

**АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
НЕФТЯНАЯ АКАДЕМИЯ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
«ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТИ, ГАЗА
И ХИМИЯ»**

На правах рукописи

АЛИЕВ ЭЛЬШАН НАДЖАФАЛИ оглы

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУБ- И
СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ
С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Специальность 2003.01 – Механика жидкости, газа и
плазмы**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по технике**

Баку 2014

Работа выполнена в НИИ “Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия” при Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии (АГНА)

Научный руководитель:

- член-корр. НАНА,
доктор технических наук, профессор

Э.Э. Рамазанова

Официальные оппоненты:

член-корр. НАНА,
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

З.Я. Аббасов
М.Н. Велиев

Ведущая организация:

Бакинский Государственный Университет
НИИ Прикладная математика

Защита состоится “_30_”_05____2014 г. в _____ часов на заседании Диссертационного Совета Д 02.111 при НИИ “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия” при АГНА по адресу: AZ 1010, г. Баку, ул. Д.Алиевой, 227.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии.

Автореферат разослан “____” _____2014 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Г.К. Гаджиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основным районом промышленной добычи нефти и газа в Азербайджане в настоящее время остается Апшеронский нефтегазоносный полуостров. Данные месторождения рассматриваются в качестве основных вводных объектов добычи нефтегазоконденсата на ближайшую перспективу в планах ГНКАР. С точки зрения технико-экономической эффективности функционирования производства основополагающими являются работы по исследованию составов и свойств сырья и продукции, разработке технологии для проектирования, анализ состояния технологии и разработке решений по ее оптимизации и модернизации.

Анализ нефтепромысловых данных эксплуатации Апшеронского месторождения свидетельствует о необходимости решения ряда задач, в т.ч. связанных с комплексом исследования состава и свойств природных углеводородных смесей и совершенствованием технологических процессов подготовки скважинной продукции на разрабатываемых месторождениях. Кроме того, проектирование условий, оптимизация и моделирование добычи нефтегазоконденсатных смесей с применением растворителей при их суб- и сверхкритических флюидных (СКФ) состояниях требует конкретных знаний о растворимости и диффузии СКФ компонентов в смесях, в частности, в тяжелой нефти и ее фракциях.

На сегодняшний день промышленное воздействие, в т.ч. нефтяного хозяйства, на природу, в частности Азербайджана, достигло таких размеров, что вызывает серьезную обеспокоенность за сохранение региональной среды обитания. Возникает угроза трансформации условий функционирования природных систем и изменений качества жизни на значительных площадях в разных природных зонах. В связи с этим, для создания оптимальных условий очистки нефтезагрязненных земель актуальным является подбор СКФ компонентов, которые не оказывают токсичного действия на флору и фауну, не содержат вредных веществ и не требуют дополнительных мероприятий по очистке почвы после окончания их действия. Из вышеуказанного следует актуальность получения данных по

исследованию влияния СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) компонентов на свойства нефтей исходя из растворимости и переноса массы компонентов в растворе для широкого термобарического диапазона. Практический интерес при очистке нефтезагрязненных почв вызывает применение в качестве растворителей СКФ CO_2 .

Объекты исследования: системы СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – нефть (фракции). Усредненные по плотности и вязкости образцы сырой тяжелой нефти ($>900 \text{ кг/м}^3$) были взяты из различных месторождений Azerbaijan. Предмет исследования: факторы, влияющие на повышение эффективности СКФ переработки тяжелой нефти и использования СКФ CO_2 для очистки нефтезагрязненных земель.

С целью интенсификации очистки нефтезагрязненных земель изучали нефтезагрязненные почвы Апшерона (на примере, Бинагади, Рамана, Балаханы, Пираллахи). Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ НИИ «Геотехнологические Проблем Нефти, Газа и Химия».

Цель работы. Разработка оптимальных условий влияния суб- и сверхкритических флюидов СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) на механические и физико-химические свойства нефтей (фракций) в широком термобарическом диапазоне, а также применение СКФ CO_2 для интенсификации процесса очистки нефтезагрязненных почв от нефти.

В соответствии с указанной целью были поставлены и решены следующие основные **задачи**:

1. Исследование физико-химических свойств нефтей (на примере тяжелых нефтей) с целью определения их фракционного и индивидуально-компонентного состава с применением хроматографического метода анализа.

2. Изучение растворимости и переноса массы СКФ диоксида углерода, этана и пропана в тяжелых нефтях и их фракциях в широком термобарическом диапазоне.

3. Разработка технологических условий получения PVT данных в системах СКФ легкие газы – тяжелая нефть на примере диоксида углерода; определение оптимальных

параметров состояния, позволяющих интенсифицировать процесс очистки нефтезагрязненных почв от нефти.

Указанные технико-технологические и научные задачи в нефтепромысловом деле являются весьма актуальными, поскольку они мало исследованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении.

Научная новизна. Растворимость и перенос массы СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в Азербайджанских нефтях и их фракциях различного углеводородного состава были изучены в широком термобарическом диапазоне ($T = 288\text{--}303\text{ К}$ и $P = 200\text{--}2000\text{ кПа}$ для CO_2 , C_2H_6 ; $T = 288\text{--}303\text{ К}$ и $P = 200\text{--}600\text{ кПа}$ для C_3H_8). Научную новизну работы составляют следующие **результаты, выносимые на защиту.**

1. Определены фракционные составы сырых тяжелых нефтей: количества насыщенных и ароматических углеводородов (УВ), смол, асфальтенов и мальтенов (высококипящие компоненты нефтяных остатков).

2. Определены закономерности влияния параметров состояния на процессы растворимости и диффузии СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелых нефтях и их фракциях различного углеводородного состава в диапазоне параметров состояния, характерных для промысловой подготовки углеводородного сырья. Установлены зависимости концентрации СКФ компонентов и константы равновесия от давления в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть при изотермических условиях. Также установлено, что растворимость СКФ диоксид углерода в тяжелой нефти и в ее фракциях увеличивается с ростом давления при постоянной температуре и уменьшается с увеличением температуры. Среди трех использованных компонентов СКФ диоксид углерода по сравнению с этаном и пропаном показал низкую растворимость в изученных нефтях и их фракциях при постоянной температуре.

3. Получены адсорбированные количества СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в асфальтенах при изотермических условиях и проведена успешная корреляция данных с помощью изотермы адсорбции Фрейндлиха. Обнаружено, что концентрация асфальтенов значительно влияет на растворимости этана и пропана в тяжелой

нефти при том же равновесном давлении по сравнению с диоксидом углерода.

4. Проведена аппроксимация термодинамической согласованности расчетных и экспериментальных данных равновесия в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть на основе использования уравнения состояния Пенга–Робинсона путем определения параметра бинарного взаимодействия. Вычислены постоянные закона Генри для СКФ компонентов в тяжелой нефти и ее фракциях.

5. Определены зависимости коэффициента диффузии СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелой нефти и ее фракциях от температуры при постоянном давлении. Для проведения корреляции между расчетными и опытными данными по диффузии при заданных давлениях произведена численная аппроксимация зависимости концентрации от времени. Также установлено, что среди трех используемых компонентов СКФ CO_2 имеет самый низкий коэффициент диффузии в тяжелой нефти при пластовой температуре. В общем, диффузия СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелой нефти и ее фракциях увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении.

Достоверность полученных результатов достигается использованием апробированных в нефтепромысловом деле эмпирических корреляций и физических моделей; применением современных методов эксперимента и вычислительных средств; сравнением полученных результатов с литературными данными.

Практическая ценность работы. Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют непосредственное практическое значение, в частности, для механики жидкости и газа, а также нефтепромыслового дела. Оно определяется возможностью эффективного применения разработанных технико-технологических условий и способов переработки при проведении опытов в нефтяных системах, содержащих СКФ компоненты.

1. Предложены модификации технологических схем аппаратов следующих установок: установка, включающая двойной реактор типа OL-105/02; установка СКФ CO_2 экстракции

компонентов систем на основе нефти; установка определения PVT данных.

2. Данные растворимости и диффузии компонентов СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелых нефтях и их фракциях, а также их PVT-данные и зависимости рекомендуются для составления научно-технологической основы установления корреляций между составом и свойствами компонентов, контроля и управления механическими (растворимость, перенос компонентов) и технологическими процессами (экстракция, очистка).

3. Получены результаты по физико-химическим свойствам тяжелых нефтей в присутствии и отсутствии асфальтенов, позволяющие определить начала осаждения асфальтенов и успешно оценить количество осадков в системе СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть.

4. Уравнение состояния Пенга–Робинсона (УС ПР) рекомендуется для оценочных расчетов свойств систем СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть. В изученном диапазоне изменения давления от 200 до 2000 кПа и температуры от 288 до 303К при использовании УС ПР достигается высокая точность между расчетными и опытными данными.

5. Предложено технологическое решение, позволяющее очистить нефть и нефтепродукты из нефтезагрязненных земель с использованием СКФ диоксида углерода и тем самым восстановить нефтезагрязненную почвенную экосистему. Методика апробирована на территориях действующих нефтяных месторождений Апшерона.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия» АГНА, МОАР, а также на следующих республиканских и международных конференциях: Научно-практическая конференция «Хазарнефтьгазтаг». (Баку. 2004, 2008 и 2012); XIX Международная конференция по химической термодинамике в России. RCCT-2013. (Москва. 2013); IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics dedicated to the centennial of discovery of micelles. IC-CCPCM-2013. (Moscow. 2013); Научная конференция посвящ. 95-ю акад. Г.Б. Абдуллаева. (Баку. 2013);

Научная конференция посвящ. 105-ю акад. М.Ф. Нагиева. (Баку. 2013).

Публикации. По теме диссертации в печати опубликованы 15 научных работ, в том числе 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК Азербайджана, 2 доклада и 2 тезиса докладов в сборниках международных и республиканских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов; работа изложена на 151 страницах, содержит 38 рисунков, 34 таблиц и списка литературы из 157 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, изложены цель, основные задачи и методы их решения, указана новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор экспериментальных данных, методик расчета, свойств систем СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – нефть, а также обзор по очистке нефтезагрязненных почв; приведены и анализированы результаты работ по растворимости компонентов в системах СКФ легкие газы – нефть; диффузии компонентов в системах СКФ легкие газы – нефть. Здесь также приведены результаты использования в инженерной практике УС ПР для аппроксимации опытных данных и критических параметров природных углеводородов. Анализированы другие основные модели для расчета критических свойств углеводородов. Описаны способы очистки нефтезагрязненных почв, в т.ч. механические, физико-химические, биологические и агротехнические методы очистки от нефти. Проведенный в работе анализ литературных данных показывает, что исследования растворимости, переноса веществ в таких практически важных системах, включающих растворители, нефть и ее фракции, в условиях СКФ находятся еще в начальной стадии. Для получения непротиворечивых экспериментальных результатов и их осмысления необходимо создание адекватных методик проведения процесса и диагностики реакционной среды, а также дальнейшее развитие подходов к описанию связи состав-

свойства в нефтяных системах при критических параметрах среды.

Таблица 1.

Результаты анализа сырой нефти Апшерона

Число атомов углерода	Мольная доля	Число атомов углерода	Мольная доля
C ₁	0.0000	C ₁₇	0.0308
C ₂	0.0000	C ₁₈	0.0271
C ₃	0.0008	C ₁₉	0.0301
iC ₄	0.0012	C ₂₀	0.0254
C ₄	0.0019	C ₂₁	0.0236
iC ₅	0.0050	C ₂₂	0.0194
C ₅	0.0035	C ₂₃	0.0200
C ₆	0.0120	C ₂₄	0.0173
C ₇	0.0161	C ₂₅	0.0183
C ₈	0.0232	C ₂₆	0.0162
C ₉	0.0260	C ₂₇	0.0152
C ₁₀	0.0322	C ₂₈	0.0151
C ₁₁	0.0331	C ₂₉	0.0162
C ₁₂	0.0354	C ₃₀₊	0.3865
C ₁₃	0.0428	общий	1.00
C ₁₄	0.0345	C ₁ - C ₆	0.0124
C ₁₅	0.0382	C ₇₊	0.9876
C ₁₆	0.0329		

Особую сложность в многокомпонентных и многофазных нефтяных системах представляет непосредственная окрестность критической точки растворителей, где существует максимальная непосредственность в описании состояния гетерогенной системы, но одновременно имеется возможность получения нетривиальных результатов при использовании СКФ технологии, в том числе по выходу нефтепродуктов.

Во второй главе описана экспериментальная часть, объекты и методы исследования систем СКФ CO₂ (C₂H₆, C₃H₈) – тяжелая нефть. Приведены сведения: о свойствах используемых компонентов; составе сырой тяжелой нефти; результатах

фракционирования тяжелой нефти; теплофизических свойствах, а также способах измерения растворимости и переноса массы газов в нефти.

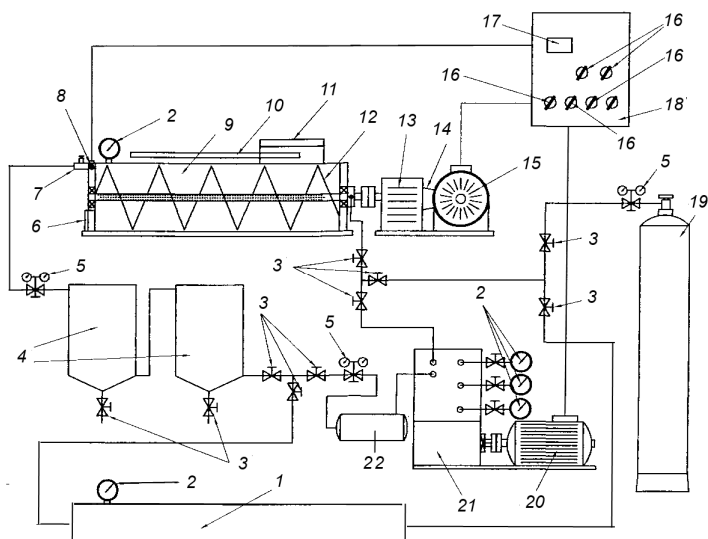


Рис. 1. Схема установки для очистки нефтезагрязненной почвы СКФ диоксидом углерода.

1 - ресивер; 2 - манометры контроля давления; 3 - двухходовые поворотные краны; 4 - сепараторы отделения нефтепродуктов; 5 - редукторы регулирования давления; 6 - крышка окна выгрузки грунта; 7 - выпускной вентиль игольчатого типа; 8 - игольчатый вентиль; 9 - реактор; 10 - нагревательный элемент; 11 - крышка окна загрузки грунта; 12 - шнек; 13 - механический редуктор; 14 - клиноременная передача привода шнека; 15 - электродвигатель привода шнека; 16 - включатели; 17 - прибор для установки и контроля температуры; 18 - приборная панель; 19 - баллон высокого давления с диоксидом углерода; 20 - электродвигатель привода компрессора; 21 - компрессор; 22 - сепаратор смеси.

Приведены описание и схема используемых методик и установок: анализатор IGA для определения растворимости и диффузии газа в системе газ-тяжелая нефть; установка для измерения зависимости давление-объем-температура,

включающая двойной реактор типа OL-105/02; установка с компрессорным СКФ экстрактором; установка СКФ CO_2 очистки нефтезагрязненной почвы от нефти и нефтепродуктов; установка для получения PVT данных высокого давления марки УГК-4. Описан способ определения степени очистки нефтезагрязненной почвы

В третьей главе рассмотрены результаты экспериментального изучения растворимости в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть. Приведены данные по растворимости СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелой нефти и в ее фракциях (рис. 2, 3).

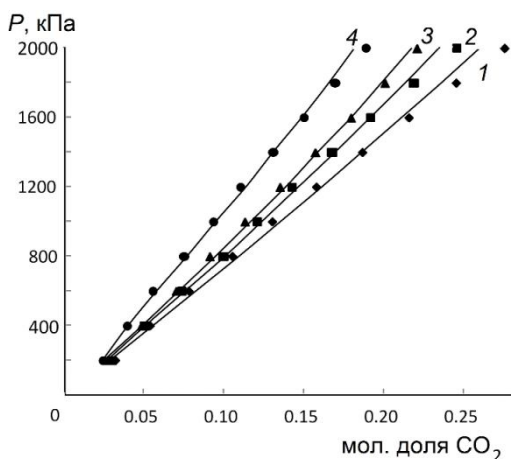


Рис. 2. Зависимость растворенной концентрации диоксида углерода в тяжелой нефти от давления при различных температурах. 1 – 288, 2 – 294, 3 – 299, 4 – 303 К.

Проведена аппроксимация параметров растворимости в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть (фракции) с применением уравнения состояния Пенга–Робинсона, обеспечивающая хорошее согласие расчетных результатов с экспериментальными данными.

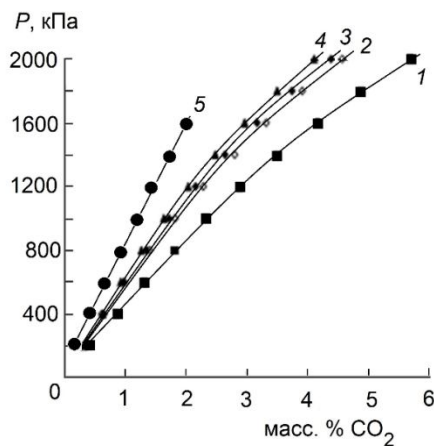


Рис. 3. Зависимость растворенной концентрации CO_2 в тяжелой нефти и в ее фракциях от давления при 288 К. 1 – насыщенные УВ, 2 – мальтены, 3 – тяжелая нефть, 4 – ароматические УВ, 5 – смолы.

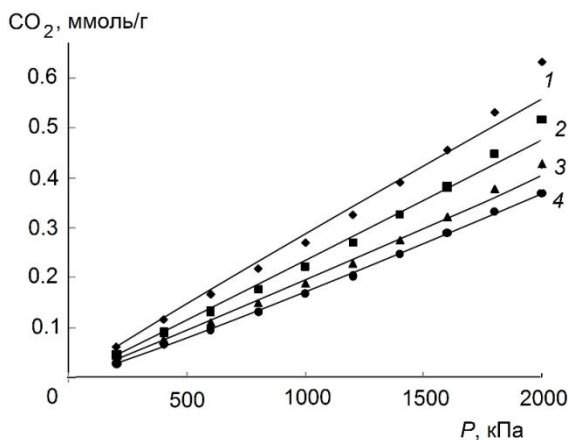


Рис. 4. Барическая зависимость адсорбированного количества диоксида углерода в асфальтене. 1 – 288, 2 – 294, 3 – 299, 4 – 303 К.

Ключевым моментом в расчете является то, что параметр парного взаимодействия между двумя компонентами является функцией температуры чистых компонентов, критических температур и давлений, а также периферического фактора Питцера.

Установлены барические зависимости адсорбции СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в асфальтенах (рис. 4), а также зависимости константы равновесия от давления флюидов СКФ CO_2 (C_3H_8) – тяжелая нефть.

Полученные данные по адсорбции в системе СКФ CO_2 (C_2H_6) – асфальтен аппроксимированы с применением уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и получены успешные корреляции адсорбции. Вычислены значения константы закона Генри СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелой нефти.

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования переноса массы в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть. Установлена временная зависимость концентрации СКФ CO_2 в нефти.

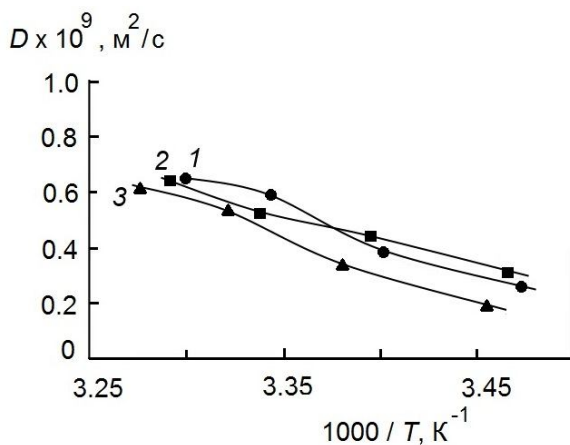


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии СКФ диоксида углерода (1), СКФ этана (2) и СКФ пропана (3) в тяжелой нефти при 2.0 МПа.

Опытно полученные температурные зависимости коэффициента диффузии СКФ диоксида углерода, СКФ этана и СКФ пропана в тяжелой нефти при 2.0 МПа приведены на рис. 5.

В пятой главе рассмотрены результаты применения СКФ CO_2 в нефтяных системах. Описаны условия выбора оптимальных параметров состояния СКФ CO_2 и представлены данные экспериментального изучения PVT зависимости CO_2 вблизи СКФ состояния.

Рассмотрены особенности метастабильного состояния и свойства фаз, включающих легкие газы. Опытным путем уточнены критические параметры состояния (координаты) P – T диаграммы состояния СКФ диоксида углерода. Определены практически важные изотермы PV данных СКФ CO_2 с применением углеводородно-конденсатной установки марки УГК-4 (рис. 6).

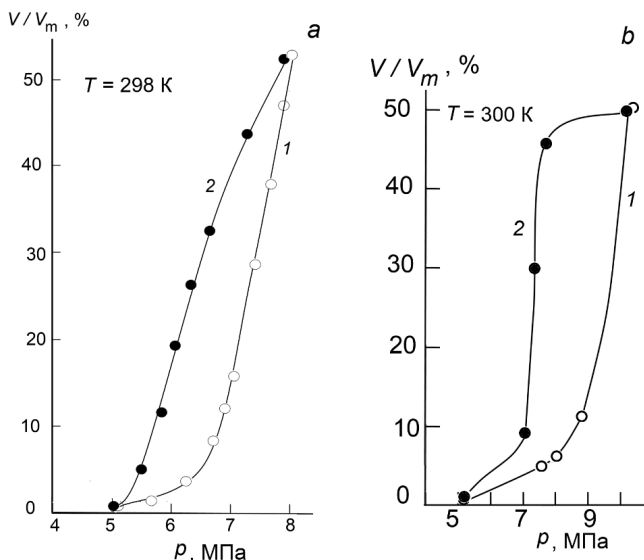


Рис. 6. Изотерма зависимости объема жидкой фазы диоксида углерода в смеси (жидкость + газ) от P при $T = 298 \text{ K}$ (а) и $T = 300 \text{ K}$ (б): 1 – увеличение P ; 2 – уменьшение P .

С учетом фазовых диаграмм систем CO_2 – природный углеводород при СКФ параметрах состояния определены равновесные характеристики фазовых поведений смесей. Приведены опытные данные по растворимости CO_2 в гетерогенных системах, включающих нефть, конденсат и воду. Представлены результаты корреляции псевдокритических параметров нефтяных фракций месторождения Сангачал-дениз. Рассчитаны псевдоприведенные параметры нефтяных фракций.

Определены концентрационные-термобарические и временные зависимости СКФ CO_2 экстракции (табл. 2) углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_5$ из бензина (АГПЗ). В этом разделе представлены также результаты использования модифицированного способа СКФ CO_2 очистки земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Таблица 2.

Зависимость СКФ CO_2 экстракции углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ от времени пребывания смеси в реакторе.

время, мин	Концентрация, масс.%				
	Этан	Пропан	n-бутан	Изобутан	УВ C_5
20	-	7.6	8.4	3.8	16.24
30	0.18	3.2	4.6	2.7	16.13
40	0.18	1.6	4.1	1.8	16.43
50	-	-	-	-	16.25
60	-	-	2.1	1.7	16.30
70	-	1.1	1.1	1.2	16.13
80	-	21.8	1.5	1.7	16.18

$P_c = 7.1$ МПа; $T_c = 304$ К. Состав исходной смеси: 0.1 мас. доля экстрагента + 1 мас. доля нефтепродукта-бензина.

Представлены также результаты использования модифицированного способа СКФ CO_2 очистки земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами с применением разработанной очистительной установки.

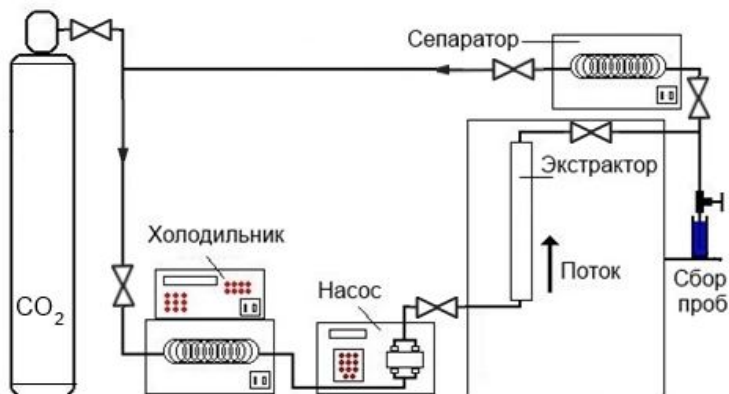


Рис. 7. Схема извлечения нефтепродуктов из нефтеносных почв с использованием СКФ CO₂.

На основе результатов применения СКФ CO₂ очистительной установки получены временные зависимости степени СКФ CO₂ экстракции нефти из нефтесодержащих почв путем контроля степени загрязненности почвы нефтью и нефтепродуктами (рис. 8).

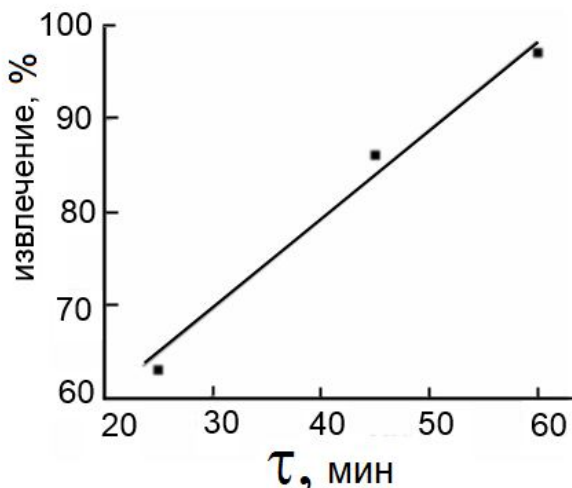


Рис. 8. Зависимость степени извлечения нефти и нефтепродуктов из нефтесодержащих почв месторождения Бинагади от продолжительности экстракции СКФ CO₂, при $T = 250$ К и $P = 7.4$ МПа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключение перечислим результаты и выводы, полученные в данной работе по исследованию влияния суб- и сверхкритических флюидов (СКФ) диоксида углерода (CO_2), этана (C_2H_6) и пропана (C_3H_8) на свойства тяжелой нефти (фракции). Растворимости и диффузии диоксида углерода и этана, а также пропана в тяжелой нефти и ее фракциях были измерены при давлениях от 200 до 2000 и 200 до 600 кПа, соответственно в температурном диапазоне 288–303 К.

Разработаны научно-технические условия влияния СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) на свойства тяжелой нефти в широком термобарическом диапазоне, что позволило решить научную и практическую проблему, имеющую важное народнохозяйственное значение.

1. Экспериментально исследованы физико-химические свойства, групповой и химический состав тяжелых нефтей. Для изучения систем СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть определен фракционный состав сырой тяжелой нефти: количества насыщенных и ароматических углеводородов (УВ), смол, асфальтенов и мальтенов (высококипящие компоненты нефтяных остатков) с использованием метода газожидкостной хроматографии. Между CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) и насыщенными УВ химическое взаимодействие не обнаружено.

2. Определены закономерности влияния параметров состояния на процессы растворимости и диффузии СКФ компонентов легких газов в тяжелой нефти (фракции) различного углеводородного состава. Построены зависимости растворимости СКФ диоксида углерода в тяжелой нефти (фракции) от параметров состояния; при постоянной температуре растворимость увеличивается с ростом давления, а с увеличением температуры она уменьшается. В образцах тяжелой нефти и ее фракциях СКФ CO_2 имеет более низкую растворимость по сравнению с СКФ C_2H_6 (C_3H_8), при постоянной температуре.

Концентрация асфальтенов в тяжелой нефти значительно влияет на растворимость СКФ этана (пропана) в тяжелой нефти при том же равновесном давлении по сравнению с СКФ

диоксидом углерода. Определены зависимости концентрации СКФ компонентов и константы равновесия в тяжелой нефти от давления.

3. Проведена успешная аппроксимация согласованности расчетных и опытных данных равновесия в системах СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) – тяжелая нефть с применением уравнения состояния Пенга–Робинсона. В качестве параметра настройки для проведения корреляций в системах были использованы бинарные параметры взаимодействия компонентов. Для этих систем среднее отклонение значений параметров состояния между коррелируемыми и опытными данными в тяжелой нефти, мальтеновых, насыщенных, ароматических и смолистых фракциях составляет, соответственно: 2.76– 5.78 (для диоксида углерода), 4.85–9.48 (для этана) и 4.42– 6.29 % (для пропана).

Для СКФ CO_2 (C_2H_6 , C_3H_8) в тяжелой нефти и ее фракциях рассчитаны константы закона Генри. На основе эмпирических корреляций для природных углеводородов были вычислены критические и псевдокритические параметры различных фракций нефти.

4. Определены количества адсорбированных СКФ компонентов в асфальтенах при изотермических условиях и установлено, что концентрация асфальтенов в тяжелой нефти существенно влияет на растворимости СКФ C_2H_6 (C_3H_8) в тяжелой нефти при том же равновесном давлении по сравнению с СКФ CO_2 . Установлено, что изотермы адсорбции Фрейндлиха линейно аппроксимируют опытные адсорбированные концентрации СКФ CO_2 (C_2H_6) в асфальтенах. Среднее отклонение между расчетными и опытными данными составляло 3.22% для диоксида углерода и 4.87% для этана.

В этих нефтяных системах установлены зависимости концентрации СКФ компонентов и константы равновесия от давления при изотермических условиях. Рассчитаны постоянные закона Генри для СКФ компонентов в тяжелой нефти и ее фракциях.

5. Установлена зависимость коэффициента диффузии СКФ компонентов в тяжелой нефти и ее фракциях от температуры при постоянных давлениях. В ряду СКФ CO_2

(C₂H₆, C₃H₈) компонентов СКФ CO₂ имеет относительно низкий коэффициент диффузии в тяжелой нефти. При постоянном давлении с ростом температуры коэффициент диффузии СКФ CO₂ (C₂H₆, C₃H₈) в тяжелой нефти и ее фракциях увеличивается. В изученных системах коэффициент диффузии СКФ компонентов увеличивается с давлением и уменьшается с повышением концентрации асфальтенов.

6. Модифицирована технологическая схема изучения PVT данных для системы СКФ CO₂ – тяжелая нефть. Данные растворимости и диффузии компонентов СКФ CO₂, (C₂H₆, C₃H₈) в тяжелых нефтях и их фракциях могут быть рекомендованы как основа для контроля и управления механико-технологическими процессами экстракции в нефтяных системах.

7. Получены данные по физико-химическим свойствам систем СКФ CO₂ (C₂H₆, C₃H₈) – тяжелая нефть (фракции), которые позволяют определить начала осаждения асфальтенов. Физико-химические данные систем важны для определения параметров состояния и концентрации компонентов, а также установления корреляций между составом и свойствами компонентов в нефти.

Модифицирован способ СКФ CO₂ очистки почв, загрязненных нефтью и нефтесодержащими продуктами с высокой степенью очистки (95–97%), который позволяет эффективно провести деструкцию нефтепродуктов в почве даже при высокой степени ее загрязнения. Способ апробирован на территориях действующих нефтяных месторождений Апшерона (Бинагади, Рамана, Балаханы, Пираллахи).

Основные результаты и содержание диссертации изложены в следующих печатных работах:

1. Алиев Э.Н. К очистке нефтезагрязненных земель критическим углекислым газом // Elmi-təcrübi konfransın məruzələri. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. “Xəzərneftqazyataq-2004”. Bakı. 2004. II cild. S. 84–90.

2. Рамазанова Э.Э., Алиев Р.Т., Рзаев Т.Б., Алиев Э.Н. Метод определения степени очистки нефтезагрязненной почвы // Elmi

əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2004. Cild V. S. 403–407.

3. Ramazanova E.E., Əliyev E.N. Karbon qazının böhran parametrlərinə yaxın qərarlaşmamış halda faza dəyişməsinin təcrübi tədqiqi // Elmi əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2006. Cild VII. S. 425–430.

4. Sultanov R.Ə., Əliyev E.N. Neft məhsulları ilə çirklənmiş torpaqların karbon qazı (CO_2) ilə təmizlənməsi // Elmi əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2006. Cild VII. S. 425–430.

5. Рамазанова Э.Э., Шабанов А.Л., Меликов Г.Х., Алиев Э.Н. Использование сверхкритических технологий для очистки нефтезагрязненных земель и повышения нефтеотдачи пластов – развитие идей академика А.Х. Мирзаджанзаде // Мəqalələr toplusu. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. “Xəzərneftqazyataq - 2008”. Elmi-təcrübi konfrans. Bakı. 2008. S. 79–83.

6. Рамазанова Э.Э., Шабанов А.Л., Асадов М.М., Алиева С.А., Алиев Э.Н. О выборе составов ингибиторов и параметров состояния влияющие на образование гидратов // Мəqalələr toplusu. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. “Xəzərneftqazyataq - 2012”. Elmi-təcrübi konfrans. Bakı. 2012. S. 17–19.

7. Рамазанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н., Шабанов А.Л., Алиева С.А. Изучение параметров состояния, влияющих на образование гидратов газов (CH_4 , CO_2) // Elmi əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2012. Cild. XIII. S. 213–220.

8. Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N. *P-V-T* dependences in the fluid of the carbon dioxide and calculation of oil components properties // Fizika. 2013. V. 19. № 2. P.40–42.

9. Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliyev E.N., Shabanov A.L. Extraction and equilibrium properties of system including supercritical fluids of CO_2 and oil components // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT–2013). Abstracts. The Moscow State University of Fine Chemical

Technologies named after M.V. Lomonosov (MITHT). Moscow. 24–28 June. 2013. P. 403

10. Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliiev E.N. On solubility of components in fluid-heavy oil system // IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Dedicated to the centennial of discovery of micelles. IC-CCPCM 2013. 30 June–05 July. Book of Abstracts. Moscow. MSU. Russia. 2013. P. 469.

11. Асадов М.М., Алиев Э.Н. О критических явлениях растворения твердых компонентов нефти во флюиде // Материалы научной конференции посвящ. 105-ю акад. М.Ф. Нагиева. ИХП НАНА. 2013.

12. Асадов М.М., Рамазанова Э.Э., Алиев Э.Н. Свойства систем, включающих природные газы и диоксид углерода с учетом метастабильного состояния // Азерб. нефтяное хозяйство. 2013. № 8. с. 56-61.

13. Рамазанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н. Выбор параметров состояния диоксида углерода для флюидной экстракции нефтяных компонентов // Энциклопедия инженера-химика». Москва. ООО «Науки и технологии». 2013. № 11. с. 21-28.

14. Рамазанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н. Растворимость и экстракция компонентов в системе, включающей флюид диоксида углерода и тяжелую нефть // Нефтепромысловое дело. Москва. ОАО «ВНИИОЭНГ». 2013. № 8. С. 55–60.

15. Bağırov M.K., Nəsirov Ş.N., Həmzəyeva N.X., Əliyev E.N. Çıxılaraq neft-mədən torpaq sahələrinin təmizlənməsi texnologiyası // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı 2013. № 9. S. 68–71.

16. Рамазанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н. Диффузия компонентов в системе СКФ легкие газы – нефть // Elmi əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2013. Cild. XIV. s. 120–125.

17. Bağırov M.K., Nəsirov Ş.N., Həmzəyeva N.X., Əliyev E.N. Çıxılaraq neft-mədən torpaq sahələrinin təmizlənməsi texnoloji əsasları // Elmi əsərlər. ARTN. ADNA. “Neftin, Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya” Elmi Tədqiqat İnstitutu. Bakı. 2013. Cild. XIV. s. 178–183.

Əliyev Elşən Nəcəfəli oğlu

Texnoloji proseslərin səmərəliliyini artırmaq məqsədi ilə neftlərin termodinamiki xassələrinə sub və superkritik qazların təsirinin

tədqiqi

Xülasə

Abşeron (Azərbaycan) ağır neftləri (və onların fraksiyaları) seçilmiş və tədqiq edilmişdir. Həlləddici kimi SKF karbon dioksid (CO_2), etan (C_2H_6) və propan (C_3H_8) istifadə edilmişdir.. Tədqiqatların nəticələri bu işdə verilmişdir. SKF həlləddicilərin PVT məlumatları, SKF həlləddici–ağır neft sistemlərin komponentlərin ağır neftlərdə (və onların fraksiyalarında) həllolmaları və kütlə köçürmələri geniş thermobarik (288-303 K və 200-2000 kPa) intervalda tədqiq edilmişdir. Ağır neftlərin fraksiya tərkibi təcrübi müəyyən edilmişdir: doymuş və aromatik karbohidrogenlərin, qatranların, asfaltenlərin və maltənlərin (neft qalıqlarının küksək temperaturda qaynayan komponentlərinin qalığı) miqdarı təyin edilmişdir. Ağır neftdə və onun fraksiyalarında SKF CO_2 -nin həllolması sabit temperaturda təzyiqin artması ilə artır. SKF C_2H_6 və SKF C_3H_8 ilə müqayisədə SKF CO_2 sabit temperaturda ağır neftlərdə aşağı həllolma qabiliyyəti nümayiş etdirir. SKF C_2H_6 və SKF C_3H_8 ağır neftdə həllolması əhəmiyyətli dərəcədə asfaltenlərin qatılığından asılıdır. SKF həlləddicilərin eksperimental həllolma məlumatları Peng-Robinson hal tənliyi vasitəsi ilə uğurla korrelyasiya edilmişdir. Asfaltenlərdə SKF CO_2 və SKF C_2H_6 təcrübəli adsorbsiya miqdarları Freindlix adsorbsiya izotermindən istifadə etməklə uğurla korrelyasiya edilmişdir. SKF CO_2 , SKF C_2H_6 və SKF C_3H_8 ağır neftdə və onun fraksiyalarında diffuziya əmsalının temperatur asılılığı sabit təzyiqdə təcrübi yolla müəyyən edilmişdi. Ağır neftdə və onun fraksiyalarında SKF CO_2 , SKF C_2H_6 və SKF C_3H_8 , təzyiqin sabit qiymətlərində, temperatur artdıqca diffuziya əmsalı artır. Ağır neftdə SKF CO_2 , SKF C_2H_6 və SKF C_3H_8 iştirakı ilə maddə köçürülməsi zamanı diffuziya əmsalı təzyiqin artması ilə artır, lakin asfaltenlərin qatılığının artması ilə azalır Neft məhsullarının SKF CO_2 həlləddicisi ilə ekstraksiyası aparılmış və neftlə çirklənmiş torpaqların təmizlənməsinin effektiv texnoloji üsulu inkişaf etdirilmişdir. Torpaqların təmizlənməsi üsulu Abşeron (Binəqədi, Ramanı, Balaxanı, Pirallahı) neft yataqları ərazisində uğurla test edilmişdir.

Aliev Elshan Nacafali oglu

Effect of sub- and supercritical gases on the thermodynamic properties of oils in the order to improve efficiency of technological processes.

Abstract

Heavy oil (and fractions) of Absheron (Azerbaijan) are studied. Carbon dioxide (CO_2), ethane (C_2H_6) and propane (C_3H_8) are used as the SCF solvent. The results are reported in present work. Heavy oil and its fractions processed using SCF solvents in the laboratory and studied the influence of solvents on the properties of heavy oil (and fractions). PVT data of SCF solvents, solubility and diffusion of components in heavy oil (and fractions) have been studied in a wide thermobaric range (288-303 K and 200-2000 kPa). Experimentally determined fractional composition of heavy oil: amount of saturated and aromatic hydrocarbons, resins, asphaltenes and maltenes (boiling components of oil residues). SCF CO_2 solubility in heavy oil and its fractions increases with increasing pressure at constant temperature. SCF CO_2 solubility decreases with increasing temperature of the system. SCF CO_2 at constant temperature exhibits low solubility in heavy oil as compared to SCF C_2H_6 and SCF C_3H_8 . Solubility of SCF C_2H_6 and SCF C_3H_8 in heavy oil depends on the asphaltene concentration. Experimental data of the SCF solvent solubility successfully correlated with the Peng and Robinson equation of state. Experimentally adsorbed amounts of SCF CO_2 and SCF C_2H_6 in asphaltenes are successfully correlated with the Freundlich adsorption isotherm. Dependence of the diffusion coefficient of SCF CO_2 , SCF C_2H_6 and SCF C_3H_8 in heavy oil and its fractions on temperature at constant pressure is empirically determined. The diffusion coefficient of SCF CO_2 , SCF C_2H_6 and SCF C_3H_8 in heavy oil and its fractions increases with increasing temperature at constant pressure. The diffusion coefficient of SCF CO_2 , SCF C_2H_6 and SCF C_3H_8 in heavy oil increases with pressure, but decreases with increasing asphaltene concentration. Method of soil remediation has been successfully tested on the territories of existing oil fields of Absheron (Binagedi, Ramany, Balakhany, and Pirallahi).

Yığılmaya verilib 08.04.2014. Çapa imzalanıb 08.04.2014.
Sifariş № 60 Kağız formatı 60×84 1/16 Tiraj 100 nüsxə.

ADNA-nın nəşriyyatı, Bakı, AZ 1010 Azadlıq pr. 34

**AZƏRBAYCAN DÖVLƏT NEFT AKADEMİYASI
“NEFTİN, QAZIN GEOTEXNOLOJİ PROBLEMLƏRİ VƏ
KİMYA” ELMİ TƏDQIQAT İNSTİTUTU**

Əlyazma hüququnda

ƏLİYEV ELŞƏN NƏCƏFƏLİ OĞLU

**TEXNOLOJİ PROSESLƏRİN SƏMƏRƏLİYİNİ ARTIRMAQ
MƏQSƏDİ İLƏ NEFTLƏRİN TERMODİNAMİKİ
XASSƏLƏRİNƏ SUB- VƏ SUPERKRİTİK QAZLARIN
TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas 2003.01 – Maye, qaz və plazma mexanikası

texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı 2014