ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/382

ВЛИЯНИЕ БИОДЕСТРУКТИВНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СОСТАВЕ НЕФТИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТОВ

¹Сваровская Л.И., ^{2,3}Манаков А.Ю., ¹Алтунина Л.К., ¹Стрелец Л.А., ^{2,3}Стопорев А.С.

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

²ФГБУН Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

В жидкой среде проведен модельный эксперимент аэробной ферментативной биodeградации нефти Ханты-Мансийского месторождения. В процессе биodeградации определены изменения физико-химических свойств нефти и ее компонентного состава. Полученные образцы нефти, разной степени биodeградации, исследованы в процессах образования гидратов и льда с применением экзотермических и эндотермических реакций. Зародыши гидрата образуются на границе раздела фаз газ-вода-нефть, далее происходит рост частиц гидрата и их слипание в большие кластеры, способные закупорить трубопроводы, или оставаться в нефти в виде суспензии [1]. Природные газогидраты образуются при высоком давлении и низкой температуре, что является типичными условиями добычи и транспорта нефти в регионах холодного климата, например в Арктике [2, 3]. Одним из факторов, влияющих на нуклеацию и рост гидратов может служить компонентный состав нефти [4]. В работе [5] показано, что нуклеация гидратов зависит от степени биodeструкции нефти. Существует связь уровня биodeградации с количеством полярных соединений, которые способны адсорбироваться на поверхности гидратов и предотвращать нуклеацию [6].

В качестве объекта исследования взята легкая нефть Ханты-Мансийского региона, вязкость которой 10.64 мПа·с, плотность – 0.846 г/см³, содержание смол – 6.9, асфальтенов – 4.8, ароматических углеводородов – 7.8 %. Далее сырая нефть обозначена как ХМ.

Биodeградацию нефти проводили в течение 30 и 60 суток в лабораторных условиях ассоциацией микроорганизмов, выделенных из нефти ХМ. Полученные образцы биodeградирующей нефти обозначены как ХМ30 и ХМ60. ИК-спектрометрический анализ полученных образцов нефти проводили с применением ИК-Фурье спектрометра Nikolet 5700 (корпорация Thermo Electron, США). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение компонентного состава нефти ХМ в процессе биodeструкции.

Исследуемые образцы	Содержание, % отн.				
	Насыщенные УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены	Легкие УВ
Сырая нефть ХМ	68.7	7.8	8.1	5.5	9.9
ХМ - 30	60.2	10.9	8.8	5.7	8.4
ХМ - 60	54.5	12.5	9.3	7.0	3.7

В результате биodeструкции снижается содержание насыщенных и легких углеводородов, повышается содержание ароматических углеводородов, смол, асфальтенов. Смолы и асфальтены представлены сложными высокомолекулярными полициклическими полярными соединениями, содержащими гетероатомы N, S, O. Именно ароматические бициклические структуры являются источником смолообразования при окислении нефтей. Исследования деструктивных изменений в составе функциональных групп нефти проводили с применением метода инфракрасной спектроскопии (ИК) и определением спектральных коэффициентов основных функциональных групп сырой нефти (ХМ) и после биodeградации ХМ30 и ХМ60 (табл. 2).

Значение коэффициентов SK_{ар}, SK_р и SK_{ок}, определяющих активность микроорганизмов в процессах биodeструкции, за 60 суток увеличилось относительно нативной нефти на 42, 12 и 200 % соответственно. На основе биodeградируемых образцов нефти приготовлены 50 %-ные эмульсии и исследована способность эмульсий к образованию гидратов. Для каждой из эмульсий, нуклеация гидрата была исследована на 24-х образцах при давлении метана 12 мПа.

Секция 10. Материалы и реагенты для повышения нефтеотдачи, транспортировки нефти и переработки углеводородного сырья

Температура в ходе эксперимента линейно понижалась со скоростью 0.14 °С/мин от комнатной до минус 15 °С, далее образцы нагревались с той же скоростью. Образование гидрата и льда регистрировалось по экзотермическим эффектам на линии охлаждения; плавление льда и разложение гидрата – по эндотермическим эффектам на линии нагрева.

Таблица 2.

Спектральные коэффициенты исследуемых образцов нефти.

Спектральные коэффициенты (SK)	Исследуемые образцы нефти		
	ХМ	ХМ30	ХМ60
SK _{ар} (D ₁₆₁₀ /D ₇₂₅) – коэффициент ароматичности	0.5	0.55	0.71
SK ₂ (D ₇₄₅ /D ₁₆₀₀) – отношение конденсированных моноаренов к общему содержанию ароматических структур	1.54	1.25	0.96
SK ₃ (D ₁₆₀₀ /D ₁₄₆₅) – условное соотношение ароматических и метиленовых структур	0.08	0.08	0.12
SK _р (D ₁₃₇₇ /D ₁₄₆₅) коэффициент разветвленности	0.5	0.51	0.56
SK _{ок} (D ₁₇₀₀ /D ₁₄₆₅) – коэффициент окисленности	0.02	0.03	0.06

При охлаждении эмульсии ХМ30 образование газогидратов зарегистрировано в 5-ти случаях из 24, ХМ60 – в 3-х. В случае эмульсий сырой нефти ХМ эффект образования газогидратов не зарегистрирован. Таким образом, вероятность образования нуклеации гидрата в эмульсиях биодegradированных нефтей ХМ30 и ХМ60 оказалась значительно выше, нежели в эмульсии сырой нефти ХМ. Необходимо отметить, что на процессы нуклеации может оказывать влияние не только степень биодеструкции нефти, но и само присутствие бактериальных клеток, протоплазма которых богата белками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-17-01085, 2017-2019 гг. по теме «Кинетика образования и диссоциации газовых гидратов в нефтяных средах».

Литература

1. Sloan E.D. Hydrate engineering. Ed. by Bloys J.B. Richardson. Texas. 2000. P. 21-89.
2. Aman Z.M., Koh C.A. Interfacial phenomena in gas hydrate systems // Chem. Soc. Rev. 2016. 45(6). P. 1678-1690.
3. Aspenes G., Høiland S., Barth T., Askvik K.M. The influence of petroleum acids and solid surface energy on pipeline wettability in relation to hydrate deposition // J. Colloid Interface Sci. 2009. 333(2). P. 533-539.
4. Barth T., Høiland S., Fotland P., Askvik K.M., et al. Element speciation analysis of petroleum and related materials // Org. Geochemistry (2004) V.35 (11-12). P. 1513–1525.
5. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Kosyakov V.I., et al. “Nucleation of Methane Hydrate in Water-In-Oil Emulsions: Role of the Phase Boundary” // Energy & Fuels. 2016. V.30. N5. P. 3735-3741.
6. A. Borgund, K. Erstad, T. Barth et al. Fractionation of Crude Oil Acids by HPLC and Characterization of Their Properties and Effects on Gas Hydrate Surfaces // J. Energy Fuels. 2007. 21(5). 2816-2826.