

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

1 (611) '2019

Head Editor

A. I. Vladimirov – Cand. Eng. Sci., prof.

Associate Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

I. P. Karlin – Dr. Chem. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

V. A. Ryabov – Director General of the Oil Refiners and Petrochemists Association

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Publisher – ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

**С. О. Бороздин,
А. Д. Остудин**

Адрес редакции:

119991, ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65. РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина, редакция «ХТМ»

Телефон/факс: (499) 507-80-45
e-mail: httm@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Contents

KINETICS AND CATALYSIS

*A. I. Lakhova, G. R. Valieva, A. A. Valieva,
E. A. Karalin, S.M. Petrov, N. Yu. Bashkirtceva.* 3

The Research of Al-Cl-Re Catalytic System Activity
in Cracking Reactions of *n*-Hexane

O. K. Kim, L. D. Volkova, N. A. Zakarina. 8

HLaY and HCeY Catalysts of Cracking of Weighted Vacuum Gas Oil
Based on Iron-Pillared Montmorillonite

N. A. Zakarina, N. A. Kornaukhova, D. A. Zhumadullaev. 12

Isomerization of *n*-Hexane on Pt Catalysts Supported
on Natural Montmorillonite Modified with Titanium Oxide

RESEARCH

*A. Yu. Petrov, S. A. Siniatin, V. I. Vanchurin,
N. V. Nefyodova, V. P. Kulikov.* 18

Operating prospects molded oxide compositions
in the process of catalytic neutralization of toxic components
of gas emissions of industrial equipment

Cao Yi, Chen Junbin, Xu Jianping, Ren Zongxiao, 25

Yue Xiang'an, Xu Huaimin.

Microstructure and Formula Optimization
of CO₂ Flooding Composite Gel in Supercritical Carbon Dioxide

Fenggang Wen, Yushuang Zhu, Zhanli Ren. 31

CO₂ Flooding Experiment Study in Oil Reservoir

Yong Wang, Donghong Tian, Guofeng Li, Chen Zhang, Tao Chen. 36

Dynamic Analysis of a Fractured Vertical Well
in Triple Media Carbonate Reservoir

METHODS OF ANALYSIS

A. V. Kulik, A. F. Maksimenko. 41

Device for Non-intrusive Density Profile Measurement

ECOLOGY

E. A. Mazlova, N. V. Malina, V. G. Semenychev. 43

Toxicity of the Drilling Wastes to Planktonic
and Benthic Organisms of the Black Sea

Song Jiang, Ruochi Hu, Jingzhou Wu. 52

Research on Oil and Gas Ecological Compensation Mechanism

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF OIL AND GAS

Jing Zeng, Deli Gao, Yanbin Wang, Jun Fang. 57

An Evaluation Method for Sealing Failure Extent of Cement Sheath
under Sustained Casing Pressure at Well Head

Li Jun, Zhang Hui, Sun Tengfei, Song Zhanwei, Gao Deli. 65

A Novel Horizontal Well Trajectory Optimization Design Method
Based on Particle Swarm Optimization and Analytic Hierarchy Process

A. И. Лахова¹, Г. Р. Валиева¹, А. А. Валиева¹, Э. А. Карапин¹, С. М. Петров^{1,2}, Н. Ю. Башкирцева¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,

²Казанский Федеральный (Приволжский) Университет

lfp59@mail.ru

Исследование активности катализитической системы Al-Cl-Re

в реакциях крекинга н-гексана

Исследованы конечные продукты крекинга н-гексана в реакторе вытеснения с неподвижным слоем катализатора $(Pt + Re + In + Ti)/\gamma-Al_2O_3$ с удельной поверхностью 193 м²/г. Катализитическая система представляет собой кристаллическую структуру, образованную гамма-оксидом алюминия с параметрами решетки 8 Å и средним размером кристаллитов 4,8 нм. Установлено, что повышение температуры с 400 до 450 °C приводит к симбатному увеличению степени превращения н-гексана в два раза с повышением селективности по метилзамещённому бензолу на 33,2%. Рост температуры процесса не оказывает влияния на количество углистых продуктов реакции, однако существенно увеличивает выход газообразных продуктов. Содержание изобутана в газах каталитического крекинга н-гексана превышает 30% об. Элементный и фазовый состав катализитической системы в ходе эксперимента не изменился.

Ключевые слова: катализитическая система, н-гексан, крекинг, ароматизация, дегидрирование, катализическая установка, хромато-масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ.

A. I. Lakhova¹, G. R. Valieva¹, A. A. Valieva¹, E. A. Karalin¹, S.M. Petrov^{1,2}, N. Yu. Bashkirtceva¹

¹Kazan National Research Technological University

²Kazan Federal University

The Research of Al-Cl-Re Catalytic System Activity in Cracking Reactions of n-Hexane

The end product of n-hexane cracking in a displacement fixed-bed catalytic reactor $(Pt + Re + In + Ti)/\gamma-Al_2O_3$ with a specific surface area of 193 m²/g were investigated. The catalytic system is a crystalline structure, which are formed by gamma-alumina with lattice parameters of 8 Å and an average crystallite size of 4.8 nm. It is established that increasing the temperature from 400 to 450°C leads to a symbate increase in the degree of conversion of n-hexane by 2 times with an increase in the selectivity to methyl-substituted benzene by 33.2%. An increase in the process temperature does not affect the amount of carbonaceous reaction products, but it increases significantly the yield of gaseous products. The content of isobutane in the gases of n-hexane catalytic cracking exceeds 30% vol. The elemental and phase composition of the catalytic system during the experiment did not change.

Key words: catalytic system, n-hexane, cracking, aromatization, dehydrogenation, catalytic unit, chromatography-mass spectrometry, X-ray fluorescence analysis.

О. К. Ким, Л. Д. Волкова, Н. А. Закарина

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского

kimolya82@mail.ru

НLaY- и НСeY-содержащие катализаторы крекинга утяжеленного вакуумного газойля на основе пилларированного железом монтмориллонита

Показаны особенности крекинга утяжеленного вакуумного газойля на HCeY и HLaY цеолит-содержащих катализаторах, нанесенных на пилларированный железом монтмориллонит до и после паровой обработки. Особое внимание уделено HCeY-контакту, отличающемуся термостабильностью и дающему большие значения выхода бензина и газовой фазы по сравнению с HLaY-содержащим катализатором.

Найдены корреляции активности с числом и силой кислотных центров.

Ключевые слова: каталитический крекинг, утяжеленный вакуумный газойль, пилларированный железом монтмориллонит, цеолиты.

O. K. Kim, L. D. Volkova, N. A. Zakarina.

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty

HLaY and HCeY Catalysts of Cracking of Weighted Vacuum Gas Oil Based on Iron-Pillared Montmorillonite

The features of cracking of weighted vacuum gas oil on HCeY and HLaY zeolite-containing catalysts deposited on iron-pillared montmorillonite before and after steam processing are shown. Particular attention is paid to HCeY-contacts, differing in thermostability and giving large yields of gasoline and gas phase in comparison with the HLaY-containing catalyst. Correlation of activity with the number and strength of acid sites is found.

Key words: catalytic cracking, weighted vacuum gas oil, Fe-pillared montmorillonite, zeolites.

Н. А. Закарина, Н. А. Корнаухова, Д. А. Жумадуллаев

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского

Enelly_zakarina@rambler.ru

Изомеризация н-гексана на платиновых катализаторах, нанесенных на модифицированный оксидом титана природный монтмориллонит

Представлены данные по изомеризации н-гексана на платиновых катализаторах, нанесенных на модифицированный оксида титана и активированный Таганский монтмориллонит в Na-форме в зависимости от способа введения оксида титана в катализатор. Определены текстурные свойства полученных катализаторов, их кислотные характеристики, рентгенофазовый и элементный составы.

Проведено сравнение изомеризующих свойств платиновых катализаторов, нанесенных на пилларированный TiNaHMM, и полученных путем смешения оксида титана с NaHMM. Разработан упрощенный метод приготовления катализатора Pt/NaHMM + TiO₂, который по изомеризующей активности превосходит платину на пилларированном TiNaHMM. Показано, что максимальная конверсия н-гексана и максимальный суммарный выход изомеров C₆–C₇ наблюдаются на катализаторе Pt/NaHMM+TiO₂+HM при 400°C.

Ключевые слова: платиновые катализаторы, н-гексан, изомеризация, монтмориллонит, оксид титана, морденит.

N. A. Zakarina, N. A. Kornaukhova, D. A. Zhumadullaev.

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty

Isomerization of n-Hexane on Pt Catalysts Supported on Natural Montmorillonite Modified with Titanium Oxide

The data on the isomerization of n-hexane on Pt-catalysts supported on modified by TiO₂ and activated Tagan montmorillonite in the Na-form are presented, depending on the method of introducing titanium oxide into the

catalyst. The textural properties of the catalysts obtained, their acidic characteristics, X-ray phase and elemental compositions were determined. The isomerization properties of Pt-catalysts supported on pillared TiNaHMM and obtained by mixing TiO_2 with NaHMM were compared. A simplified method for the preparation of a Pt/NaHMM + TiO_2 catalyst has been developed, which is superior to Pt on pillared TiNaHMM in isomerizing activity. It was shown that the maximum conversion of n-hexane, equal to 57%, and the maximum total yield of $C_6 + C_7$ -isomers, equal to 51.6%, is observed on Pt/NaHMM + TiO_2 + HM at a temperature of 400°C.

Key words: Pt-catalysts, n-hexane, isomerization, montmorillonite, titanium oxide, mordenite.

A. Ю. Петров¹, С. А. Синицин², В. И. Ванчурин², Н. В. Нефёдова², В. П. Куликов²

¹Финансовый университет при Правительстве РФ,

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

sergeysinit@rambler.ru

Эксплуатационные перспективы формованных оксидных композиций в процессе каталитической нейтрализации токсичных компонентов газовых выбросов промышленного оборудования

В результате комплексного физико-химического исследования диффузионных процессов, протекающих в процессе объемного термического расширения солей органических кислот переходных металлов, были разработаны, подвергнуты пластическому формированию и испытаны перспективные оксидные катализаторы дожига токсичных компонентов отдувочных и дымовых газов, в том числе выбросов полигонов твердых бытовых отходов. Поскольку исследованные процессы могут быть с высокой достоверностью описаны известными диффузионными моделями, рассмотрена возможность математического прогнозирования структуры и состава предложенных катализаторов. Также исследованы возможности исключения химической, структурной и фазовой предыстории исходных соединений в процессе контролируемого синтеза для повышения потребительских характеристик продукта, имеющего ряд конкурентных преимуществ перед известными коммерческими катализаторами газоочистки на основе благородных и редких металлов, пригодные для загрузки в реакторы разных типов.

Преимуществом полученных формованных катализаторов являются высокая активность и селективность в сочетании с увеличенным жизненным циклом и малым гидравлическим сопротивлением в слое.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, катализатор дожига, отдувочные газы, дымовые газы, структурная модификация решетки, объемное термическое расширение, твердый раствор, диффузионные процессы и модели, сложнозамещенные оксидные композиции.

A. Yu. Petrov¹, S. A. Sinitzin², V. I. Vanchurin², N. V. Nefyodova², V. P. Kulikov²

¹Financial University under the Government of the Russian Federation,

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Operating prospects molded oxide compositions in the process of catalytic neutralization of toxic components of gas emissions of industrial equipment

Advances in volumetric thermal expansion inline with complex physico-chemical investigation allowed to introduce and rigorously test novel cheap transient oxide-based catalysts with varying shape, proved valuable against toxic

compounds of flue and exhaust gases of various origin. Because known diffusion models are well suited to describe processed being investigated, mathematical forecast has been successfully applied to design and describe catalyst structure and composition. Various measures has been tested and taken to exclude chemical, structural and phase history of the precursors during prospective controllable synthesis process in order to improve catalyst consumer properties, already overcoming known commercial solutions, based on noble and rare metals.

Key words: *transient metal oxides, afterburner catalyst, exhaust gases, flue gases, structural lattice modification, volumetric thermal expansion, solid solution, diffusion processes and models, complex oxide compositions.*

Cao Yi^{1,2,3}, Chen Junbin^{1,2}, Xu Jianping², Ren Zongxiao², Yue Xiang'an³, Xu Huaimin³

¹Post doctoral innovation base of Xi'an Petroleum University, China;

²College of Petroleum Engineering, Xi'an shiyou University, China;

³Geological resources and Geological Engineering Postdoctoral research Station
in China University of Petroleum, Beijing, China

Microstructure and Formula Optimization of CO₂ Flooding Composite Gel in Supercritical Carbon Dioxide

Injection of CO₂ into the low permeability reservoirs tend to both enhance the oil recovery effectively and reduce the CO₂ emissions. However, the reservoir heterogeneity, reservoir cracks and viscous fingering lead to CO₂ channeling occurs during the process of CO₂ flooding. Four parameters (CO₂ pressure, simulation temperature, reaction time and concentrations of reactants) were optimized through orthogonal experiment. The compound gel was synthesized by the method of blending sodium silicate solution with acrylamide system in Supercritical CO₂. The microstructure of the compound gel was researched through the environmental scanning electron microscopy (ESEM), and the results showed that, in supercritical CO₂, the inorganic gel particle equably dispersed in the organic gel network inside the structure, thus the support framework of the organic polymer chain was formed and the strength of the compound gel was finally enhanced.

Key words: *enhance oil recovery, carbon dioxide injection, composite gel, supercritical conditions.*

Fenggang Wen^{1,2}, Yushuang Zhu¹, Zhanli Ren¹

¹State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an, China,

²Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Corp. Ltd., Xi'an, China

CO₂ Flooding Experiment Study in Oil Reservoir

In this paper, according to the design of the experimental model, we simulated formation rock and fluid on the basis of the actual situation, and carried out CO₂ flooding experimental study of the YanChang reservoir Ordos basin.

By studying long core experiment simulation of the injection rate, injection intensity, soak time, open well parameters and other factors on the displacement effects, we evaluated injection speed, injection intensity, soak time, open well parameters on the influence of formation oil recovery during the process of huff-puff, and discussed the the applicability and the possibility of CO₂ flooding in the YanChang reservoir Ordos basin, which has strong guidance value of implementing CO₂ flooding in the oilfield.

Key words: *CO₂ flooding, YanChang oil reservoir, the Ordos basin, oil recovery, greenhouse gas.*

Yong Wang^{1,2}, Donghong Tian¹, Guofeng Li², Chen Zhang¹, Tao Chen¹

¹School of Sciences, Southwest Petroleum University, Chengdu, China;

²State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation,
Southwest Petroleum University, Chengdu, China

Dynamic Analysis of a Fractured Vertical Well in Triple Media Carbonate Reservoir

A mathematical model for a fractured vertical well in triple media carbonate reservoir by conceptualizing vugs as spherical shapes is presented in this article. A semi-analytical solution is obtained in the Laplace domain by using source function theory, Laplace transformation, and superposition principle. Analysis of transient pressure responses indicates that several characteristic flow periods of fractured vertical wells in triple media carbonate reservoir can be identified. Parametric analysis shows that fracture length can significantly influence the transient pressure responses of fractured vertical wells in triple media carbonate reservoir. The model presented in this article can be applied to obtain important parameters pertinent to reservoir or fracture by type curve matching, and it can also provide useful information for optimizing fracture parameters..

Key words: acid fracture, fractured vertical well, transient pressure analysis, triple media carbonate reservoir.

A. В. Кулик, А. Ф. Максименко

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

alex.kulik@gmail.com

Прибор для неконтактного измерения профиля плотности

Представлен прибор для неконтактного измерения профиля плотности в нефтеперерабатывающей, химической и горной промышленности. Прибор состоит из источника γ -излучения, защиты и пропорционального счетчика с ксеноновым наполнением и считыванием с разделением заряда.

Прибор может измерять распределение плотности вещества за стальной стенкой толщиной до 50 мм в диапазоне высот 1–1,5 м в зависимости от конкретной задачи. Описан принцип работы и результаты моделирования при помощи GEANT.

Ключевые слова: профиль плотности, многофазный процесс, неконтактный метод, γ -излучение.

A. V. Kulik, A. F. Maksimenko.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Device for Non-intrusive Density Profile Measurement

A non-intrusive gauge for density profile measurement in crude oil processing, chemical/petrochemical industry and mining is proposed. The device features a source of γ -radiation, shielding and a Xenon-filled proportional counter with charge division readout. The gauge is capable of measuring the process density distribution behind a steel wall up to 50 mm thick with elevation span of 1–1.5 meters, depending on application. Operation principle and results of GEANT simulation are presented.

Key words: density profile, multiphase process, non-intrusive method, γ -radiation.

E. A. Mazlova¹, N. V. Malina², V. G. Semenychev³

¹РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

²Центр стратегического планирования Минздрава России,

³РН-Эксплорейшн, г. Москва,

mazlovaea@gmail.com

Изучение влияния отходов бурения на planktonные и бентосные организмы Черного моря

Целью исследования являлась оценка воздействия моделированных буровых отходов на planktonные и бентосные организмы Туапсинского прогиба Черного моря. Проведен расчет распространения шельфа мутности при бурении с использованием программного обеспечения VOSTOK для буровых растворов на водно-нефтяной основе (БРНВО) и водной основе (БРВО). Максимальный уровень воздействия на численность *Phaedactylum tricornutum* был достигнут после 96 ч инкубации при концентрации буровых отходов 20 мг/л. Острый летальный эффект на *Daphnia magna* был обнаружен только при высокой концентрации суспензии буровых отходов (выше 1 г/л) в морской воде. В реальных условиях такая концентрация может быть достигнута только в непосредственной близости к пункту сброса отходов. Были установлены отсроченные эффекты, а именно снижение фертильности, задержка созревания и роста, что является результатом краткосрочного воздействия в зоне повышенной мутности. Моллюски проявили устойчивость к воздействию буровых отходов, но было установлено заметное ухудшение их физиологического состояния.

Ключевые слова: буровые шламы, plankton, бентос, токсичность, Черное море, биомониторинг, бурение.

E. A. Mazlova, N. V. Malina, V. G. Semenychev.

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas,

²Centre for Strategic Planning, Russian Ministry of Health,

³RN-Exploration, Moscow

Toxicity of the Drilling Wastes to Planktonic and Benthic Organisms of the Black Sea

*Aim of this study was evaluation of the modelled drilling wastes impact on planktonic and benthic organisms of the «Tuapse through» region in the Black Sea. The particles distributions of both oil-based (OBM) and water-based drilling muds (WBM) were calculated using VOSTOK software. The highest level of *Phaedactylum tricornutum* number influence was achieved after 96 hours of incubation in concentration of 20 mg/l of OBM and drilling cuttings suspension. The acute lethal effect on *Daphnia magna* was detected only at high concentration of drilling wastes suspension (above 1 g/l) in the seawater, which can only be shortly reached in discharge point. However, the postponed effects namely reduced fertility, delay in maturation and growth are the results of short-term impact in the turbidity zone. The persistence of mollusks to the drilling waste impact was stated with the noticeable deterioration in their physiological state as decrease of filtration activity.*

Key words: *cuttings, drilling mud, plankton, benthos, toxicity, the Black Sea, biomonitoring, drilling.*

Song Jiang¹, Ruochi Hu², Jingzhou Wu³

¹School of Management, Xi'an University of Architecture and Technology, China,

²Institute for International Economy, University of International Business and Economics, Beijing, China,

³Institute of China Finance Science, Beijing, China,

huruochi @sina.com

Research on Oil and Gas Ecological Compensation Mechanism

This paper proposes the concept of establishing an oil and gas ecological compensation mechanism by destroying the environment of oil and natural gas. At the same time, it puts forward reasonable suggestions for the problems existing in the ecological compensation mechanism, and finally clarifies the importance of establishing an oil and gas ecological compensation mechanism. The establishment of compensation mechanism is one of the important ways to alleviate the contradiction between oil and gas development and ecological environment.

Key words: oil and gas, ecological compensation; ecological environment.

Jing Zeng, Deli Gao, Yanbin Wang, Jun Fang

MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing, China

zeng_jing91@163.com

An Evaluation Method for Sealing Failure Extent of Cement Sheath

under Sustained Casing Pressure at Well Head

The cement sheath damage during completion, simulation and production is the common issue existed widely in oil & gas field development, which resulting in sealing failure and bringing a serious threat on operational safety and environmental protection. Quantitative evaluation method on the sealing failure extent of cement sheath is proposed based on the prediction model of sustained casing pressure. The composite permeability is used to characterize the sealing failure extent, the relationship between the composite permeability and the stable time of casing pressure is obtained due to the calculated results of sustained casing pressure. The composite permeability can be determined by submitting the field data into the built function. In addition, prediction models of sustained casing pressure under annular volume invariance and expansion are compared as well as analyzed. Result shows that the fit curves of stable time and the composite permeability belong to an inverse proportional function. The composite permeability of the cement sheath in case well with annular volume invariance is 1.90% greater than that with annular volume expansion. With the stable time increased, the composite permeability is decreased, the sealing failure extent of cement is relieved. This research has a practical reference for quantification on sealing failure extent of cement sheath and prediction research on sustained casing pressure.

Key words: sustained casing pressure, damaged cement sheath, evaluation, sealing failure.

Li Jun¹, Zhang Hui¹, Sun Tengfei^{1,2}, Song Zhanwei¹, Gao Deli¹

¹China University of Petroleum, Beijing, China,

²CNOOC research institute, Beijing, China

suntengfei7@sina.com

A Novel Horizontal Well Trajectory Optimization Design Method

Based on Particle Swarm Optimization and Analytic Hierarchy Process

The design of well trajectory is of great significance to the horizontal well drilling engineering, and is a leading parameter to secure the success of the drilling operation. In this paper, a new horizontal trajectory optimization design method is proposed based on PSO (Particle Swarm Optimization) and AHP (Analytic Hierarchy Process). Firstly, four multi-objective optimization design functions are established according to optimization objectives: shortest length of well trajectory, highest accuracy of target hitting, lowest cost of drilling and minimum string friction. Secondly, key parameters of horizontal well trajectory, such as KOP (kickoff point), BUR (build up rate) and hold angle, are solved using the PSO optimization method by Matlab. Finally, multi-attribute decision making method AHP is used to rank the optimal PSO solutions according to the designer's experience and the engineering demand. The novel method proposed in the paper not only solved the decision making dilemma brought by optimization algorithm limitations, but also mathematized the empirical judgments of the experienced analyzers to avoid the subjective decision making. Using the new method, a case of China Yanchang Oilfield Yanyeping X Well is properly. As the case shows, the new method purposed in this paper is a valid and reliable fast approach for horizontal well trajectory optimization.

Key words: horizontal well, well trajectory, optimization design, particle swarm optimization, analytic hierarchy process, oil and gas drilling.