефть после вытеснения водой, см ³	45±1.4	60±2.8	45±1.3
<i>Обработка модели пласта нефтьвытесняющими растворами и термостатирование</i>			
Объем довытесненной нефти, см ³	7.2±0.78	12.2±1.5	12.2±1.4
Относительный прирост коэффициента нефтьвытеснения, %	16.0±1.2	20.0±1.8	25.0±1.2
Абсолютный коэффициент вытеснения, %	60.0±2.5	69.0±2.2	75.0±2.7

позиции и снижает вязкость нефти и тем самым положительно влияет на ее вытеснение. По результатам исследования физико-химических процессов, протекающих при вытеснении нефти растворами ПАВ, разработаны критерии подбора композиций ПАВ с учетом термодинамических и кинетических параметров системы нефть – порода – вода – ПАВ, которые определяют эффективность вытеснения нефти из пористой среды. Эти критерии базируются на представлении о композициях ПАВ как о физико-химических системах с отрицательной обратной связью, сохраняющих саморегулирующий комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтьвытеснения. Отрицательная обратная связь обеспечивается щелочной буферной системой с максимумом буферной емкости в интервале значений pH 9.0–10.5 [4].

При разработке методов вытеснения очень важно не только получить дополнительный объем вытесненной нефти, но и сохранить состав углеводородов (УВ), который определяет качество самой нефти, многих товарных нефтепродуктов и представляет большую ценность как самостоятельное сырье для нефтехимической и микробиологической переработки. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений и обладает высокой энергией. В геологических условиях она метастабильна, но в условиях пласта может

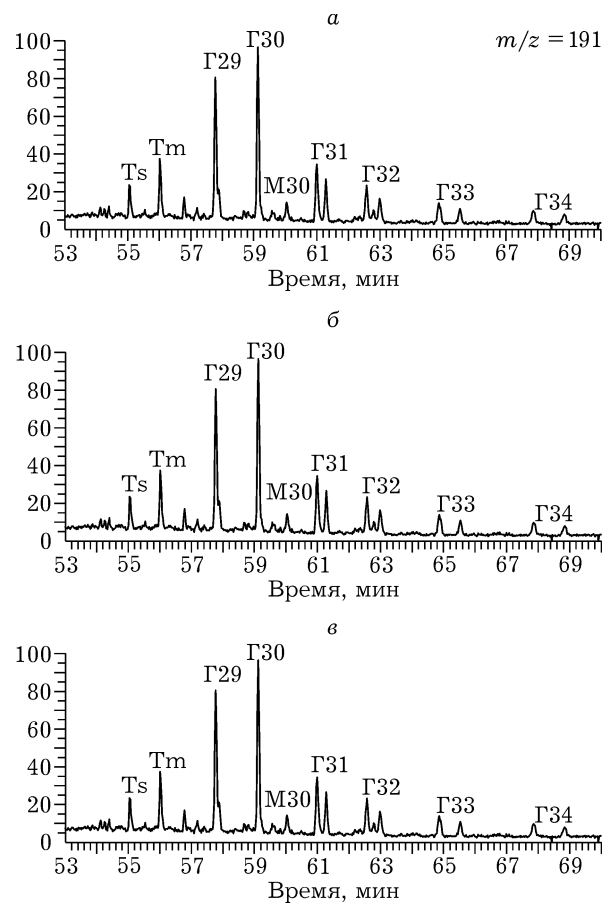


Рис. 1. Масс-фрагментогаммы состава и распределения гопанов (m/z 191) в образцах усинской нефти: а – исходная; б, в – вытесненная комплексным методом с применением свекольной массы (б) и соевой муки (в).

подвергаться трансформации под действием физических, химических и микробиологических факторов. Примером может служить микробиальная биодegradация. Селективное извлечение УВ из нефти происходит обычно в следующей последовательности: *n*-алканы, изопреноидные алканы, циклоалканы и ароматические соединения. Известно, что при прохождении через пористую породу (напри-

мер, насыпную модель пласта) нефть частично разделяется: в вытесненную нефть попадают более легкие неполярные компоненты, а высокомолекулярные и часть полярных компонентов задерживаются, сорбируясь на поверхности пористой породы керна [8]. Следовательно, методом хроматографии можно определить изменения в составе и содержании УВ нефти, вытесненной комплексным методом.

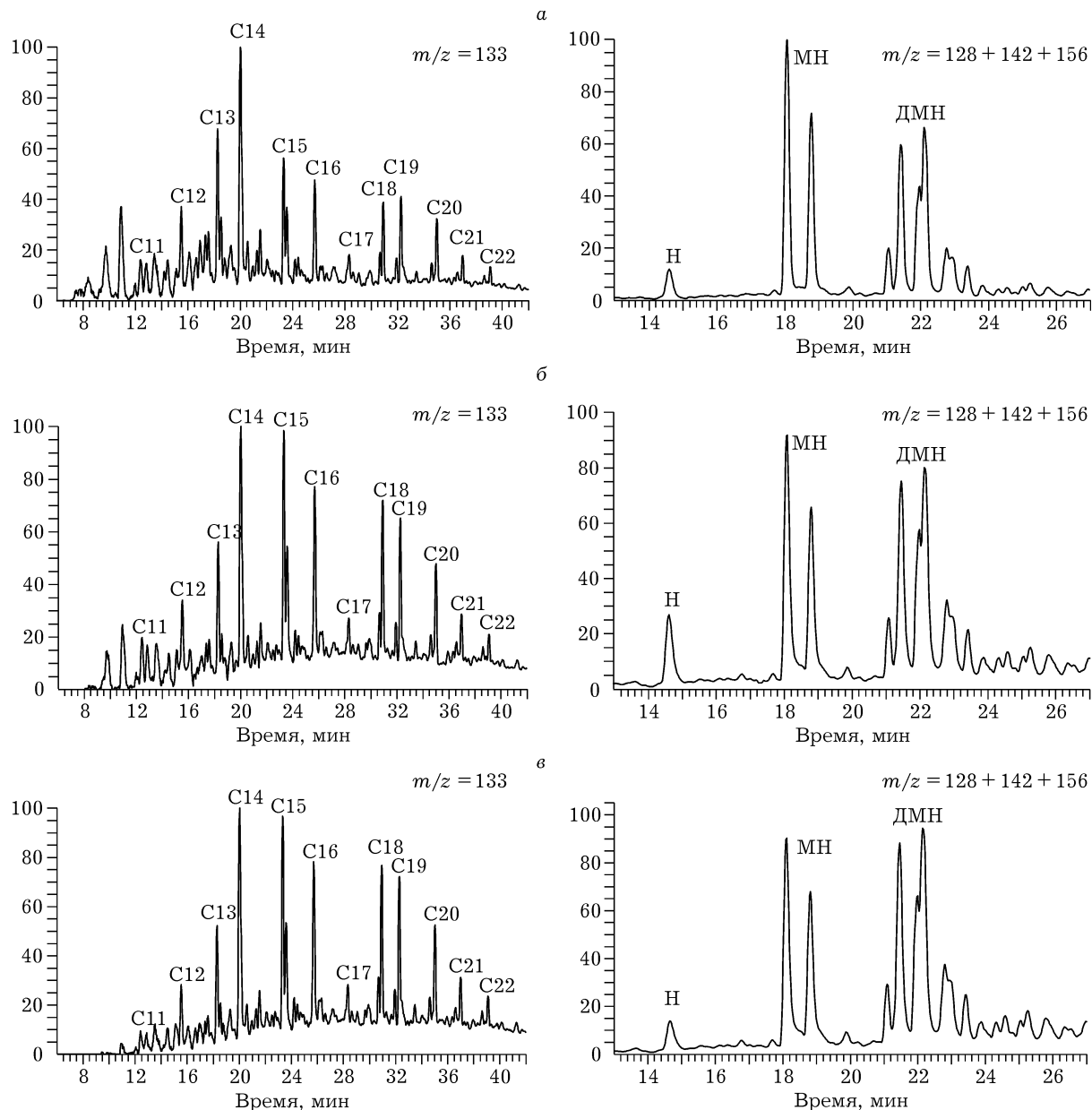


Рис. 2. Масс-фрагментогаммы состава и распределения тетраметилалкилбензолов (m/z 133), нафталина (m/z 128) и его метил- (m/z 142) и диметилзамещенных (m/z 156) гомологов в образцах усинской нефти: а – исходная; б, в – вытесненная комплексным методом с применением свекольной массы (б) и соевой муки (в).

Хроматографический анализ нормальных и изопреноидных алканов нефтей, вытесненных в разных условиях, показал идентичность их состава с изовязкостной моделью нефти. Среди изопреноидных алканов наиболее известны пристан (iC_{19}) и фитан (iC_{20}). Для этих изопреноидов характерны значительные концентрации, отношение $Pg/Ph > 1$ (1.37). Это соотношение характерно практически для всех вытесненных нефтей.

Методом ГХ-МС исследован состав и распределение пентациклических терпеноидов (ряд гопанов) в исходной нефти и вытесненных комплексным методом (рис. 1). Установлено, что в нефти, вытесненной комплексным методом с применением свеклы и соевой муки, их состав не изменился. На фрагментограммах тритерпенов гопанового ряда исследуемых нефтей максимальное положение занимают $\alpha\beta$ -норгопан (Г29) и $\alpha\beta$ -гопан (Г30). Эта картина наблюдается для всех образцов нефти. Интересно отметить, что главным источником пентациклических терпеноидов являются прокариоты и, частично, растения. Полагают, что появление гопанов, возможно, связано с микробиальной активностью в верхних слоях толщи молодых осадков [9].

Полиароматические углеводороды (ПАУ) нефтей имеют довольно сложный состав. Изучение ПАУ в составе исследуемых образцов нефти методом ГХ-МС подтвердило отсутствие каких-либо изменений. На рис. 2 приведены масс-фрагментограммы некоторых ароматических УВ в исследуемых образцах нефти, которые подтверждают, что разработанный нами комплексный метод вытеснения вязких нефтей не влияет на состав ароматических УВ. Незначительные отличия в содержании углеводородов и их гомологов можно объяснить сорбционной активностью углеводородов при фильтрации через пористую породу пласта. Данные рис. 2 свидетельствуют об идентичности состава исходной нефти и вытесненных комплексным методом. Таким образом, хроматографический и хромато-масс-спектрометрический анализ нефтей, вытесненных комплексным методом с применением источников уреазы, подтвердил отсутствие изменений состава УВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты модельного эксперимента по вытеснению нефти экологичным методом с одновременным введением нефтewытесняющей композиции и природных растительных источников уреазы для ферментативного гидролиза карбамида показали его высокую эффективность. Коэффициент дополнительного вытеснения нефти из модели карбонатного пласта раствором композиции (контроль) составил (16.0 ± 1.2) , с добавлением соевой муки (20.0 ± 1.8) , кожуры свеклы – (25.0 ± 1.2) %. Дополнительное вытеснение остаточной нефти при температуре 25°C в контрольной колонке реализуется за счет моющих свойств композиции, содержащей ПАВ, а в опытных – за счет композиции и продуктов ферментативного гидролиза карбамида уреазой и формирования внутри пласта нефтewытесняющей системы, повышающей моющие свойства композиции и снижающей вязкость нефти.

Исследовано, что вытесняющая система, сформированная уреазой кожуры свеклы при 30°C в процессе гидролиза карбамида в составе нефтewытесняющей композиции, снижает вязкость смолистой усинской и тамсагбулагской парафинистой нефтей на 36 и 31.7 %, уреазой соевой муки – на 37 и 33.8 % соответственно. В контрольном варианте, при термостатировании исследуемых нефтей с раствором композиции их вязкость снижается на 26 и 20.2 % соответственно.

Разработанный нами метод вытеснения вязких нефтей с применением природных растительных источников уреазы не влияет на состав УВ. В качестве индикаторов состава вытесненных нефтей Усинского месторождения исследованы нормальные и изопреноидные алканы, тритерпены гопанового ряда (m/z 191), тетраметилалкилбензолы (m/z 133), нафталин (m/z 128), его метил- (m/z 142) и диметилзамещенные (m/z 156) гомологи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Байбаков Н. К., Гарушев А. Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. М.: Недра, 1988. 344 с.
- 2 Gates I D. // The Second CREN Int. Conf. on Design Education, Innovation, and Practice Kananascis. Alderta, Canada. July 18–20, 2005. P. 1–8.

- 3 Даваацэрэн Б. Изменения состава и свойств высокопарафинистых нефтей в процессах нетрадиционного воздействия (на примере нефтей Монголии): Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2008. 125 с.
- 4 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. С. 114–127.
- 5 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Илюшников А. В., Манжай В. Н. // Матер. междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2003. С. 255–258.
- 6 Klose S., Tabatabai M. A. // *Biol. Fertil. Soils*. 2000. No. 31. P. 191–199.
- 7 Frankenberg WT. Jr., Tabatabai M. A. // *Plant Soil*. 2006. No. 64. P. 153–166.
- 8 Якубов М. Р., Романов Г. В., Синяшин О. Г. // Материалы междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2012. С. 267–270.
- 9 Altunina L. K., Svarovskaya L. I., Guseva Yu. Z. // *Proceedings of SPE Russian Petroleum Conference, Moscow, 2015. Paper 176723-MS. 7 pages. flash-memory.*
- 10 Алтунина Л. К., Сваровская Л. И. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52, № 6. С. 474–479.
- 11 Булейко В. М. // *Газовая пром-сть*. 2005. № 11. С. 60–64.
- 12 Tissot P., Welte D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1984. 699 p.